

00577



**UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA.

**“Electro-reducción de Anilino-perezonas. Efecto de los
Sustituyentes y Evidencia de Reacciones de
Autoprotónación y su Control por la Modificación del
Nivel de Acidez del Medio”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS.
(QUÍMICA ANALÍTICA)**

P R E S E N T A :

I.Q. JOSÉ ANTONIO BAUTISTA MARTÍNEZ

México D.F.,

286750
2000.



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. Alain Queré Thorent.
Vocal: Dr. Ignacio González Martínez.
Secretario: Dr. Juan Genescá Llongueras.
1er. Suplente: Dra. María Antonia Dosal Gómez.
2do. Suplente: Dra. Josefina de Gyves Marciniak

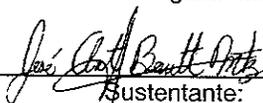
Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Fisicoquímica y Química Teórica, Instituto de Química, UNAM.



Asesora:

Dra. Martha Aguilar Martínez.



Sustentante:

I.Q. José Antonio Bautista Martínez.

Un agradecimiento muy especial a los viejos ya que sin su apoyo y enseñanzas no podría haber logrado mis metas en la vida.

Roque Bautista Andrés. (MAÑO)

Cristina Virgen Martínez Orózco. (LAJO)

LOS QUERO MUCHO.

También agradezco a mis insoportables hermanos, Cristina y Jorge, por quererme a pesar de todos mis defectos. A la familia Martínez González, aunque he descuidado mi convivencia con ustedes siempre están presentes en mi corazón. Roxana, recuerda que nadie más es responsable de las decisiones que tomamos en nuestra vida más que nosotros mismos, decide con paciencia y cordura, tú eres la dueña de tu destino.

También un reconocimiento a mis tíos Geno y Olegario, mis primos Alfredo, Celia, Carlota, Teo, Claudio y sus respectivas familias. A mi tía Enimia y a Rita, nunca las olvido.

Agradezco a la comunidad TRUCHA por su valiosa amistad, Marco Antonio, Raquel, Perfecto, David, Ana, Dulce (truchita), Javier, Jorge, Magali, Ricardo, Paz, Maximino, Leticia y todos aquellos que me honran con su amistad.

Un agradecimiento especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero a este proyecto de investigación, por medio del Proyecto 28016 E y por la beca para estudios de posgrado registro 129970.

Un especial reconocimiento al Instituto de Química, UNAM y a su Director Dr. Manuel Salmón, por el apoyo y facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Ignacio González por su amistad, consejos y enseñanzas.

“Hay personas que nunca encuentran el camino de su vida, hay otras que no son capaces de elegir ese camino cuando lo encuentran, otras más, lo encuentran y lo recorren con valor. Pero hay otras, muy pocas, que se convierten en un camino a seguir.”

Un reconocimiento muy especial a la Dra. Luz Elena Vera, por su labor como coordinadora de la orientación en Química Analítica, siempre esforzándose al máximo, aún en los momentos más difíciles, espero que siempre contemos con su apoyo.

Un especial agradecimiento a todos los miembros de H. Jurado, por las valiosas observaciones y la cuidadosa revisión que realizaron de este trabajo.

A la Dra. Martha Aguilar, le agradezco ser una gran persona, siempre dispuesta a ayudarnos y apoyarnos, agradezco todas y cada una de sus enseñanzas y espero poder responder a sus expectativas y que se sienta orgullosa de mí.

A Norma Angélica Macías, por ser una gran amiga, espero que logres todo aquello que te propongas en la vida, ya que eres un ejemplo a seguir.

También dedico este trabajo a mis compadres Alexis y José Luis, así como a mi ahijado Luis Fabián.

Blanca Estela:

No hay forma de agradecerte todo el amor y cariño que compartimos, no tengo nada más que pedirte que compartas tu vida conmigo, porque no encuentro otra forma de vivir que no sea a tu lado.

JQM

José Antonio Bautista Martínez.

Dedica este trabajo a la memoria de:

Domitila García.

Papache.

Virginia Andrés.

Doroteo Bautista.

Miguel Bautista Cruz.

“Las personas solamente mueren cuando nos olvidamos de ellas”.

Contenido

<i>Indice de figuras.</i>	v
<i>Indice de tablas.</i>	viii
<i>Tabla de abreviaturas y símbolos.</i>	ix
<i>Tabla de compuestos estudiados.</i>	xí
<i>Resumen</i>	xii
<i>Introducción.</i>	xv
1. Antecedentes.	1
1.1. <i>Química en medios no acuosos.</i>	1
1.1.1. <i>Clasificación de los disolventes.</i>	1
1.1.2. <i>Concepto ácido-base de Brönste-Lowry.</i>	4
1.1.3. <i>Escalas de acidez.</i>	5
1.1.4. <i>Homo- y Heteroconjugación.</i>	8
1.1.5. <i>química ácido-base en acetonitrilo.</i>	11
1.2. <i>Electroquímica de quinonas.</i>	15
1.2.1. <i>Generalidades.</i>	15
1.2.2. <i>Electroquímica de quinonas.</i>	16
1.2.2.1. <i>Efecto de los donadores de protones.</i>	19
1.2.2.2. <i>Protonación de Q⁻ y Q²⁻.</i>	20
1.2.2.3. <i>Protonación vía puentes de hidrógeno.</i>	24
2. Desarrollo experimental.	27
2.1. <i>Instrumentación.</i>	27
2.2. <i>Reactivos</i>	28

2.2.1. Purificación del acetonitrilo.	29
2.2.2. Preparación del fenolato de tetrametilamonio	29
2.3. Medio de nivel de acidez amortiguado.	30
2.3.1. Preparación del medio electrolítico. Medio aprótico.	30
2.3.2. Preparación de la disolución de control de nivel de acidez de NaBz.	31
2.3.3. Preparación de la disolución amortiguadora de HBz/NaBz.	31
2.3.4. Preparación de la disolución amortiguadora fenol/fenolato.	31
2.4. Preparación de las disoluciones problema.	32
2.5. Voltamperometría cíclica.	32
3. Resultados y discusión.	35
3.1. Resultados preliminares y justificación de la metodología utilizada.	37
3.2. Comportamiento electroquímico de las anilinoperezonas metiladas.	41
3.2.1. Electroquímica de las APZms en medio aprótico.	41
3.2.2. Electroquímica de APZms en medio saturado con NaBz ($pCH_3CNH^+ = 20$).	48
3.2.3. Electroquímica de APZms en medio de HBz/NaBz ($pCH_3CNH^+ = 18,2$).	50
3.2.4. Efecto de los sustituyentes en la reducción electroquímica de APZms.	54
3.3. Comportamiento electroquímico de anilinoperezonas.	61
3.3.1. Electroquímica de APZs en medio aprótico.	61
3.3.2. Electroquímica de APZs en medio saturado con NaBz ($pCH_3CNH^+ = 20$)	71
3.3.3. Electroquímica de APZs en medio de HBz/NaBz ($pCH_3CNH^+ = 18,2$).	72
3.3.4. Efecto de los sustituyentes en la reducción electroquímica de APZs.	74

3.3.5. Comparación entre el comportamiento electroquímico de APZs y de APZms.	82
3.3.6. Comparación del comportamiento electroquímico de APZs y APZms en medio ácido ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+ = 18,2$).	88
3.3.7. Comparación del comportamiento electroquímico de APZs y APZms en medio saturado con NaBz ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+ \approx 20$).	88
3.4. Electroquímica de anilino-perezonas en medio básico. Utilización del fenolato de tetrametilamonio ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+ \approx 26,7$).	89
3.4.1. Electroquímica de APZs en presencia de fenolato de tetrametilamonio.	89
3.4.2. Modificación del nivel de acidez del medio de trabajo de $\varphi\text{OH}/\varphi\text{O}^-$.	94
3.4.3. Efecto de los sustituyentes en el medio de trabajo de $\varphi\text{OH}/\varphi\text{O}^-$.	105
3.5. Electroquímica de APZs en medio de ácido perclórico.	109
3.5.1. Efecto de los sustituyentes en medio de HClO_4 .	123
4. Conclusiones.	126
4.1. Conclusiones del trabajo de investigación.	126
4.2. Representación gráfica de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación.	131
4.2.1. Esquema cuadrado para las reacciones de APZs en presencia de donadores de protones internos y externos.	131
4.2.2. Esquema cuadrado para las reacciones de APZs en presencia de una base fuerte.	134
4.2.3. Esquema cuadrado para las reacciones de APZs en presencia de un ácido fuerte (HClO_4).	136
Anexo A. Voltamperometría Cíclica.	139
A.1. Generalidades.	139
A.1.1. Factores que afectan las mediciones en	141

	<i>voltamperometría.</i>		
A.1.2.	<i>Dependencia corriente-potencial en voltamperometría.</i>		142
A.2.	<i>Instrumentación en voltamperometría cíclica.</i>		147
A.3.	<i>Transferencia de masa..</i>		149
5.	<i>Referencias bibliográficas.</i>		154

Índice de figuras.

Figura 1. Esquema cuadrado de reacciones para la electrorreducción de quinonas.	17
Figura 2. Voltamperogramas cíclicos de PZ y BQ en medio aprótico.	38
Figura 3. Voltamperograma cíclicos de <i>p</i> -MeOAPZ en diversos medios electrolíticos.	40
Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de APZms en diversos medios electrolíticos.	44
Figura 5. Gráfica de corriente de pico catódico <i>vs</i> la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para <i>p</i> -MeAPZm en diversos medios.	46
Figura 6. Gráfica de función corriente <i>vs</i> logaritmo de la velocidad de barrido para <i>p</i> -MeAPZm en diversos medios.	47
Figura 7. Voltamperograma cíclico de PZm y APZm en medio aprótico.	59
Figura 8. Gráfico de potencial de pico catódico <i>vs</i> sigma de Hammett para APZms.	60
Figura 9. Voltamperogramas cíclicos de APZs en diversos medios.	66
Figura 10. Voltamperogramas cíclicos e APZ y APZm en medio aprótico.	68
Figura 11. Gráfica de función corriente <i>vs</i> logaritmo de la velocidad de barrido para PZ en diversos medios.	69
Figura 12. Gráfica de corriente de pico catódico <i>vs</i> la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para PZ en diversos medios.	70

Figura 13. Voltamperograma cíclico de PZ y APZ en medio aprótico.	75
Figura 14. Gráfico de potencial de pico catódico <i>vs</i> sigma de Hammett para APZs.	80
Figura 15. Esquemas de interacciones inter- e intramoleculares para APZs en diversos medios electrolíticos.	81
Figura 16. Híbridos dominantes para APZs y APZms	86
Figura 17. Voltamperogramas cíclicos de <i>p</i> -MeOAPZ en medio aprótico y en medio de fenolato de tetrametilamonio.	93
Figura 18. Voltamogramas cíclicos de <i>p</i> -MeOAPZ en medios con diferentes niveles de acidez.	97
Figura 19. Voltamogramas cíclicos de <i>p</i> -MeOAPZ en medios con diferentes niveles de acidez.	98
Figura 20. Variación del potencial de pico catódico con respecto a la concentración de aditivo ácido para la <i>p</i> -MeOAPZ.	102
Figura 21. Variación del potencial de pico catódico con respecto a la concentración de aditivo ácido para la <i>p</i> -MeAPZ.	102
Figura 22. Variación del potencial de pico catódico con respecto a la concentración de aditivo ácido para la APZ.	103
Figura 23. Variación del potencial de pico catódico con respecto a la concentración de aditivo ácido para la <i>p</i> -BrAPZ.	103
Figura 24. Variación del potencial de pico catódico con respecto a la concentración de aditivo ácido para la <i>p</i> -CNAPZ.	104
Figura 25. Gráfico de potencial de pico catódico <i>vs</i> sigma de Hammett para APZs en medio de fenolato de tetrametilamonio.	107
Figura 26. Híbridos dominantes de perezonato.	108

Figura 27. Voltamperogramas cíclicos de PZ en acetonitrilo con adiciones de ácido perclórico.	114
Figura 28. Voltamperogramas cíclicos de APZ en acetonitrilo con adiciones de ácido perclórico.	115
Figura 29. Voltamperogramas cíclicos de PZ y APZ en medio ácido, ácido perclórico.	116
Figura 30. Estructuras de PZ y APZ protonadas	117
Figura 31. Voltamperograma cíclico de APZ en presencia de ácido benzóico y ácido perclórico.	119
Figura 32. Gráficas teóricas de relación molar de especies para ácidos dipróticos con una diferencia de pKa de 3 unidades entre las especie mono- y diprotonada.	120
Figura 33. Gráficas teóricas de relación molar de especies para ácidos dipróticos con una diferencia de pKa de 1 unidad entre la especie mono- y diprotonada.	121
Figura 34. Gráficas teóricas de relación molar de especies para ácidos dipróticos con una diferencia de pKa de 0,5 unidades entre las especie mono- y diprotonada.	122
Figura 35. Gráfico de potencial de pico catódico <i>vs</i> sigma de Hammett para APZs en medio de ácido perclórico.	125

Indice de tablas.

Tabla 1. Clasificación de los disolventes.	3
Tabla 2. Estructura de los compuestos estudiados en este trabajo.	34
Tabla 3. Valores de potencial de pico catódico y ΔE_{pc} para APZms.	45
Tabla 4. Valores de relación de corrientes anódica y catódica y de función corriente para APZms	45
Tabla 5. Valores de potencial de pico catódico y ΔE_{pc} para APZs.	67
Tabla 6. Valores de relación de corrientes anódica y catódica y de función corriente para APZs	67
Tabla 7. Valores de potencial y corriente de pico para APZs en presencia de fenolato de tetrametilamonio.	92
Tabla 8. Colores de las soluciones de APZs en medios básicos y medios ácidos.	95

Tabla de abreviaturas y símbolos

A	Amperes.
HBz	Ácido benzóico.
NaBz	Benzoato de Sodio.
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 rédox ferroceno/ferrocino.
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.
Q^{2-}	Dianión hidroquinona.
QH^\cdot	Radical neutro de la semiquinona.
ρ_π	Constante de sensibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes.
σ_p	Constante σ de Hammett de sustituyentes en posición <i>para</i> .
V	Voltios.
v	Velocidad de barrido de potencial.
VC	Voltamperograma Cíclico.

Tabla de Compuestos

Estudiados.

Nombre	Clave
Perezona	PZ
Anilino perezona	APZ
<i>p</i> -metoxi-anilinoperezona	<i>p</i> -MeOAPZ
<i>p</i> -bromo-anilinoperezona	<i>p</i> -BrAPZ
<i>p</i> -ciano-anilinoperezona	<i>p</i> -CNAPZ
<i>p</i> -metil-anilinoperezona	<i>p</i> -MeAPZ
Anilino perezona metilada	APZm
<i>p</i> -metoxi-anilinoperezona metilada	<i>p</i> -MeOAPZm
<i>p</i> -bromo-anilinoperezona metilada	<i>p</i> -BrAPZm
<i>p</i> -ciano-anilinoperezona metilada	<i>p</i> -CNAPZm
<i>p</i> -metil-anilinoperezona metilada	<i>p</i> -MeAPZm

Resumen.

Abstract.

Resumen.

Se realizó el estudio electroquímico en acetonitrilo de la perezona (2-(1,5-dimetil-4-hexenil)-3-hidroxi-5-metil-1,4-benzoquinona) y 11 anilinderivados, con la finalidad de estudiar los efectos de diferentes condiciones experimentales en los mecanismos de electrorreducción de estas moléculas. Se determinó el efecto del puente de hidrógeno entre el grupo α -hidroxi y el carbonilo C₄-O₄ en los derivados de perezona, sustituidos con grupos electroattractores y electrodonadores tales como -OMe, -Me, -Br, y -CN, y se compararon los derivados -OH (APZs) con los derivados -OMe (APZms). No se observó el comportamiento típico de las quinonas en medio aprótico en las APZs, debido a la presencia de reacciones de autoprotónación acopladas a la transferencia de electrones. El proceso de autoprotónación da lugar a la primera onda debida a la reacción de electrorreducción irreversible de quinona (HQ) a hidroquinona (HQH₂) y a una segunda transferencia de electrones, debida a la reducción reversible del perezonato (Q⁻) formado durante los procesos de autoprotónación. Para controlar las reacciones acopladas, se consideraron en este trabajo, tres diferentes rutas: la metilación del grupo -OH (APZms), la adición de una base (débil o fuerte), para desprotonar por completo a las APZs y la adición de un donador externo de protones (débil o fuerte). En el primer caso, se recupera el comportamiento reversible bielectrónico, indicando que el grupo N-H no tiene propiedades ácidas. En el segundo caso, en presencia de una base débil, no se observan cambios importantes en los procesos de reducción; en tanto que la reducción del

perezonato, producido por la reacción ácido-base de las APZs con una base fuerte, genera un dianión radical (Q^{2-}). En el tercer caso, la presencia de un ácido débil produce un cambio en la estequiometría de los procesos de reducción y la adición de un ácido fuerte dio lugar a ondas correspondientes a la electroreducción de especies previamente protonadas a los procesos de transferencia de electrones. El efecto de los sustituyentes en la electroreducción se hizo evidente por la variación lineal de los potenciales de pico catódico (E_{pc}) vs las constantes σ_p de Hammett, asociadas a las diferentes transformaciones electroquímicas: ya sea $Q/Q^{\cdot-}$, $Q^{\cdot-}/Q^{2-}$ para las APZms o HQ/HQH_2 y $Q^{\cdot-}/Q^{2-}$ para las APZs.

Abstract.

The electrochemical study in acetonitrile of perezone (2-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-3-hydroxy-5-methyl-1,4-benzoquinone) and 11 anilinederivatives was carry out in order to determine the effect of different experimental conditions on the electroreduction mechanisms. The effect of a hydrogen-bond between the α -hydroxy and the carbonyl C_4-O_4 group was determined in the perezone derivatives, substituted by electron-donors and electron-withdrawing groups such as $-OMe$, $-Me$, $-Br$ and $-CN$, by comparison of the $-OH$ (APZs) with the $-OMe$ (APZms) derivatives. The typical behavior of quinones in the aprotic medium was not observed for APZs due to the presence of coupled self-protonation reactions. The self-protonation process gives rise to a first wave, which corresponds to an

irreversible reduction reaction of quinone (HQ) to hydroquinone (HQH₂) and to a second electron transfer due to the reversible reduction of perezonate (Q^{•-}) formed during the self-protonation process. To control the chemical coupled reaction, in the present work, three pathways were considered: the methylation of the -OH group (APZms), the addition of a base (weak or strong), to deprotonate the APZs and the addition of proton donors (weak or strong). The first case led to the recovering of the reversible bielectronic behavior, indicating the non-acidic properties of the N-H group. For the second case, in the presence of a weak base, important changes in the reduction process were not observed, whereas the reduction of perezonate (Q^{•-}) obtained from the acid-base reaction of APZs with a strong base, gave rise to the dianion-radical (Q^{•2-}). In the last case, the presence of a weak acid produced a stoichiometry change in the reduction process and with the addition of a strong acid some waves corresponding to the reduction of protonated species prior to the electron transfer process were observed. A linear variation in the cathodic peak potentials (E_{pc}) vs Hammett σ_p constants associated with the different electrochemical transformations: either Q/Q^{•-}, Q^{•-}/Q²⁻ for APZms or HQ/HQH₂ and Q/Q^{•-} for APZs' confirmed the substituent effect on the electroreduction of these molecules.

Introducción

El principio fundamental de la ciencia es que,

No existe una verdad absoluta, todo puede ser cuestionado.

Introducción

Las quinonas se encuentran en los procesos respiratorios de las células de plantas y animales, funcionando principalmente como transportadores de electrones en las cadenas respiratorias. Estos compuestos forman una importante clase de metabolitos tóxicos y de forma paradójica, no son solamente mutagénicos y potencialmente carcinogénicos, sino que también son efectivos agentes anticancerígenos. Una gran variedad de quinonas naturales biológicamente activas, poseen hidrógenos con propiedades ácidas en sus estructuras y se disminuye significativamente su actividad cuando carecen de este tipo de hidrógenos. También es conocido, que las actividades biológicas de las quinonas, semiquinonas e hidroquinonas están estrechamente relacionadas con su química rédox, la cual a su vez está íntimamente vinculada con las propiedades ácido-base de las quinonas. Estas propiedades son modificadas de manera importante por el efecto atractor o donador de electrones de los sustituyentes presentes en la estructura de las quinonas. Puesto que las quinonas que contienen hidrógenos ácidos, presentan un comportamiento electroquímico diferente al de las quinonas que carecen de ellos, ha sido de nuestro interés investigar, el efecto de los sustituyentes y de los cambios en el nivel de acidez del medio electrolítico, en las propiedades de una familia de quinonas conteniendo un grupo hidroxilo en sus estructuras, la perezona (PZ), una quinona biológicamente activa, y sus anilino derivados (APZs) y comparar su comportamiento con el de sus quinonas metiladas (APZms). Para esto, se realizó el estudio electroquímico por voltamperometría cíclica, en acetonitrilo usando diversos sistemas homogéneos y

heterogéneos para la modificación de los niveles de acidez del medio electrolítico. Se trabajó en niveles de $p\text{CH}_3\text{CNH}^+$ cercano a 26,6 (sistema fenol/fenolato), 20 (sistema benzoato de sodio), 18,2 (sistema ácido benzóico/benzoato) y medios muy ácidos (ácido perclórico). La utilización de los derivados de la APZ, nos permitió la modificación controlada del efecto de los sustituyentes sobre los potenciales rédox del sistema quinona. La utilización de los diferentes medios de nivel de acidez controlada nos permitió modificar a voluntad los mecanismos de electrorreducción de las quinonas, por la estabilización de sus intermediarios reactivos (HQ^* , HQ^{2-} , Q^- , HQH^+ , HQH_2^{2+}). En medio aprótico y en los medios de nivel de acidez controlado estudiados, se encontró, por la aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman que el potencial de reducción de las APZs y APZms fue sensible al efecto de los sustituyentes. El valor positivo de la constante de reacción ρ_x en todos los medios, indicó que la reacción de electrorreducción se facilita con los sustituyentes electroattractores. La variación lineal de los valores de potencial de pico catódico con respecto al efecto electrónico de los sustituyentes, que muestra un suave desplazamiento de los potenciales de reducción de las quinonas estudiadas, indica que el nitrógeno del grupo anilina funciona como un amortiguador del efecto electrónico de los sustituyentes.

Como ya se había mencionado, la actividad biológica de los sistemas quinoides, está estrechamente relacionada con su química rédox y propiedades ácido-base, por lo que el estudio conjunto de la influencia del nivel de acidez del entorno y el efecto electrónico de los sustituyentes, puede contribuir en la

comprensión de los mecanismos de acción de las moléculas biológicamente activas. Otra de las aportaciones importantes de este trabajo de investigación, es la posibilidad de poder controlar los mecanismos de electrorreducción de las moléculas orgánicas, por medio del establecimiento de manera conjunta de las condiciones de potencial y nivel de acidez, para poder favorecer la formación y estabilidad de diferentes intermediarios reactivos. Todo lo anterior, impacta directamente en la búsqueda y desarrollo de nuevos fármacos, así como el desarrollo de métodos de electrosíntesis orgánica.

Antecedentes

Sólo somos pequeños seres humanos, intentando adentrarnos en el mundo de la naturaleza.

Intentamos arrancarle sus secretos, ella celosa de si misma, se lo permite a unos cuantos.

¡Dichosos los que son amigos de la naturaleza!

Porque ellos conocerán una pequeña parte de la gran verdad universal.

1. Antecedentes.

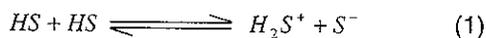
1.1. Química en Medios No Acuosos.

1.1.1. Clasificación de los disolventes.

Existe un gran número de clasificaciones de los disolventes, dependiendo de las propiedades que interesen a los investigadores, pero la más generalizada toma en cuenta sus valores de constante dieléctrica, acidez y basicidad. Davis¹ tomó la clasificación hecha por Brønsted² y la completó y finalmente Kolthoff³ terminó la clasificación tal como se presenta en la tabla 1.

Hay que aclarar que ésta no es la única clasificación existente y que dependiendo de las propiedades que interesen a cada persona se deberá buscar aquella que mejor cumpla con sus expectativas.

En la clasificación de Kolthoff se respeta la terminología de Brønsted, por lo que los disolventes anfipróticos son aquellos que tienen la capacidad de actuar como ácidos y como bases, y se les puede definir por medio de una reacción de autodisociación.



$$K_i = [H_2S^+][S^-] \quad (2)$$

En este punto, también se debe hacer la diferenciación entre los disolventes moleculares (altos valores de pK_i) y los disolventes iónicos (bajos valores de pK_i).

Los primeros se encuentran esencialmente en estado molecular y sólo una pequeña cantidad del disolvente se encuentra disociado (agua, acetonitrilo, DMF), en cambio los disolventes iónicos se encuentran principalmente disociados (mezclas equimolares de agua/H₂SO₄, sales e hidróxidos fundidos).

Como el punto de referencia es el agua, aquellos disolventes que tienen propiedades ácido-base similares a las del agua se clasifican como neutros. Cuando un disolvente es más fuertemente ácido y más débilmente básico que el agua recibe el nombre de protogénico. El caso contrario, cuando el disolvente es más fuertemente básico y más débilmente ácido, se conoce como protofílico. Dentro de esta clasificación existe el problema de no tener una clara diferenciación entre los disolventes apróticos y los próticos. Generalmente, se consideran aquellos disolventes que tienen un ión liato estable (el ión liato es la partícula base fuerte de un disolvente, por ejemplo HO⁻ en agua) como anfipróticos y como apróticos a aquellos que no lo tienen. Por esta razón, disolventes con propiedades ácidas extremadamente débiles (DMF, DMSO, etc.) tradicionalmente se consideran erróneamente como apróticos (para evitar confusiones en este trabajo se les seguirá clasificando como apróticos). Algo que es digno de mencionar, es que la solvatación de los aniones y cationes es similar en los disolventes anfipróticos, protofílicos y protofílicos dipolares. Los llamados disolventes inertes son aquellos que no tienen propiedades ácido-base apreciables y tampoco interaccionan con los solutos por medio de fuerzas dipolo-dipolo, ión dipolo, porque su propio momento dipolar tiende a cero (estos disolventes antes eran

llamados apróticos) y sus constantes dieléctricas son generalmente menores que 10.

En resumen, los disolventes se pueden clasificar como anfipróticos (neutros, protogénicos y protofílicos), dipolares apróticos (protopílico y protofóbico) y disolventes inertes.

Tabla 1. Clasificación de los disolventes de acuerdo a sus propiedades ácido-base y su constante dieléctrica^a.

	Tipo N°	ϵ^b	Acidez Relativa ^c	Basicidad Relativa ^c	Ejemplos	
Neutros	1a	+	+	+	Agua(78), metanol (33) etilenglicol (38).	
	1b	-	+	+	<i>tert</i> -butanol (11), ciclohexanol (15).	
Anfipróticos	Protogénicos	2a	+	++	H ₂ SO ₄ (101), HF (84, 0°), HCOOH (58)	
		2b	-	++	Ácido Acético (6).	
Protopílicos		3a	+	±	N-metilacetamida (165), DMSO (46), tetrametilurea (23), formamida (100).	
		3b	-	±	Etilendiamina (14), tetrametilguanidina (11,5), NH ₃ (17).	
Dipolares Protopílicos		4a	+	-(±)	DMF (36), DMSO (46).	
		4b	-	-	++(+)	Piridina (12), dioxano (2), tetrahydrofurano (7), éter (4).
Apróticos	Dipolares Protopóbicos	5a	+	-(±)	-	Nitrilos [acetonitrilo (36)], cetonas, acetona (21), nitrometano (36).
		5b	-	-	-	Metil isobutilcetona (12), metil etilcetona (17).
	Inertes	5c	-	-	-	Hidrocarburos alifáticos, CCl ₄ (3), benceno (2)

a. Números entre paréntesis son los valores de la constante dieléctrica.

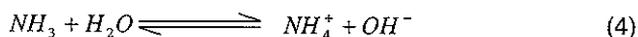
b. + Significa valores de constante dieléctrica mayores que 20.

c. ± indica considerablemente más débil y ++ indica carácter ácido o básico mucho más fuerte con respecto al agua
Referencia: Davis, M. M., "Bronsted Acid-Base Behavior in Inert Organic Solvents" in *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*. Vol. 3. Academic Press, INC 1966.

1.1.2. Concepto ácido-base de Brønsted-Lowry⁴

“Ácido es una sustancia capaz de producir un protón y base es una sustancia capaz de aceptar un protón”.

En el concepto de ácido-base de Brønsted-Lowry se elimina la condición de que las reacciones ácido-base deben de estar definidas con base en el agua pero se mantiene la condición de que la partícula intercambiada en estas reacciones sea el protón, en este caso no condiciona a que los ácidos deban contener esta partícula para ser considerados como tales (reacción 3) y permite además que sustancias no hidroxílicas puedan ser consideradas como bases (reacción 4).



Este concepto es el más útil para definir las propiedades ácido-base en disolventes *no acuosos del tipo molecular anfiprótico dipolar*, cuando las propiedades ácido-base se definen con respecto al intercambio de iones H^+ .

1.1.3. Escalas de acidez.⁵

En esta parte sólo se hablará de las escalas de acidez de ácidos protónicos, ya que el principal interés en este trabajo, se encuentra en el intercambio de iones H^+ .

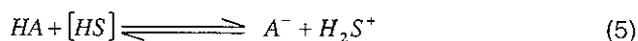
Uno de los errores que se comenten con mayor frecuencia es el de tratar de establecer los valores de los niveles de acidez en medios no acuosos con base a los mismos valores en agua. La principal diferencia se encuentra en que la extensión de las escalas depende de cada uno de los disolventes y está definida por sus reacciones de autodisociación (para disolventes moleculares disociantes anfipróticos) y por lo tanto por sus valores de pK_i . En la ecuación (2) ya se había definido la constante de autodisociación para disolventes anfipróticos:

$$K_1 = |H_2S^+||S^-| \quad (2)$$

Como en el agua, las escalas del nivel de acidez de los diferentes disolventes tendrá la misma amplitud que el valor del pK_i de cada disolvente. El principio de la escala de acidez se establece arbitrariamente en el valor de concentración de la partícula ácido fuerte del disolvente igual a 1M. Por otro lado, el final de la escala de acidez se fija para el valor de concentración de la partícula base fuerte del disolvente igual a 1M.

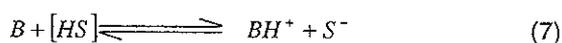


En este caso pH_2S^+ indica que la escala del nivel de acidez está en función del protón solvatado por el disolvente. De la misma forma que en agua se puede caracterizar la fuerza de los diferentes pares ácido-base con respecto al disolvente que se comporta como una base.



$$K_a = \frac{|A^-||H_2S^+|}{|HA|} \quad (6)$$

Por lo mismo, también se pueden definir las constantes de basicidad en las que el disolvente actúa como un ácido.



$$K_b = \frac{|BH^+||S^-|}{|B|} \quad (8)$$

Al definir las ecuaciones (6) y (8) para un mismo par ácido-base, se puede establecer que el producto de las constantes de acidez y basicidad nos dará la constante de autodisociación del disolvente por lo que podemos definir:

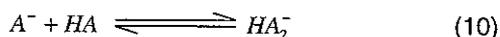
$$pK_a + pK_b = pK_i \quad (9)$$

Siendo válido lo anterior para cualquier disolvente molecular anfiprótico disociante. Es conveniente mencionar, que la fuerza ácida o básica de los solutos cambia de un disolvente a otro, dependiendo esto de las propiedades ácido-base del propio disolvente, la estructura química de los solutos y de la forma en que se solvatan los mismos. Cuando el soluto es un ácido, los cambios en la fuerza ácida del mismo al cambiar de disolvente, estarán dados por las propiedades básicas de éste (esto es estrictamente cierto cuando los valores de la constante dieléctrica son iguales o muy parecidos), por el contrario los cambios en la fuerza básica de los solutos que son bases, estarán definidos por las propiedades ácidas de los disolventes.

Otro punto que conviene aclarar, es que los valores numéricos de los niveles de acidez en los distintos disolventes no son equivalentes entre sí, por lo que un valor de nivel de acidez de 8 en agua no será equivalente a ese mismo valor en acetonitrilo, ya que mientras para el agua se considera como un pH_3O^+ básico (en agua el pH_3O^+ de neutralidad es 7) en acetonitrilo se considera ácido (el pCH_3CNH^+ de neutralidad se encuentra alrededor de 16,5).

1.1.4. Homo- y heteroconjugación.

En medios apróticos o con propiedades ácido-base muy pobres de tal forma que se comporten como un medio aprótico, los aniones con carga localizada pueden ser estabilizados por medio de un donador de puentes de hidrógeno (de algún soluto ácido) por medio de procesos análogos a las reacciones de complejación. Cuando el donador de puentes de hidrógeno es el ácido conjugado del anión, el proceso se conoce como *homoconjugación*.



$$K_f^{HA_2^-} = \frac{|HA_2^-|}{|A^-||HA|} \quad (11)$$

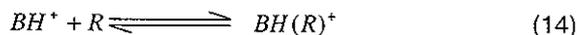
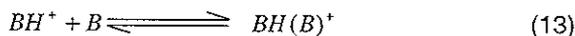
En este caso $K_f^{HA_2^-}$ es la constante de formación del anión homoconjugado, como en los casos anteriores, se asume que los coeficientes de actividad de las especies involucradas en las constantes de equilibrio son iguales a la unidad y se cancelan, pero de manera estricta las concentraciones deben de substituirse por las actividades de las respectivas especies.

Cuando el donador de puentes de hidrógeno proviene de un sistema distinto al del anión, el fenómeno de complejación se conoce como *heteroconjugación*.



Como es fácil de apreciar las constantes de formación de los aniones homo- y heteroconjugados son mucho mayores en los disolventes protofóbicos (acetonitrilo, nitrobencono), que en los protofílicos (dimetilsulfóxido, dimetilformamida) ya que estos últimos son más básicos y compiten eficientemente con los aniones por los ácidos HA y HR.

En el caso de los ácidos catiónicos también se presentan fenómenos de homo- y heteroconjugación, por medio de su estabilización con solutos aceptores de puentes de hidrógeno.



$$K_f^{BH(B)^+} = \frac{|BH(B)^+|}{|BH^+||B|} \quad (15)$$

$$K_f^{BH(R)^+} = \frac{|BH(R)^+|}{|BH^+||R|} \quad (16)$$

Uno de los puntos importantes de las reacciones de homo- y heteroconjugación es que estas reacciones pueden modificar el comportamiento de los diferentes solutos presentes en los medios de trabajo. Los equilibrios de homoconjugación pueden aumentar la solubilidad de diversas bases cuando éstas

se encuentran en presencia de su ácido conjugado, además de que pueden aumentar la fuerza ácida aparente de determinadas moléculas. Hay que tomar en cuenta además, que los equilibrios de homo- y heteroconjugación complican el cálculo de los niveles de acidez ya que compiten con los equilibrios de disociación simple de los ácidos y bases.

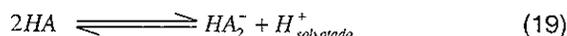
Se ha establecido un parámetro discriminador para poder establecer cual es el tipo de equilibrio que predomina en un determinado sistema ácido-base. Este parámetro es $\log(K_f^{HA_2^-} C_0)^6$, cuando el valor de este parámetro es menor que cero, entonces predomina el equilibrio de disociación simple y el pH de las disoluciones de un ácido y su base conjugada se puede establecer por medio de la ecuación de Henderson-Hasselbach.

$$pH = pK_a^{HA/A^-} + \log\left(\frac{|A^-|}{|HA|}\right) \quad (17)$$

Cuando este producto es mayor que 3, predomina entonces el equilibrio de homoconjugación, por lo que el nivel de acidez de estos medios está dado por la ecuación:

$$pH = pK_a^{(2HA)} + \log\left(\frac{|HA_2^-|}{|HA|^2}\right) \quad (18)$$

En este caso $pK_a^{(2HA)}$ corresponde al equilibrio de disociación del ácido HA para dar el anión homoconjugado y el protón solvatado.



Para los casos intermedios no es posible obtener un cálculo del pH por medio de aproximaciones y es necesario utilizar una expresión polinomial.

1.1.5. Química ácido-base en acetonitrilo.

En general, la disociación de ácidos en acetonitrilo está determinada por una combinación de disociación simple, seguida por reacciones de homoconjugación.^{7,8} Esta combinación proporciona el equilibrio de disociación de un ácido con la formación de la especie homoconjugada.



$$K_2^{HA} = \frac{|H^+| |HA_2^-| f^2}{|HA|^2} = K_d^{HA} K_f^{HA_2^-} \quad (21)$$

La manipulación de esta expresión para poder obtener el valor de $[H^+]$ genera la siguiente ecuación que depende de las constantes de disociación simple y de disociación con formación de la especie homoconjugada (ecuación 22)⁹

$$|H^+| = (1/f)[K_d^{HA}|HA|(1 + K_f^{HA_2^-}|HA|)]^{1/2} \quad (22)$$

En esta ecuación f representa el coeficiente de actividad de las especies monovalentes y H^+ al protón solvatado por las moléculas del disolvente. Cuando se tienen condiciones de baja concentración del ácido y el valor de $K_f^{HA_2^-}$ no es muy grande, de manera que se cumpla la condición $K_f^{HA_2^-}|HA| \ll 1$, la ecuación (22) puede escribirse de la siguiente manera:

$$|H^+| = (K_d^{HA}|HA|)^{1/2} \quad (23)$$

La ecuación (23) es la expresión general para estimar la concentración del ión hidrógeno en una disolución de un ácido débil en cualquier disolvente, tomando en cuenta únicamente la disociación simple.

Cuando están presentes un ácido y su base conjugada, en forma de sal de tetraalquilamonio, se tienen las siguientes expresiones de equilibrio entre $|H^+|$, la concentración analítica del ácido no disociado y la concentración de la sal de tetraalquilamonio completamente disociada¹⁰. Las primeras son los balances de materia para la sal:

$$C_s = |A^-| + |HA_2^-| \quad (24)$$

Y el balance de materia para el ácido débil:

$$C_{HA} = |HA| + |HA_2^-| \quad (25)$$

Con el uso de las expresiones de equilibrio apropiadas se obtiene la siguiente expresión para la actividad de ión hidrógeno en acetonitrilo¹¹:

$$a_H^2 f^2 C_S - a_H f K_d^{HA} \left[(C_{HA} + C_S) + K_f^{HA_2} (C_S - C_{HA})^2 \right] + (K_d^{HA})^2 C_{HA} = 0 \quad (26)$$

La ecuación (26) describe todos los puntos de la curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte. De esta relación lo más importante es que en el punto de la semineutralización, cuando $C_S = C_{HA}$, la ecuación (26) se reduce a:

$$a_H f = K_d^{HA} \quad (27)$$

Esta última relación indica que la actividad del ión hidrógeno en el acetonitrilo para concentraciones iguales del ácido y su base conjugada depende únicamente del valor de K_d^{HA} y que es independiente de la concentración del ácido y de la constante de formación del anión homoconjugado.

En el caso de tener un ácido fuerte, la concentración del ión hidrógeno será igual a la concentración analítica del ácido. En acetonitrilo el único ácido completamente disociado es el ácido perclórico por lo que se tiene:

$$[H^+] = C_{HClO_4} \quad (28)$$

1.2. Electroquímica de Quinonas.

1.2.1. Generalidades.

Las quinonas son compuestos de gran importancia, ya que es posible encontrarlos prácticamente en todos los sistemas respiratorios de células animales o vegetales, como los principales componentes del transporte de electrones en la respiración¹² y la fotosíntesis¹³. 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 anticancerígenos¹⁴. A las quinonas se les ha atribuido una amplia actividad biocida, como resultado de su efectividad para inhibir el crecimiento de bacterias¹⁵, hongos¹⁶ y parásitos¹⁷. Se sabe que la química rédox de las quinonas está íntimamente relacionada con sus actividades biológicas y que ésta a su vez se ve afectada por las propiedades ácido-base de las especies quinona, semiquinona e hidroquinona¹⁸. Una gran cantidad de quinonas biológicamente activas presentan hidrógenos ácidos en sus estructuras^{19,20,21,22, 23} y se muestran más activas que aquellas que no los tienen. Las quinonas contenidas en fármacos anticancerígenos y conteniendo un hidrógeno ácido²⁴ en su estructura, pueden ejemplificarse por adriamicina, daunorubicina, estreptonigrim, lapachol y sus análogos. Se ha informado en la literatura que la metilación de los grupos hidroxilo en posición α a los grupos carbonilo de la daunomicina tiene como resultado una pérdida en su capacidad

anticancerígena²⁵. Esta metilación de los α -hidroxilos afecta la estabilidad de la especie de semiquinona^{26,27}, ya que cuando se tiene el grupo $-OH$ se presenta la formación de un puente de hidrógeno intramolecular²⁸ que deslocaliza la carga de la semiquinona como consecuencia de la interacción del hidrógeno hidroxílico con los dos átomos de oxígeno vecinos. Se ha informado que derivados hidroxisustituidos de furanquinonas antineoplásicas, forman puentes de hidrógeno intramoleculares y muestran valores de potencial de media onda más positivos siendo generalmente más activos²⁹ que las furanquinonas careciendo del grupo $-OH$. De lo anterior, se puede establecer la importancia del estudio del comportamiento electroquímico de las α -hidroxiquinonas y la manera en la que influyen las modificaciones en su estructura por la variación de sus sustituyentes y las condiciones del medio ambiente en sus procesos rédox.

1.2.2. Electroquímica de quinonas³⁰

Por las características del par rédox Q/QH_2 , 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) que nos proporciona todas las posibles rutas a través de las cuales se puede llevar a cabo la reducción de los compuestos quinoides^{31,32}.

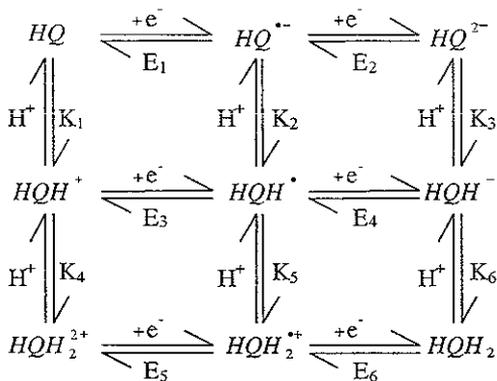
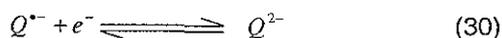
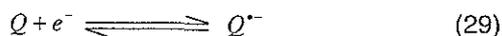


Figura 1. Esquema cuadrado de reacciones para el intercambio de protones y electrones en los procesos de electroreducción de quinonas.

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 débil³³ y un ácido fuerte³⁴ 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^+ .³⁵

En medios apróticos la reducción de la quinona ocurre en dos pasos reversibles sucesivos de un electrón:



El potencial en el que ocurren estas reducciones depende de la polaridad del disolvente³⁶, la naturaleza del electrolito soporte³⁷ y la presencia de aditivos ácidos. 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^{38,39}.

La demostración de la formación de la semiquinona anión radical ($Q^{\cdot-}$) 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 reducción⁴⁰.

1.2.2.1. Efecto de los donadores de protones

Cuando se adicionan electrones a la estructura de las quinonas, la densidad electrónica de los átomos de oxígeno y la basicidad de la molécula se incrementan sustancialmente, de esta forma cada una de las especies mostradas en la Figura 1 es capaz de aceptar uno o dos protones. Cuando se reduce completamente la *p*-benzoquinona, el dianión hidroquinona formado (Q^{2-}) se puede considerar una base relativamente fuerte, ya que los pK_a de esta especie presentan valores de 10,35 y 11,4 en el agua. Para el caso de las semiquinonas los valores de los pK_a son mucho más pequeños. Para el radical neutro semiquinona (HQ^\bullet) el pK_a determinado tiene un valor de 4,0 y fue medido por medio de radiólisis de pulso y resonancia de spin electrónico en disoluciones acuosas⁴¹. La protonación de las quinonas no reducidas sólo puede llevarse a cabo por medio de la adición de ácidos fuertes en el medio de trabajo. Con la utilización de ácido perclórico anhidro se ha informado la producción de la especie quinona monocatión, HQ^+ ⁴². La formación de la especie quinona dicatión por lo general se desprecia ya que sólo puede llevarse a cabo en medios extremadamente ácidos como las disoluciones de ácido fluorosulfónico en diclorometano⁴³. Cuando se toman valores de pK_a de quinonas en medio acuoso se debe tomar en consideración que al cambiar de disolvente también se presentarán cambios en los valores de pK_a debidos a cambios en las propiedades básicas de los disolventes y de la forma en como estos solvatan a las diferentes especies protonadas de las quinonas. Puede establecerse que para disolventes con constantes dieléctricas parecidas entre si,

los valores del pKa de las quinonas no reducidas aumentará en proporción a la disminución de la fuerza básica del disolvente.

Como se ha mencionado con anterioridad la actividad, de los iones H^+ puede cambiar de manera considerable de un disolvente a otro, por lo que la influencia de éstos en los procesos de óxido-reducción de las quinonas tienen una amplia gama de posibilidades pero en todos los casos es evidente su participación en los procesos rédox de estas moléculas.

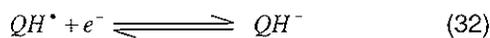
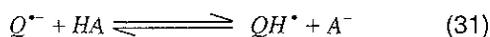
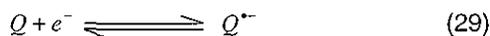
Cuando consideramos cada una de las posibles formas de protonación, obtenemos las nueve especies que han sido ordenadas en la serie de reacciones electroquímicas mostradas en la Figura 1 y dependiendo de la fuerza ácida del donador de protones se pueden seguir diferentes rutas para la reducción de Q a QH_2 .

1.2.2.2. Protonación de $Q^{\bullet-}$ y Q^{2-}

En experimentos realizados por adición de agua a disoluciones de quinonas en N,N-dimetilformamida, de las dos ondas presentes correspondientes a la transferencia de un electrón cada una, para muchas quinonas este cambio consistía en el desplazamiento de esta onda hacia potenciales más positivos, pero no afectaba a la primera onda de reducción.¹⁸

Los resultados indicaban que la rápida protonación del dianión hidroquinona (Q^{2-}) tenía lugar en la capa de difusión; si se utilizaba un donador de protones más fuerte que el agua era posible protonar al anión radical semiquinona ($Q^{\cdot-}$). Esto se demostró, en estudios de reducción de antraquinona en presencia de fenol y de ácido benzoico,⁴⁴ observándose que con pequeñas adiciones sucesivas de estos donadores de protones, la primera onda de reducción incrementaba su magnitud mientras que la segunda onda desaparecía³¹, dando lugar a un sistema de una sola onda de reducción correspondiente a la transferencia de dos electrones, este comportamiento se explica por la protonación del anión radical semiquinona ($Q^{\cdot-}$) para formar el radical neutro semiquinona (QH^{\cdot}) que puede reducirse al potencial de la primera onda de reducción. Esto se ha observado también en otras quinonas⁴⁵.

Tomando en cuenta la protonación de estas especies se genera un sistema de reacciones que dependiendo de cual de ellas sea el paso determinante, se define el tipo de mecanismo de reducción del que se trata.



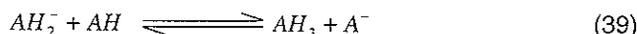
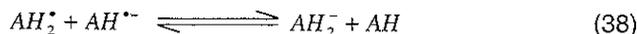
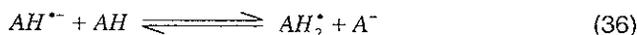
De esta forma tenemos tres posibles tipos de mecanismos:⁴⁶

- **Mecanismo Electroquímico-Químico-Electroquímico (ECE):** las reacciones que predominan en este sistema son las reacciones 29, 31 y 32 con una insignificante interferencia del paso 33 y en donde la reacción 31 es lenta.
- **Mecanismo de Desproporción[§] 1 (DESP1):** las reacciones 29, 31 y 33 son las predominantes en este sistema, con una insignificante interferencia del paso 32 y en donde la reacción 31 es la reacción lenta que controla la velocidad del sistema.
- **Mecanismo de Desproporción[§] 2 (DESP2):** tiene las mismas condiciones que el mecanismo anterior, excepto que ahora el paso 33 es el determinante de la velocidad en el sistema.

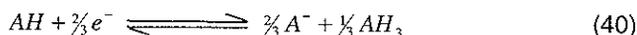
Se tiene que aclarar que el donador de protones presente en estos sistemas puede ser un donador externo (modificadores del nivel de acidez del medio) o un donador interno de protones, para el caso en el que la molécula de la quinona contiene un protón ácido en su estructura.

[§] En este trabajo se considera desproporción como la reacción de dos especies en el mismo estado de oxidación que genera otras dos especies en distintos estados de oxidación (ecuación 33). Lo anterior se distingue de la dismutación en que, para esta última, es una sola especie la que reacción consigo misma para generar dos especies distintas.

Cuando el donador de protones es la molécula que se está reduciendo lo que obtenemos es un sistema de **autoprotonación**, el cual puede definirse por medio del siguiente sistema de reacciones⁴⁷.



Este tipo de sistemas modifica la estequiometría de los procesos de óxido-reducción y puede a su vez disminuir la eficiencia total de los procesos redox ya que la especie AH_2^{\bullet} generalmente se reduce a un potencial menos negativo que la especie AH por lo que ambos procesos se llevan a cabo simultáneamente y pueden ser descritos por medio de la siguiente ecuación global:



Como se puede observar sólo un tercio de las moléculas iniciales se utilizan en el proceso de reducción, el resto actúa como un donador de protones y lo que finalmente se obtiene es un tercio de la hidroquinona correspondiente y dos tercios de la base conjugada.

1.2.2.3. Protonación vía puentes de hidrógeno.

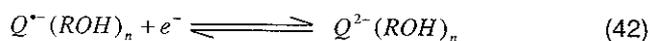
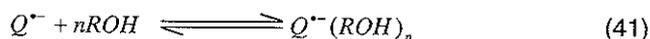
Otra de las vías por medio de las cuales se modifica el comportamiento electroquímico de las quinonas, es la presencia en el medio electrolítico de donadores de puentes de hidrógeno, que se asocian a las diferentes especies productos de los procesos de electrorreducción de las quinonas.

Como se ha mencionado anteriormente, las quinonas en medios apróticos presentan dos sistemas rédox reversibles de intercambio de un electrón cada uno, que en sentido catódico corresponden a la formación de $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-} (reacciones 29 y 30). Se puede establecer que la especie Q^{2-} es la más básica de las que se encuentran en el diagrama cuadrado de reacciones de las quinonas (figura 1). Por lo que la segunda onda de electrorreducción de las quinonas es muy susceptible a la presencia de especies ácidas en el medio.

En presencia de un donador débil de protones, los cambios en el comportamiento electroquímico de las quinonas dependerán de la capacidad de este donador para protonar a las especies $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-} .

En trabajos realizados utilizando donadores de puentes de hidrógeno⁴⁸ (ácidos muy débiles) y donadores de protones, se ha podido observar que dependiendo de la basicidad de la quinona, los donadores de puentes de hidrógeno pueden asociarse solamente con el dianión formado en el segundo

proceso de electroreducción. Esto se manifiesta por un cambio a potenciales más positivos de la segunda onda de reducción, sin la pérdida de su carácter reversible. Estos cambios se hacen más pronunciados en disolventes protofóbicos, ya que los disolventes protofílicos compiten con las moléculas de quinona por los donadores de puentes de hidrógeno. Los potenciales del segundo sistema rédox llegan al punto en el cual las dos ondas se combinan en una sola y las reacciones de desproporción entre las especies de semiquinona provocan un aumento en la corriente de la primera onda de electroreducción, sin pérdida de su reversibilidad. Hay que especificar que para estos sistemas no se observaron cambios apreciables en la primera onda de electroreducción para las quinonas de menor basicidad. Otra de las cosas que se pueden establecer, es que las asociaciones por medio de puentes de hidrógeno no siempre se llevan a cabo por medio de relaciones 1:1 y por lo tanto los esquemas de protonación vía puentes de hidrógeno tienen que desarrollarse de manera general para dar cabida a todas las posibles asociaciones que pueden llevarse a cabo.



En estos casos se ha observado que el valor de las pendientes de las gráficas de potencial de media onda de la segunda electroreducción de las quinonas con respecto a la concentración del aditivo ácido, aumenta con la

basicidad de las moléculas y que para el caso de una misma quinona y el mismo aditivo ácido, esta pendiente aumenta con la disminución de la fuerza básica del disolvente. Lo anterior ha sido asociado al número de moléculas de aditivo ácido que se encuentran asociados a los procesos de electrorreducción.⁴⁸

Los cambios en los potenciales rédox de los sistemas quinoides son importantes ya que de estos dependen las diferentes actividades biológicas por las cuales son de interés estas moléculas. Dependiendo del entorno químico de las quinonas se puede modificar la capacidad de una determinada familia de moléculas para poder variar, dependiendo de los requerimientos particulares, su acción biológica.

Ahora bien, el principal objetivo de este trabajo no es el de caracterizar totalmente los fenómenos ácido-base que están acoplados a los procesos de transferencia de electrones en quinonas, sino utilizar estos fenómenos para poder controlar las diferentes rutas de electrorreducción de las quinonas y poder de esta manera *dirigir* los procesos rédox de éstas y aplicar posteriormente este conocimiento en sistemas de electrosíntesis orgánica o en el diseño de moléculas con una mejor actividad biológica por medio de la modificación selectiva de su estructura para poder de esta manera tener las propiedades deseadas en una *determinada familia de compuestos*.

Desarrollo Experimental

La vida es una serie de retos a vencer, los obstáculos sólo existen en nuestra mente. Si tenemos la suficiente fuerza de voluntad podemos decir:

¡Montaña, hazte a un lado, voy a pasar!

Y la montaña se hará a un lado.

2.Desarrollo experimental.

2.1. Instrumentación.

Los estudios de voltamperometría cíclica se realizaron en un Analizador Electroquímico Bioanalytical Systems (BAS) modelo 100B/W conectado a una computadora GATEWAY 2000 modelo 4DX-33. Con un tamaño mínimo de paso entre cada medición de potencial de $100 \mu\text{V}$ y una exactitud de $\pm 2,5 \text{ mV}$, con una corriente de salida de 190 mA .

Se utilizó una celda simple con un arreglo de tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia), un burbujeador de N_2 . Para el trabajo de voltamperometría se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vitreo con una área de 7 mm^2 marca BAS modelo MF-2012. El electrodo auxiliar utilizado es un electrodo de platino marca BAS en espiral de $23,0 \text{ cm}$ de longitud modelo MN-1033. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado, el contacto del electrodo de referencia con la disolución se hizo a través de un tubo lugin con un vidrio poroso (vicor) como medio de separación con el sistema.

Se utilizó un horno con sistema de vacío, Lab-Line modelo SQUAROID, para el secado del electrolito y de los compuestos amortiguadores del nivel de acidez.

2.2. Reactivos.

Las anilinoperezonas estudiadas fueron sintetizadas en el Instituto de Química, UNAM por el Dr. Gabriel Cuevas.

La pureza de los compuestos estudiados se verificó por cromatografía de capa fina usando placas de aluminio recubiertas con gel de sílice 60F251 de Merck.

Para los estudios electroquímicos se utilizó como disolvente acetonitrilo (AN) grado espectroscópico con un 99,5% de pureza. Se utilizó CaCl_2 en granalla para el secado del acetonitrilo. El tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TFBTEA) utilizado como electrolito soporte tenía un 99% de pureza y un peso molecular de 217,06 g/mol. El benzoato de sodio (NaBz) y el ácido benzoico (HBz) utilizados para el amortiguamiento del pH ambos con un grado de pureza de 99%, el hidróxido de tetrametilamonio ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{OH}^-$) utilizado para la síntesis del fenolato de tetrametilamonio ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{O}^-$) fue una disolución acuosa de concentración 0,1 M. Se utilizó fenol (O^-H) a granel purificado por recristalización en hexano. Todos los reactivos antes mencionados fueron marca Aldrich excepto el pentóxido de fósforo el cual fue de marca Merck con un 98,0% de pureza.

La alúmina utilizada para el pulido de los electrodos con un tamaño de partícula de 0,05 micras de diámetro fue marca Buehler.

Para la recristalización del electrolito soporte se utilizaron mezclas de hexano y acetona, ambos con 99,99 % de pureza marca J.T. Baker. La tela para el pulido de los electrodos fue marca BAS modelo MF-1040

2.2.1. Purificación de Acetonitrilo.

1,5 L de acetonitrilo se secaron sobre 300 g de cloruro de calcio previamente secado por espacio de 24 h en una estufa a 130 °C, durante 12 h. Posteriormente, el acetonitrilo se separó por decantación del CaCl_2 y se colocó junto con 10 g de pentóxido de fósforo dentro un sistema de destilación consistente en un matraz bola de 2 L, una columna Vigreux de 30 cm de longitud, un refrigerante de 30 cm de largo y un colector de destilado. El acetonitrilo se destilo inmediatamente antes de usarse.

2.2.2. Preparación del fenolato de tetrametilamonio.

Para la preparación del fenolato de tetrametilamonio se utilizaron cantidades equimolares de fenol e hidróxido de tetrametilamonio. Para lo anterior, 10 mL de la disolución de hidróxido de tetrametilamonio 0,1 M se colocaron en un matraz bola de 50 mL con boca esmerilada de junta 24/40, y se agregaron 0,941 g de fenol agitándose la mezcla por espacio de dos horas, hasta que desaparecieron las dos fases que se formaron.

Después de lo anterior, se evaporó el exceso de agua por medio de calentamiento al vacío a una temperatura de 60° C. Cuando se obtuvo un líquido viscoso de color amarillo oscuro, el matraz se enfría en un baño de hielo para precipitar el fenolato, el que se presenta en forma de un sólido blanco de consistencia parecida al algodón. Este sólido se lavó con acetona hasta que ésta ya no presentó coloración amarilla al decantarse. El sólido se secó al vacío a una temperatura no mayor de 45° C y se almacenó bajo esas condiciones.

Por ser el fenolato de tetrametilamonio una sustancia altamente higroscópica y que se descompone a temperaturas mayores de 50° C y al contacto con el aire se pesó inmediatamente antes de su utilización transportándose en desecador.

2.3. Medios de nivel de acidez amortiguado.

2.3.1 Preparación del medio electrolítico. Medio aprótico.

Como medio aprótico se preparó una disolución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TFBTEA) 0,1 M en acetonitrilo destilado sobre pentóxido de fósforo. Previo a la preparación de las disoluciones el TFBTEA se recrystalizó empleando la técnica de par de disolventes, utilizando acetona-hexano y enfriando con hielo, los cristales se filtraron al vacío y se secaron en un rotavapor a 60°C durante 8 h. Una vez preparado el medio aprótico se burbujeó con N₂ durante 50 minutos

2.3.2. Preparación de la disolución de control del nivel de acidez con NaBz.

Para el estudio a $p\text{CH}_3\text{CNH}^+=20$, el medio aprótico se saturó con benzoato de sodio (aproximadamente 10 mg por 5 mL). Previamente el benzoato de sodio se secó en la estufa a 120°C durante 12 h y se utilizó inmediatamente después de enfriarse. Para evitar que se hidratara el benzoato de sodio, el cual es muy higroscópico, éste se mantuvo dentro de un desecador durante el tiempo en que permaneció fuera de la estufa. Antes de las mediciones electroanalíticas, el medio se burbujeó con N_2 durante 10 minutos.

2.3.3. Preparación de la disolución amortiguadora HBz/NaBz.

En el caso de las disoluciones amortiguadoras a $p\text{CH}_3\text{CNH}^+=18,2$; a la disolución anterior del medio electrolítico saturada con benzoato de sodio, se agregaron $100 \mu\text{L}$ de una disolución $0,1 \text{ M}$ de ácido benzoico y se dejó burbujear N_2 durante 10 minutos antes de usarse.

2.3.4. Preparación de la disolución amortiguadora fenol/fenolato.

Para este sistema se preparó una disolución 2mM de $\text{Me}_4\text{N}^+\phi\text{O}^-$ ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+=26,7$) utilizando el medio aprótico como disolvente, la disolución se burbujeó con nitrógeno por 10 minutos antes de usarse.

2.4. 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 1mM y aforando con la disolución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio previamente burbujeada con N₂ durante 50 minutos y después de una corrida de prueba para constatar la ausencia de actividad electroquímica de la solución electrolítica sin analito.

2.5. Voltamperometría cíclica.

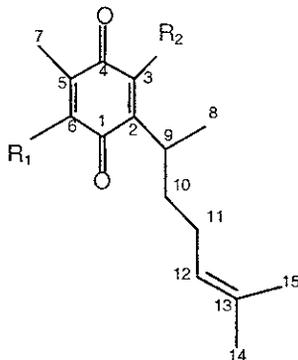
El estudio del comportamiento electroquímico de las anilino-perezonas que se enlistan en la figura 1 se llevó a cabo por medio de la técnica electroanalítica de voltamperometría cíclica.

Estos compuestos se trabajaron en todos los medios anteriormente mencionados, además, al medio de fenolato de tetrametilamonio se le realizaron adiciones de una disolución 0,1 M de ácido benzóico 0,1 M en acetonitrilo de 20 en 20 μL hasta 160 μL y después se le adicionaron 0,00365 g de HBz sólido. Para el trabajo en medio ácido se realizaron adiciones al medio aprótico de una disolución de ácido perclórico 0,1 M en acetonitrilo de 10 en 10 μL hasta 50 μL .

Todos los compuestos a cada nivel de acidez 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 y 9000 mV/s.

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.

Tabla 2. Estructura de los compuestos estudiados en este trabajo.



Compuesto	R ₁	R ₂
PZ	H	-OH
APZ	-NHC ₆ H ₅	-OH
<i>p</i> -MeOAPZ	-NHC ₆ H ₄ <i>p</i> -OCH ₃	-OH
<i>p</i> -BrAPZ	-NHC ₆ H ₄ <i>p</i> -Br	-OH
<i>p</i> -MeAPZ	-NHC ₆ H ₄ <i>p</i> -CH ₃	-OH
<i>p</i> -CNAPZ	-NHC ₆ H ₄ <i>p</i> -CN	-OH
PZm	H	-OCH ₃
APZm	-NHC ₆ H ₅	-OCH ₃
<i>p</i> -MeOAPZm	-NHC ₆ H ₄ <i>p</i> -OCH ₃	-OCH ₃
<i>p</i> -BrAPZm	-NHC ₆ H ₄ <i>p</i> -Br	-OCH ₃
<i>p</i> -MeAPZm	-NHC ₆ H ₄ <i>p</i> -CH ₃	-OCH ₃
<i>p</i> -CNAPZm	-NHC ₆ H ₄ <i>p</i> -CN	-OCH ₃

Resultados y Discusión

Pido en mi interior, tener claridad de pensamientos y porque mis prejuicios ni me cieguen a la verdad.

Pido en mi interior, poder reconocer el valor de los que me rodean.

Pido en mi interior, ser humilde en mis logros y aceptar con honor mis fracasos.

Pero sobre todo pido, porque el conocimiento ya no cause dolor.

Que la ciencia ayude y no destruya.

Pido porque el saber no sustituya al corazón.

3. Resultados y Discusión.

El estudio de las quinonas es de gran importancia ya que ellas participan en una gran cantidad de procesos biológicos. De esta forma, la perezona, cuyos derivados se estudiaron en este trabajo, ha presentado una gran variedad de actividades biológicas. Entre las más importantes se encuentra su utilización como antiparasitario en el control del *Tripanosoma mega* y *Crithidia fasciculata*⁴⁹. Otra de las propiedades que se están estudiando para la perezona es la regulación de los niveles de glucosa en la sangre⁵⁰. Las actividades antes mencionadas están relacionadas con los potenciales de reducción de esta quinona.

Por lo anterior, es necesario estudiar el comportamiento electroquímico de este tipo de moléculas con el propósito de poder comprender de una manera más completa, la forma en la que influyen en determinados procesos metabólicos y cómo, a su vez, éstas son afectadas por las condiciones del entorno.

De esta forma, se ha descrito en la literatura^{33,35} que el comportamiento electroquímico de diferentes especies químicas en medios apróticos puede modificarse a través de cambios en el nivel de acidez del medio de trabajo. Estas modificaciones dependen a su vez de las características de la molécula estudiada (existencia de protones ácidos, efectos estructurales, etc.). Con el fin de profundizar más en el estudio de las formas en las que las propiedades del medio afectan a los procesos de electrorreducción de las quinonas, en este trabajo se llevó a cabo lo siguiente:

- 1) Estudio electroquímico de anilino-p-terazonas metiladas, en medio aprótico, así como en diferentes medios de nivel de acidez amortiguado.
- 2) Estudio electroquímico de anilino-p-terazonas en medio fenol/fenolato en AN con modificaciones del nivel de acidez del medio a través de adiciones de ácido benzoico.
- 3) Estudio electroquímico de anilino-p-terazonas en medio de ácido perclórico en AN.

3.1. Resultados preliminares y justificación de la metodología utilizada.

En trabajos anteriores⁵¹ se ha observado que el comportamiento electroquímico de la perezona y sus anilinderivados se aparta del comportamiento típico de las quinonas en medios apróticos. Si comparamos el voltamperograma cíclico (VC) de la perezona (PZ) (figura 2a) con el de la 1,4-benzoquinona (BQ) (figura 2b), podemos apreciar que las principales diferencias entre éstas radican en:

1. Las dos ondas rédox de la BQ tienen características de transferencia rápida de electrones (ondas I y II) y siguen un mecanismo EE, mientras que para la PZ su primera onda de electrorreducción (I') tiene propiedades de una transferencia lenta de electrones.
2. Mientras que para la BQ la separación entre los picos de reducción correspondientes a la primera y segunda transferencia de electrones es cercana al valor típico para este tipo de procesos (500 mV)⁵², para la perezona esta diferencia es prácticamente igual a 800 mV. Lo anterior implicaría que el segundo proceso de electrorreducción de la PZ requiere de una mayor cantidad de energía para llevarse a cabo.

Al analizar la estructura de la PZ (Tabla 2) se puede observar que el principal elemento que puede provocar esta diferencia de comportamiento, es la

presencia de un protón con propiedades ácidas en la posición C₃ del anillo quinoide.

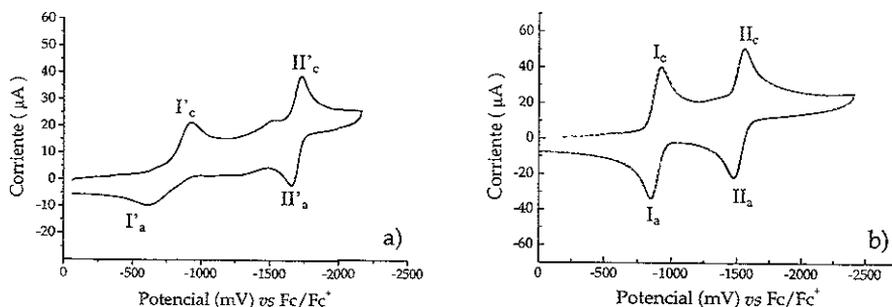


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos de a) PZ y b) BQ en concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en AN. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de carbón vítreo, área 7mm².

La presencia de este grupo -OH, también afecta las propiedades electroquímicas de los anilinderivados de PZ (APZs) estudiados en este trabajo; por lo que se requiere de un estudio sistemático para poder establecer la influencia de este protón ácido y poder definir la forma en como este afecta los mecanismos de electrorreducción de la perezona y sus anilinderivados. Con este propósito, se probaron diferentes metodologías y se ejemplifican con la *p*-MeOAPZ (figura 3). Una de éstas, consistió en eliminar el protón ácido de la estructura de la PZ y sus derivados, metilando al grupo -OH, para comprobar si su comportamiento atípico se debía a la presencia de éste. Se encontró que se recuperaba el comportamiento típico de las quinonas, es decir, la presencia de dos ondas reversibles debidas a la transferencia de un electrón cada una (figura 3b). Aquí se pudo comprobar también que el protón del grupo anilina de las APZs no

tiene propiedades ácidas, ya que de lo contrario no se hubieran obtenido los resultados anteriores. Una vez que se comprobó que el protón de las APZs tiene propiedades ácidas que complican sus procesos de electrorreducción, se utilizaron equilibrios ácido-base para poder controlar los mecanismos de transferencia de electrones. En una primera serie de experimentos se utilizó una base débil, el benzoato de sodio (NaBz) para eliminar el protón ácido de la PZ y de las APZs (figura 3c). Al continuar apareciendo la onda I'_c se observó que esta base no es lo suficientemente fuerte para poder desprotonar a las APZs. De esta forma, surgió la necesidad de encontrar otra base lo suficientemente fuerte para poder reaccionar con las APZs. Para lo anterior, se utilizó el fenolato de tetrametilamonio ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{fO}^-$) con el cual se logró modificar el comportamiento electroquímico de estas moléculas (figura 3d). Otra metodología para controlar las reacciones de autoprotónación, fue por medio de la presencia de aditivos ácidos que inhiben las reacciones de autoprotónación de las APZs. Para este caso, se utilizaron dos alternativas, la utilización de un ácido débil, el ácido benzoico, como donador de protones, (figura 3e) y un ácido fuerte, como el ácido perclórico (figura 3f). Con base en lo anterior se analizó el comportamiento electroquímico de las anilino-perezonas en las diferentes posibilidades mencionadas.

En este punto, es importante recordar que el objetivo de este trabajo es estudiar como controlar las reacciones de autoprotónación de las APZs y establecer como dichas reacciones se modifican éstas con los cambios estructurales de las moléculas y del medio electrolítico.

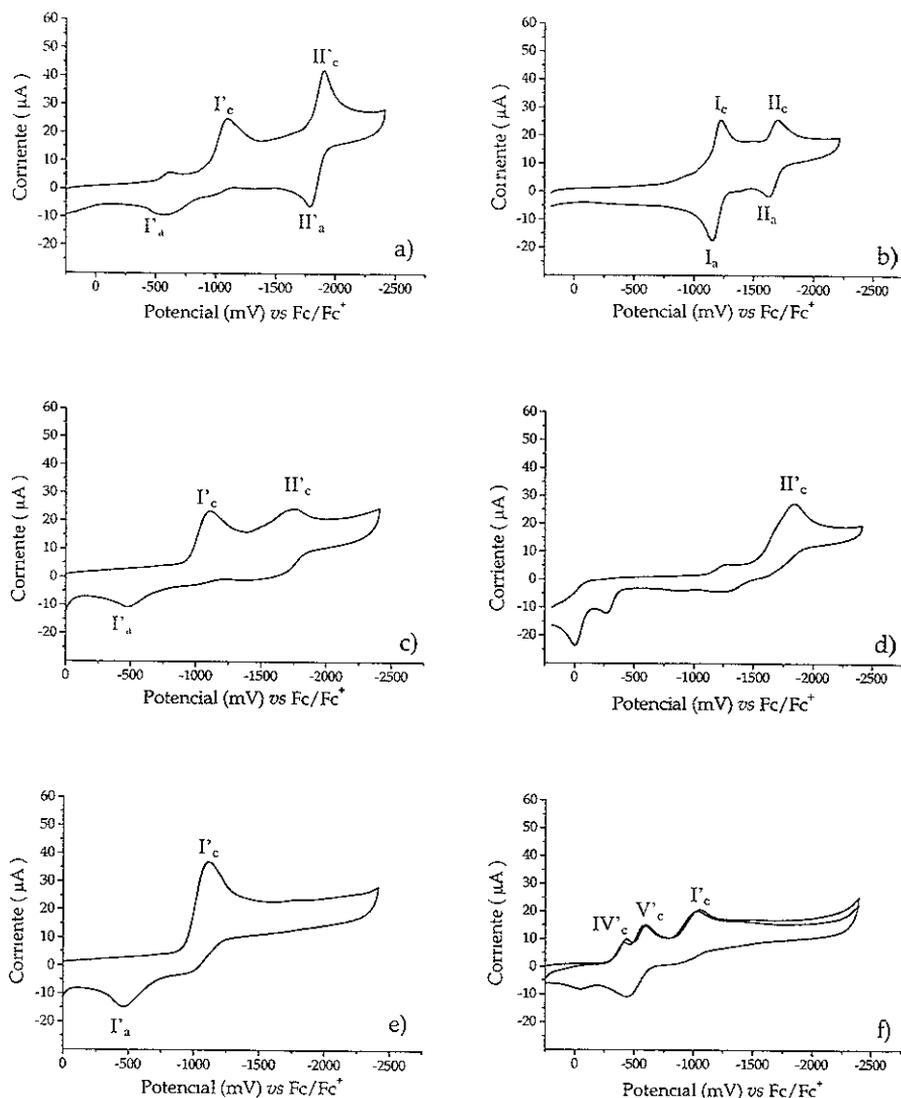


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de a) *p*-MeOAPZ y b) *p*-MeOAPZm en concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en AN, *p*-MeOAPZ en c) en medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz, d) en medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz + 100 μL de HBz, e) 0,1 M en AN, e) en medio de TFBTEA 0,1 M y 2 mM de $\text{Me}_4\text{N}^+\text{O}^-$ en AN y f) en medio de TFBTEA 0,1 M y HClO_4 0,6 mM en AN. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de carbón vítreo, área 7mm².

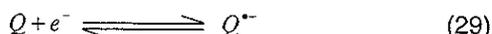
3.2. Comportamiento electroquímico de anilínoperezonas metiladas.

3.2.1. Electroquímica de APZms en medio aprótico.

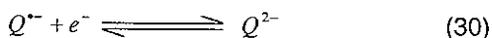
Los VC de las APZms en medio aprótico (figuras 4a) presentan el comportamiento típico de las quinonas (Q), mostrando dos sistemas rédox reversibles con la transferencia de un electrón cada uno. Los potenciales para la primera onda de electroreducción (E_{pcI}) de las APZms se encuentran en el intervalo de potencial de -1096 a -1223 mV con respecto al par Fc/Fc^+ . La segunda onda de electroreducción tiene potenciales (E_{pcII}) en el intervalo de -1594 a -1762 vs Fc/Fc^+ . Las tablas 3 y 4 muestran los valores de los parámetros electroquímicos de las APZms. Aunque de manera general, para sistemas de transferencia rápida de electrones se informan los potenciales de media onda ($E_{1/2}$), en este trabajo sólo se informan los valores de potenciales de reducción de pico catódico (E_{pc}). Lo anterior, se debe a que más adelante se van a comparar estos resultados con los correspondientes a las anilínoperezonas no metiladas (APZs) y para estas no es posible calcular un potencial de media onda, por no ser sistemas reversibles, por lo que sólo se utilizan los E_{pc} para fines comparativos.

En este medio electrolítico, se puede observar que los valores de las diferencias de potencial ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) y la relación de las corrientes de pico anódico (i_{pa}) y pico catódico (i_{pc}) (tablas 3 y 4) tienen valores cercanos a los descritos en la literatura para sistemas de transferencia rápida de electrones⁵³. Además, la diferencia entre los potenciales de las ondas I y II es cercana a 500

mV, valor característico de sistemas orgánicos que se reducen de forma reversible en dos pasos sucesivos de un electrón cada uno. En este caso, la primera transferencia de electrones corresponde a la onda I (ecuación 29):



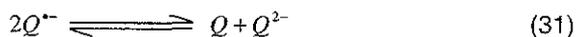
y la segunda transferencia de electrones corresponde a la onda II (ecuación 30):



Otro resultado que sustenta lo anterior, es la tendencia lineal de las gráficas de corriente de pico catódico (i_{pc}) vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($v^{1/2}$) (figura 5a) para los picos I y II. Por otra parte, el hecho de que los valores de la función corriente ($i_{pc}v^{-1/2}c^{-1}$) para ambos picos de estos compuestos se mantengan constantes con respecto al logaritmo de la velocidad de barrido de potencial ($\log v$), indica la ausencia de reacciones químicas acopladas a la transferencia de electrones. La gráfica típica de estos compuestos se presenta en la figura 6a.

Otro aspecto interesante que se puede observar, es el hecho de que los valores de la función corriente para la segunda onda de electroreducción son siempre menores a los de la primera onda (tabla 4), lo que no corresponde a sistemas de reacciones del tipo EE. Ya ha sido informado⁵⁴ que estos fenómenos

indican la existencia de reacciones químicas posteriores a la primera transferencia de electrones, las que consumen parcialmente al anión-radical semiquinona generado en el primer paso rédox, el cual se reduce subsecuentemente en el segundo paso de transferencia de electrones. Estas reacciones pueden ser de dismutación del anión-radical semiquinona (ecuación 31) o de dimerización del mismo⁵⁵ (ecuación 32).



Es conveniente aclarar que los valores de la función corriente presentados en la tabla 4, corresponden al valor de la zona constante de las gráficas respectivas, en donde el sistema está controlado por difusión. Por lo mismo, los VC informados se presentan a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s, para asegurar que no hay complicaciones cinéticas.

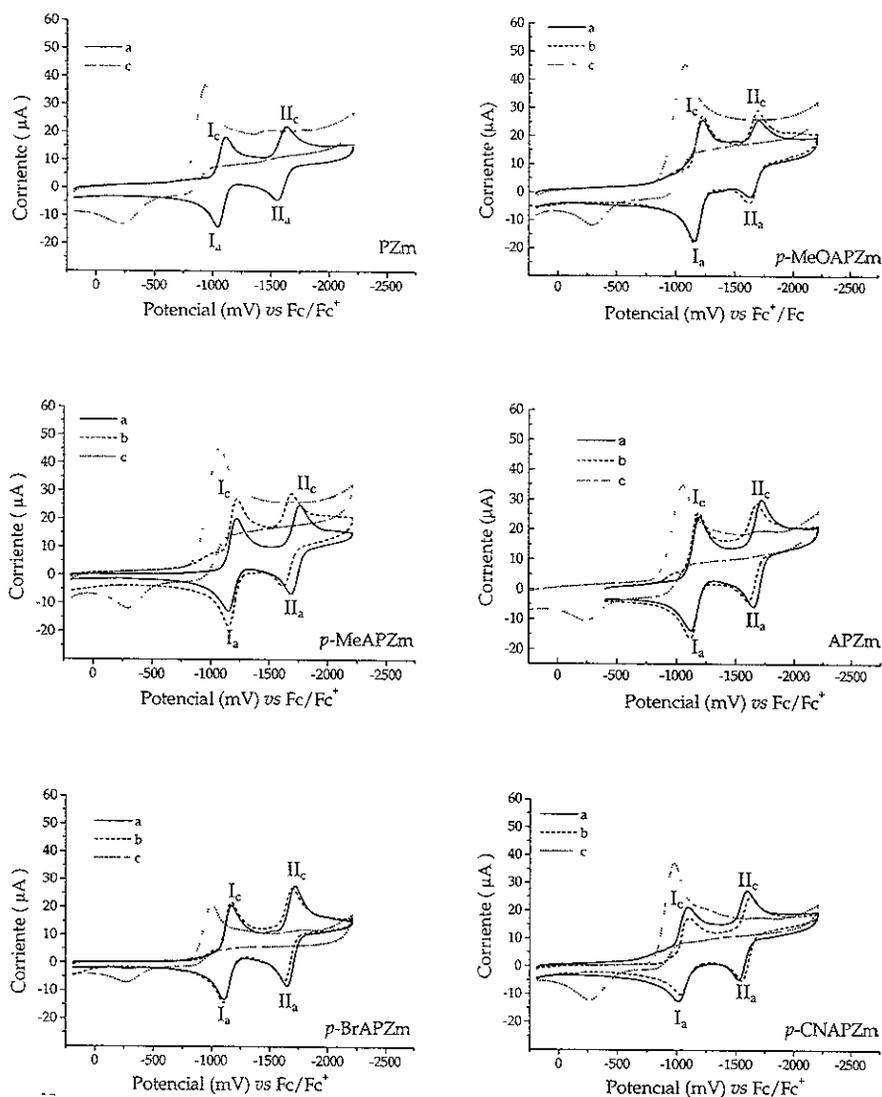


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de PZm y APZms en concentración 1mM en a) medio de TFBTEA 0,1 M en AN, b) medio de TFBTEA 0,1 M en AN saturado con 10 mg de NaBz, $p\text{CH}_3\text{CNH}^+=20$; c) medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 100 μL de HBz 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz, $p\text{CH}_3\text{CNH}^+=18,2$. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm².

Tabla 3. Valores de E_p , ΔE_p y ΔE_{pi} de APZms para la primera y segunda onda de electroreducción.

Compuesto	σ^a	E_{pc}^b (mV)			E_{poll}^b (mV)			ΔE_{pi} (mV)			
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	
PZm		-1113		-938	-1635		68		697		79
<i>p</i> -MeOAPZm	-0,27	-1223	-1223	-1074	-1731	-1692	60	69	771	65	74
<i>p</i> -MeAPZm	-0,17	-1216	-1215	-1071	-1762	-1688	69	64	768	73	76
APZm	0	-1197	-1184	-1057	-1714	-1672	70	66	795	63	68
<i>p</i> -BrAPZm	0,23	-1165	-1171	-1000	-1646	-1696	69	66	719	72	71
<i>p</i> -CNAPZm	0,66	-1096	-1107	-980	-1594	-1627	76	73	699	62	73

^a Constante σ_p de Hammett. ^b Medidos por voltamperometría cíclica a 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo, de 7 mm² de superficie, y referidos al par Fc/Fc⁺. ^c Inestable en el medio de trabajo. A. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN. B. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz. C. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz + 100 μ L de HBz 0,1 M en AN.

Tabla 4. Valores de i_{pa}/i_{pc} y $i_{pc}v^{-1/2}C^{-1}$ de APZms para la primera y segunda onda de electroreducción.

Compuesto	σ^a	i_{pa}/i_{pc} (I) ^b			i_{pa}/i_{pc} (II) ^b			$i_{pc}v^{-1/2}C^{-1}$ (I) ^b			$i_{pc}v^{-1/2}C^{-1}$ (II) ^b		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
PZm		1,03		0,207	1,06		34,13		107,0		25,46		
<i>p</i> -MeOAPZm	-0,27	1,16	1,03	0,177	1,05	1,06	44,35	43,72	126,6	31,65	22,31		
<i>p</i> -MeAPZm	-0,17	0,84	0,71	0,264	0,94	0,93	51,68	58,41	114,8	45,61	39,84		
APZm	0	0,81	0,92	0,174	1,01	1,14	62,58	60,94	99,50	48,94	47,23		
<i>p</i> -BrAPZm	0,23	0,80	0,78	0,227	1,18	1,11	31,36	68,10	64,23	16,78	36,64		
<i>p</i> -CNAPZm	0,66	1,02	0,70	0,287	1,15	1,21	48,39	53,32	116,3	35,62	35,72		

^a Constante σ_p de Hammett. ^b Medidos por voltamperometría cíclica a 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo, de 7 mm² de superficie, y referidos al par Fc/Fc⁺. ^c Inestable en el medio de trabajo. A. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN. B. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz. C. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz + 100 μ L de HBz 0,1 M en AN.

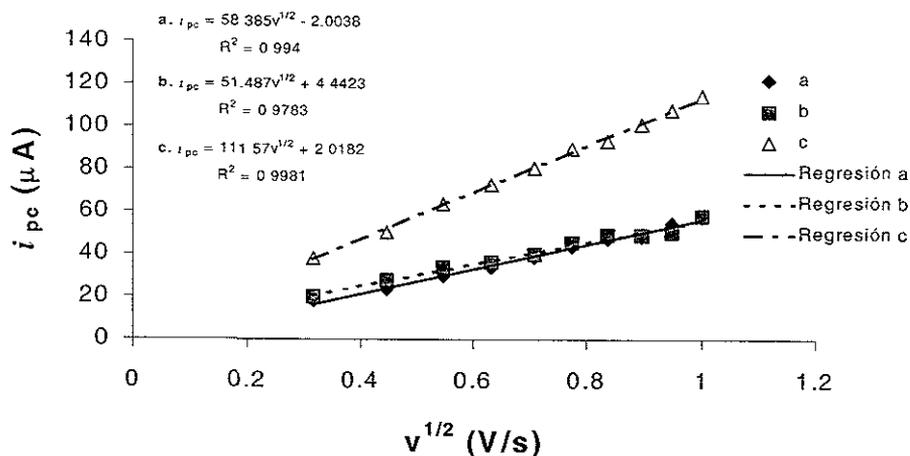


Figura 5. Gráficas de la corriente del pico catódico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para *p*-MeAPZm en concentración 1mM en a) medio de TFBTEA 0,1 M en AN, b) medio de TFBTEA 0,1 M en AN saturado con 10 mg de NaBz c) medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 100 μL de HBz 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz. Electrodo de carbón vítreo de 7mm². El comportamiento de las funciones voltamperométricas para las demás APZms es similar al informado en esta figura.

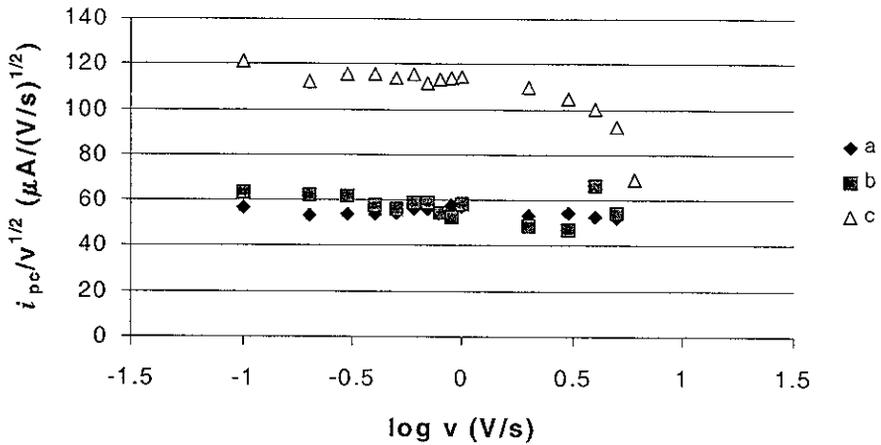


Figura 6. Gráficas de la función corriente vs el logaritmo de la velocidad de barrido para *p*-MeAPZm en concentración 1mM en a) medio de TFBTEA 0,1 M en AN, b) medio de TFBTEA 0,1 M en AN saturado con 10 mg de NaBz c) medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 100 μL de HBz 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz. Electrodo de carbón vítreo de 7mm^2 . El comportamiento de la corriente del pico de reducción para las demás APZms es similar al informado en esta figura.

3.2.2. Electroquímica de APZms en medio saturado con NaBz ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+=20$).

Si se analiza la estructura de las APZms (tabla 2) se puede observar que éstas carecen de protones ácidos. Por lo mismo, se esperaría que la presencia de una especie básica en el medio electrolítico no afectara su comportamiento electroquímico. Los VC de las APZms en medio saturado con NaBz (figuras 4b), mostraron que no hay cambios de importancia en la forma y posición de las ondas de electroreducción. Así, los potenciales de reducción para la primera onda (E_{pcl}) se encuentran en un intervalo comprendido entre -1107 y -1223 mV con respecto al par Fc/Fc^+ . Para la segunda onda de electroreducción, sus valores de potencial de pico catódico (E_{pcII}) están entre -1627 y -1692 mV, también con respecto al par Fc/Fc^+ . Los valores anteriores están de acuerdo con los correspondientes a las APZms en medio aprótico.

En este medio electrolítico, la PZm no tuvo la estabilidad necesaria para poder realizar su estudio electroquímico, por lo que su voltamperograma correspondiente a este medio no se presenta.

Algunos de los voltamperogramas presentaron ciertas diferencias, esto se debió, a que el NaBz utilizado puede hidratarse rápidamente para formar HBz, el cual es una impureza constante en esta sal. A pesar de lo anterior, el mecanismo general de electroreducción en este sistema se mantiene sin cambios y

corresponde a las reacciones (29) y (30). Lo que se comprueba al comparar las gráficas de la función corriente en medio básico (figura 6b) con la correspondiente en medio aprótico (figura 6a). En estas gráficas se puede apreciar que no hay cambios perceptibles entre los dos medios, con respecto a sus mecanismos de electroreducción. El hecho de que la función corriente sea constante nos indica que la reacción de transferencia de electrones está controlada por difusión y que no existen complicaciones de tipo cinético. El comportamiento mostrado en la figura 6 es similar en todas las APZms estudiadas.

De la misma forma, el valor de la función corriente vs el logaritmo de la velocidad de barrido de potencial y la pendiente de las curvas de la corriente de pico catódico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, dependen de la concentración del analito, del coeficiente de difusión del mismo y del número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico. Dado lo anterior, si se utiliza la misma concentración del analito y se asume que su coeficiente de difusión no cambia de un nivel de acidez a otro, podemos establecer que en estos dos medios se intercambia el mismo número de electrones, que para este caso particular es igual a uno (reacción 29).

3.2.3. Electroquímica de APZms en medio de HBz/NaBz ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+=18,2$).

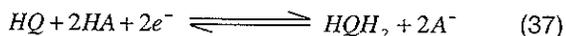
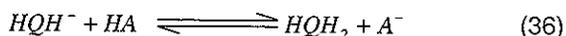
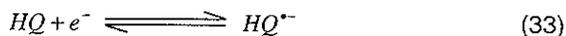
Si bien las moléculas de APZms no tienen propiedades básicas apreciables frente a los ácidos débiles, las especies electrogeneradas si las tienen y pueden aceptar uno o dos protones. Esto implica que la presencia de un aditivo ácido puede modificar el mecanismo de electrorreducción de estos compuestos.

En el medio electrolítico de HBz/NaBz el comportamiento electroquímico de las APZms es visiblemente diferente al encontrado en los medios aprótico y saturado de NaBz. En primera instancia, se aprecia la desaparición de la segunda onda de electrorreducción (figuras 4c), así como un desplazamiento a potenciales menos negativos del primer pico de reducción (E_{pc1}) y la corriente asociada a este pico de reducción (I_c), presenta un aumento considerable con respecto a la de los picos que aparecen en los medios aprótico y saturado con NaBz. Para este sistema, los valores de los E_{pc1} varían en un intervalo de -980 a -1074 mV con respecto al par Fc/Fc^+ .

Los valores de las relaciones $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ y del ΔE_p (tablas 3 y 4), para el primer pico de reducción, indican que en estos sistemas se tiene un proceso de transferencia lenta de electrones, ya que los valores de estos parámetros se alejan de los característicos de sistemas rápidos, que son de uno para las relaciones

i_{pa}/i_{pc} y de 60 mV para los ΔE_p . Se observó que los ΔE_p se encuentran entre 697 y 795 mV y los valores de las relaciones de corriente anódica y catódica se sitúan todas por debajo de 0,3.

Para estas quinonas se encontró que la presencia de un aditivo ácido (HA) modifica sus procesos de electroreducción, los que pasan de un sistema de reacciones dado por las ecuaciones (29) y (30) al siguiente sistema:



El esquema anterior pretende ser general por lo que HQ representa a una quinona que puede o no tener un protón ácido en su estructura. En el presente caso, cuando tenemos un donador externo de protones, el anión-radical semiquinona generado en el primer proceso de transferencia de electrones es protonado por el aditivo ácido (ecuación 34). Lo anterior, da lugar a la formación del radical neutro semiquinona, el cual se reduce a un potencial más anódico (ecuación 35) que el anión-radical. Por esto, el segundo proceso de transferencia de electrones tiene lugar al potencial correspondiente a la primera onda de electroreducción, lo cual es el resultado del proceso global (ecuación 37).

El aumento en la corriente del pico I_c corresponde al paso de un sistema de intercambio de un electrón (ecuación 29) a otro en el que se intercambian dos electrones (ecuación 37). Para este medio electrolítico, también se observa que la función corriente se mantiene constante (en un intervalo de velocidades de barrido de 100 a 1000 mV/s, figura 6c), a pesar de que se tienen reacciones químicas acopladas a los procesos de transferencia de electrones. Esto significa que la velocidad de las reacciones de protonación es muy alta, por lo que a las velocidades de barrido de potencial con las que perturbamos al sistema, sólo podemos observar el proceso global (37). Sin embargo, cuando aumentamos la velocidad de barrido de potencial por encima de 1000 mV/s la función corriente comienza a decaer (figura 6c). En este punto se debe aclarar que los valores informados para las funciones corriente de la tabla 4, se tomaron de la zona de valor constante de la función corriente. Como se puede observar en la figura 6c, la función corriente decae a velocidades de barrido de potencial mayores de 1000 mV/s. Esto indica que bajo estas condiciones, las reacciones de protonación comienzan a ser rebasadas por la velocidad de barrido, por lo que el proceso se encuentra dominado por la cinética de la transferencia de protones. Por lo cual, a una velocidad de barrido dada, el valor de la función corriente descendería al nivel que corresponde a la transferencia de un solo electrón, lo que significa que bajo estas condiciones no se da tiempo a que se lleven a cabo las reacciones de protonación. En este trabajo, no se llegó a esta condición límite, debido a que no fue posible variar la velocidad de barrido de potencial a valores más altos de 10V/s.

La misma función corriente nos da evidencia de un cambio en el mecanismo de electroreducción, ya que como se había mencionado con anterioridad, ésta depende del número de electrones intercambiados, si se fijan todas las demás condiciones de trabajo. En este caso, se puede observar que el valor de las funciones corriente en medio de HBz/NaBz son dos veces mayores que las correspondientes a los medios aprótico y saturado con NaBz (tabla 4). Lo anterior se sustenta además por los cambios de la pendiente de las gráficas de la corriente de pico catódico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (figura 5c), la que aumenta en el medio de HBz/NaBz. Esto comprueba que la presencia del medio HBz/NaBz modifica el mecanismo de reducción a un intercambio de dos electrones, de acuerdo a la ecuación (37).

3.2.4. Efecto de los sustituyentes en la reducción electroquímica de APZms.

En primera instancia se encontró que la introducción de un grupo anilino en la posición C₆ del anillo quinoide de la PZm, no modificó el mecanismo de reducción de esta molécula (figura 7). En este caso, sólo se observó un desplazamiento del potencial de reducción de los dos procesos de transferencia de electrones hacia potenciales más catódicos, de -1113 en PZm a -1197 mV en APZm (tabla 3 y figura 7) para el primer proceso de electrorreducción, mientras que el desplazamiento para el segundo proceso es de -1635 en PZm a -1714 mV en la APZm. Este desplazamiento se debe al aumento de la densidad electrónica en el anillo quinoide, por la introducción de un grupo anilino en la posición C₆ de dicho anillo, afectando principalmente al segmento C₆-C₅-C₄-O₄ (tabla 2).

Cuando se realizan estudios sistemáticos del efecto de los sustituyentes, generalmente se utiliza la ecuación de Hammett (ecuación 38).

$$\log \frac{K_a^{X-C_6H_4COOH}}{K_a^{C_6H_5COOH}} = \sigma_x \rho \quad (38)$$

En donde $K_a^{X-C_6H_4COOH}$ y $K_a^{C_6H_5COOH}$ son las constantes de acidez, respectivamente, del ácido benzoico sustituido (con un sustituyente X) y del ácido benzoico sin sustituir.

σ es la constante del sustituyente y es una medida del efecto de éste sobre la acidez del ácido benzóico. Un átomo de hidrógeno tiene un valor de σ igual a cero. Los sustituyentes que provocan un aumento en la acidez del ácido benzóico tienen valores positivos ($\sigma > 0$). Por el contrario, los sustituyentes que disminuyen la acidez del ácido benzóico tienen valores negativos ($\sigma < 0$). Es conveniente mencionar, que la constante σ_x contiene las contribuciones de los efectos polares y de resonancia del sustituyente y se le correlaciona con alguna propiedad fisicoquímica del sistema a estudiar, cuya magnitud dependa de la densidad electrónica. σ es una medida del efecto electrónico de los sustituyentes y depende del tipo y posición del sustituyente, pero es independiente del grupo electroactivo, de la reacción involucrada y de las condiciones de reacción. El subíndice p se refiere al efecto del sustituyente cuando éste se encuentra en la posición *para* del anillo aromático.

La constante de proporcionalidad (ρ) constituye una medida de la sensibilidad de una reacción particular respecto a un cambio del sustituyente. Se conoce como la constante de la reacción, y se define igual a uno para la ionización de los ácidos benzóicos. El valor de ρ_x depende del tipo del grupo electroactivo, de la composición del medio electrolítico y de la temperatura, pero es independiente de la clase y posición de los sustituyentes.

La ecuación de Hammett (ecuación 38) se conoce como una relación lineal de energía libre, porque expresa una relación lineal entre la variación de la energía libre (ΔG°) de un sistema de referencia, sin sustituir, con respecto a otro sustituido.

La ecuación de Hammett-Zuman (ecuación 38') es la aplicación de la ecuación de Hammett a parámetros electroquímicos, en donde se relaciona el efecto electrónico de los sustituyentes (σ_x) con respecto a los potenciales redox (E_p), quedando en la forma siguiente (ecuación 38'):

$$\Delta E_{pc} = \rho_\pi \sigma_p \quad (38')$$

En este trabajo: $\Delta E_{pc} = E_{pcX} - E_{pcH}$, siendo E_{pcH} el potencial de pico catódico del compuesto padre y E_{pcX} el potencial del pico catódico del compuesto conteniendo al sustituyente X.

La relación obtenida de los resultados experimentales en medio aprótico para el primer pico de electroreducción de las APZms, con la sigma para de Hammett (σ_p), mostraron una tendencia lineal, cuyo ajuste se muestra en la ecuación (39):

$$\Delta E_{pc} (mV) = 147\sigma_p - 0,0005 \quad (r=0,9814, n=5)^{\S} \quad (39)$$

^{\S} La representación gráfica de esta ecuación se encuentra en la figura 8.

El valor de la ordenada al origen cercano a cero indica que esta expresión concuerda con la ecuación de Hammett-Zuman, lo que expresa que el sistema es sensible al efecto de los sustituyentes. Es importante mencionar, que los valores de los parámetros de correlación lineal típicos de estas expresiones, se consideran aceptables por arriba de 0,8⁵⁶. La magnitud de la pendiente ($\rho_\pi = 147$) indica que para este sistema existe una importante influencia de los sustituyentes sobre el proceso de electroreducción de las quinonas estudiadas. El valor positivo de ρ_π en la ecuación anterior significa que el proceso de transferencia de electrones en estas moléculas se ve favorecido por una disminución en la densidad electrónica del grupo electroactivo. Por el contrario, un aumento en la densidad electrónica en este grupo dificultaría la transferencia de electrones. El valor positivo de ρ_π indica que la presencia de sustituyentes electroattractores, por ejemplo *p*-CN y *p*-Br, llevaron los E_{pc} a valores más positivos que el correspondiente al compuesto padre. En tanto que los grupos electrodonadores, por ejemplo *p*-Me y *p*-MeO, desplazaron los E_{pc} a valores más negativos que el compuesto padre (tabla 3).

En el medio de HBz/NaBz, se encontró también una variación lineal del potencial de pico catódico (E_{pc}) con respecto a las σ_p de Hammett, obteniéndose la siguiente función para este sistema:

$$\Delta E_{pc} (mV) = 112\sigma_p - 0,0107 \quad (r=0,9161, n=5)^{\S} \quad (40)$$

[§] La representación gráfica de esta ecuación se encuentra en la figura 8.

En este caso, se observa que la ordenada al origen no es estrictamente cero, como ocurre en el medio aprótico (ecuación 39). Esta diferencia se debe a que en el caso del medio aprótico, el potencial de pico sólo tiene la contribución de la transferencia de carga, mientras que en el caso del medio de HBz/NaBz, el potencial de pico tiene asociado además los procesos de protonación, los cuales también se verán modificados por el efecto de los sustituyentes. Este hecho explica así mismo, la diferencia entre los valores de p_{π} , de 147 mV para el medio aprótico a 112 mV para el sistema con HBz/NaBz.

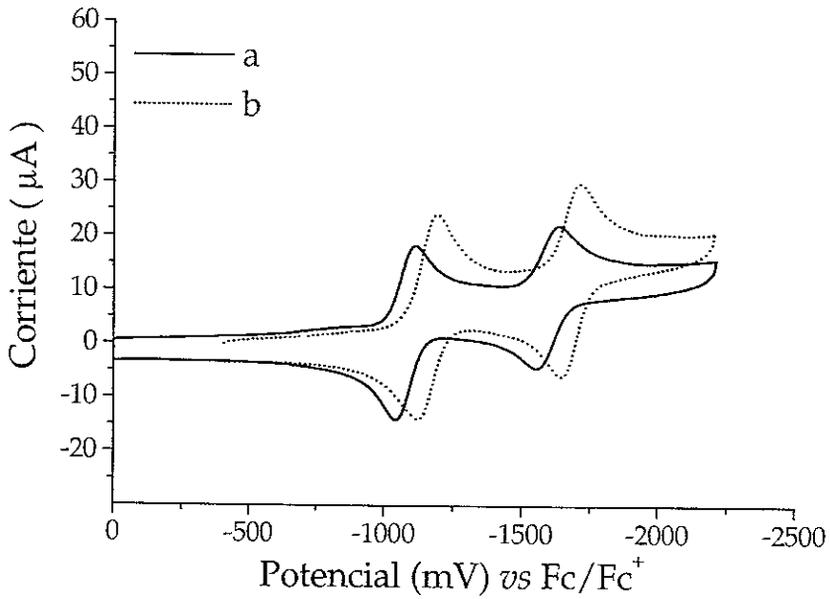


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de a) PZm y b) APZm. Concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en AN. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de carbón vítreo, área 7mm².

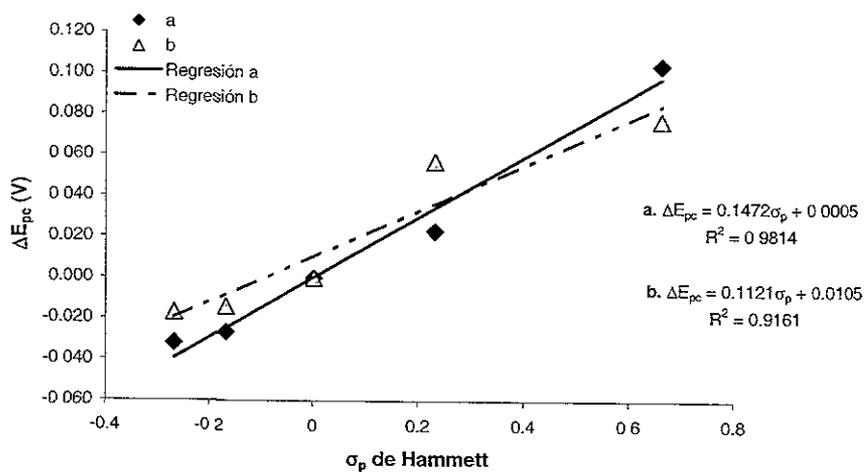


Figura 8. Gráficas de ΔE_{pc} vs σ_p de Hammett para APZms en concentración 1mM en medios de a) TFBTEA 0,1 M en AN y b) TFBTEA 0,1 M en AN saturado con NaBz + 100 μ L de HBz 0,1 M en AN. Valores determinados por voltamperometría cíclica a 100 mV/s en un electrodo de carbón vítreo de 7mm².

3.3. Comportamiento electroquímico de anilino-perezonas.

3.3.1. Electroquímica de APZs en medio aprótico.

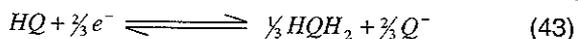
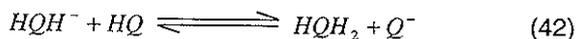
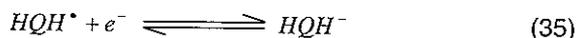
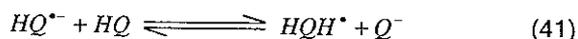
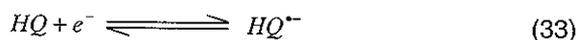
Las APZs presentaron un comportamiento electroquímico en medio aprótico (figuras 9a) alejado del típico de las quinonas en estos medios. Se observaron dos sistemas rédox, el primero de ellos dentro de un intervalo de potenciales de pico catódico (E_{pcI}) de -925 a -1096 mV con respecto al par Fc/Fc^+ para todos los anilino-derivados. La segunda onda de electroreducción (E_{pcII}) se encontró entre los potenciales de -1745 a -1910 mV con respecto al par Fc/Fc^+ . Los parámetros electroquímicos de estas moléculas se resumen en las tablas 5 y 6.

Como se puede observar de los VC de las APZs en medio aprótico (figuras 9a), el comportamiento general de las APZs es similar en todos los casos. De esta forma, la primera onda de electroreducción presenta características de transferencia lenta de electrones, así como una relación de corrientes diferente a la unidad y un ΔE_p alejado del valor de 60 mV (tablas 5 y 6). Los valores de ΔE_p se encontraron ser mayores a 300 mV para todos los derivados y las relaciones de corriente siempre fueron iguales o menores que $0,6$.

Los resultados anteriores dan lugar a establecer que en la reducción de las APZs se tienen reacciones químicas acopladas a la transferencia de electrones. Si se compara la estructura de las APZs (tabla 2) con la de las APZms (tabla 2) se encuentra que la única diferencia existente es la presencia de un protón con

propiedades ácidas en las APZs, proveniente del grupo $-OH$ en la posición C_3 del anillo quinoide. Dada la presencia de este protón ácido en la estructura de las APZs, el comportamiento electroquímico de ambas especies difiere sustancialmente (figura 10).

En la serie de las APZs, se tiene por lo tanto la presencia de un donador interno de protones, el que puede protonar a las especies electrogeneradas durante la reducción de las moléculas de APZs. Lo anterior genera el siguiente esquema de reacciones para la electrorreducción de APZs:



Como se aprecia en esta secuencia de reacciones, el anión-radical semiquinona formado por la primera transferencia de electrones (ecuación 33) se protona por medio de otra molécula de la quinona original (ecuación 41). El radical neutro formado se reduce (ecuación 35), como en el caso de las APZms en medio de HBz/NaBz, a un potencial más anódico que en el que se lleva a cabo la primera transferencia de electrones. Lo anterior provoca que los dos procesos ocurran en la primera onda de electrorreducción (I'_c), pero al contrario de lo sucedido en las

APZms, en presencia de un donador externo de protones (ecuación 37), el proceso global de electroreducción en este caso, sólo involucra la transferencia de 2/3 de electrón por mol de especie electroactiva (ecuación 43). Esto resulta en una disminución de la eficiencia con la que se lleva a cabo la electroreducción de las APZs, ya que sólo un tercio de las moléculas se ocupa en las reacciones de transferencia de electrones (ecuaciones 33 y 35) y el resto se utiliza en las reacciones ácido-base (ecuaciones 41 y 42). Lo anterior puede observarse por la disminución en la magnitud de la corriente de pico catódico para la primera onda de reducción de APZ con respecto a la primera onda de reducción de APZm (figura 10).

La segunda onda de electroreducción de las APZs (I'_{c2}), presenta características de transferencia semirápida de electrones (figuras 9 y 10, tablas 5 y 6). Sin embargo, se encuentra en un potencial aproximadamente 700 mV más negativo que el correspondiente a la primera onda de electroreducción (I'_{c1}), tanto para la PZ como para sus anilinderivados. Esto es, 200 mV más negativo que los valores típicos para los procesos de transferencia de electrones en dos pasos de un electrón cada uno. Además de lo anterior, la presencia de las reacciones de autoprotónación (ecuaciones 41 y 42) acopladas a la primera transferencia de electrones (ecuación 43) impediría que la segunda onda de reducción correspondiera a la electroreducción del anión-radical semiquinona.

Haciendo un análisis de las especies presentes en la interfase del electrodo después de la reducción de HQ, la única especie que puede reducirse a esos potenciales es el perezonato (Q^-), por medio de la siguiente reacción de reducción:



El perezonato presente en la interfase proviene de las reacciones de autoprotonación (ecuaciones 41 y 42). El dianión-radical semiquinona (Q^{2-}) formado por la reacción (44) es una especie fuertemente básica y muy inestable, por lo que su reversibilidad es sensible a la presencia de especies ácidas en el medio electrolítico o bien a cualquier modificación de la estructura de la molécula. Debido a estas propiedades, el comportamiento electroquímico del par (Q^-/Q^{2-}) no es completamente reversible, pero el hecho de que esté presente significa que el sistema se encuentra libre de trazas de humedad.

A pesar de que las moléculas de APZs pueden actuar como donadores de protones, éstas no pueden existir en la interfase electrodo-solución, a los potenciales en los cuales se lleva a cabo la reducción del perezonato. Por lo tanto, las moléculas de APZs no pueden interferir en el proceso de electrorreducción de Q^- .

Aun cuando en este caso tenemos reacciones químicas acopladas a la transferencia de electrones, se observa que la gráfica de la función corriente para

la onda I'_c en este medio presenta una zona de valor constante (figura 11a). Esto significa, que la velocidad de las reacciones de autoprotónación es lo suficientemente alta para que a velocidades de barrido de potencial por debajo de 1000 mV/s, sólo se pueda apreciar la reacción global (43). Lo anterior, también confirma que para este sistema, en estas condiciones, no se tienen complicaciones de tipo cinético, porque la alta velocidad de las reacciones de autoprotónación no limita el proceso, y el sistema se encuentra únicamente controlado por la difusión de la especie electroactiva. Esto no ocurre a velocidades de barrido de potencial mayores de 1000 mV/s (figura 11a) ya que en estos casos la velocidad de las reacciones de autoprotónación comienza a modificar la respuesta voltamperométrica.

Otro parámetro que sustenta lo anterior, es la linealidad de las curvas de corriente catódica de la onda I'_c con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial. Como se aprecia en la gráfica correspondiente, esto también es válido para el intervalo de velocidades de 100 a 1000 mV/s (figura 12a).

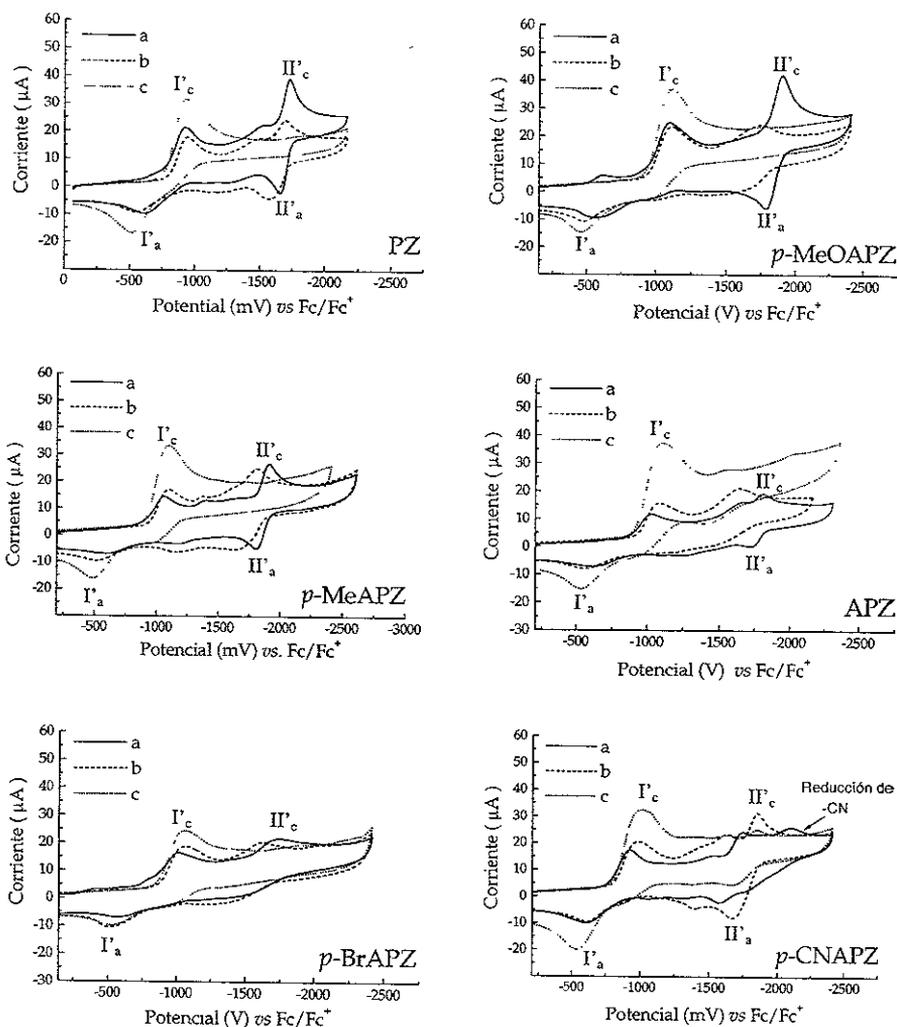


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos de PZ y APZs en concentración 1mM en a) medio de TFBTEA 0,1 M en AN, b) medio de TFBTEA 0,1 M en AN saturado con 10 mg de NaBz, $\text{pCH}_3\text{CNH}^+=20$; c) medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 100 μL de HBz 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz $\text{pCH}_3\text{CNH}^+=18,2$. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm^2 .

Tabla 5. Valores de E_{pc} , ΔE_p de APZs para la primera y segunda onda de electroreducción.

Compuesto	σ^a	E_{pol}^b (mV)			E_{pol}^{pb} (mV)			ΔE_{pol}^c (mV)			ΔE_{pol}^{pb} (mV)	
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B
PZ		-926	-939	-1105	-1720	-1689		315	334	399	71	e
<i>p</i> -MeOAPZ	-0,27	-1096	-1107	-1110	-1900	-1736		494	616	641	113	e
<i>p</i> -MeAPZ	-0,17	-1062	-1096	-1095	-1910	-1800		437	567	598	101	e
APZ	0	-1015	-1076	-1084	-1808	-1651		478	507	554	75	e
<i>p</i> -BrAPZ	0,23	-1011	-1054	-1055	-1731	-1621		449	512	511	146	e
<i>p</i> -CNAPZ	0,66	-925	-983	-1017	-1745	-1611		317	349	464	162	e

^a Constante σ_p de Hammett. ^b Medidos por voltamperometría cíclica a 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo, de 7 mm² de superficie, y referidos al par Fc/Fc⁺. ^c Inestable en el medio de trabajo. ^d Los valores varían con la velocidad de barrido de potencial. ^e La onda correspondiente no se definió lo suficiente para proporcionar resultados confiables. A. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN. B. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz. C. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz + 100 μ L de HbZ 0,1 M en AN.

Tabla 6. Valores de i_{pa}/i_{pc} , $i_{pa}V^{-1/2}C^{-1}$ de APZs para la primera y segunda onda de electroreducción.

Compuesto	σ^a	$i_{pa}/i_{pc} (I)^b$			$i_{pa}/i_{pc} (II)^b$			$i_{pa}V^{-1/2}C^{-1} (I)^b$			$i_{pa}V^{-1/2}C^{-1} (II)^b$		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	
PZ		0,48	0,11	0,22	1,12	e		51,9	48,6	90,0	d	d	
<i>p</i> -MeOAPZ	-0,27	0,21	0,24	0,26	1,09	e		41,0	57,9	102,7	d	d	
<i>p</i> -MeAPZ	-0,17	0,25	0,27	0,36	1,07	e		d	d	d	d		
APZ	0	0,44	0,32	0,21	0,86	e		27,6	46,3	100,5	d	d	
<i>p</i> -BrAPZ	0,23	0,27	0,31	0,18	1,20	e		33,1	46,4	86,3	d	d	
<i>p</i> -CNAPZ	0,66	0,61	0,21	0,53	0,23	e		d	d	d	d		

^a Constante σ_p de Hammett. ^b Medidos por voltamperometría cíclica a 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo, de 7 mm² de superficie, y referidos al par Fc/Fc⁺. ^c Inestable en el medio de trabajo. ^d Los valores varían con la velocidad de barrido de potencial. ^e La onda correspondiente no se definió lo suficiente para proporcionar resultados confiables. A. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN. B. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz. C. Medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz + 100 μ L de HbZ 0,1 M en AN.

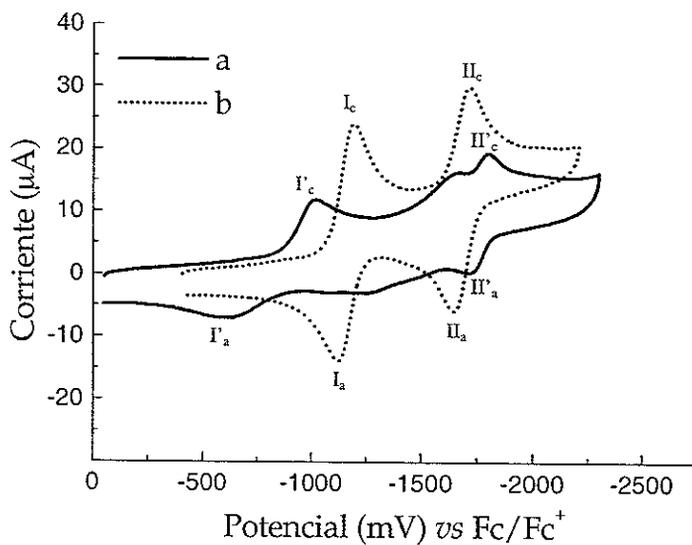


Figura 10. Voltamperogramas cíclicos de a) APZ y b) APZm, concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en AN. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de carbón vítreo, área 7mm^2 .

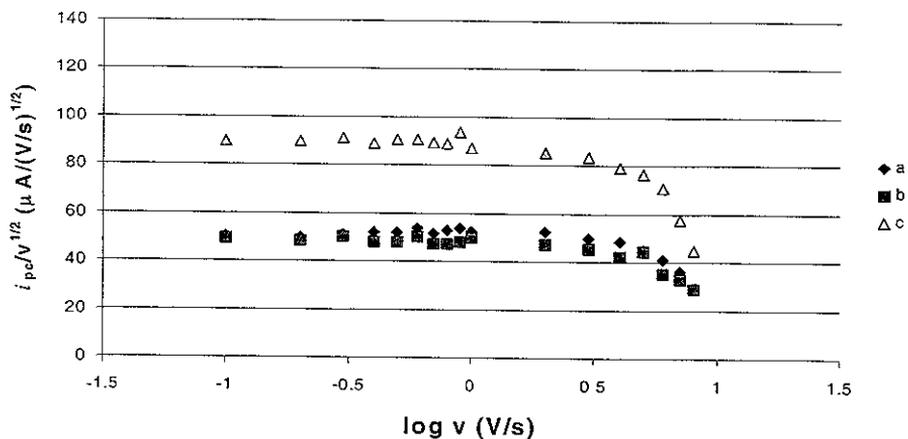


Figura 11. Gráficas de la función corriente vs logaritmo de la velocidad de barrido para PZ en concentración 1mM en a) medio de TFBTEA 0,1 M en AN; b) medio de TFBTEA 0,1 M en AN saturado con 10 mg de NaBz; c) medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 100 μ L de HBz 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz. Electrodo de carbón vítreo de 7mm². El comportamiento de las funciones voltamperométricas para las demás APZms es similar al informado en esta figura.

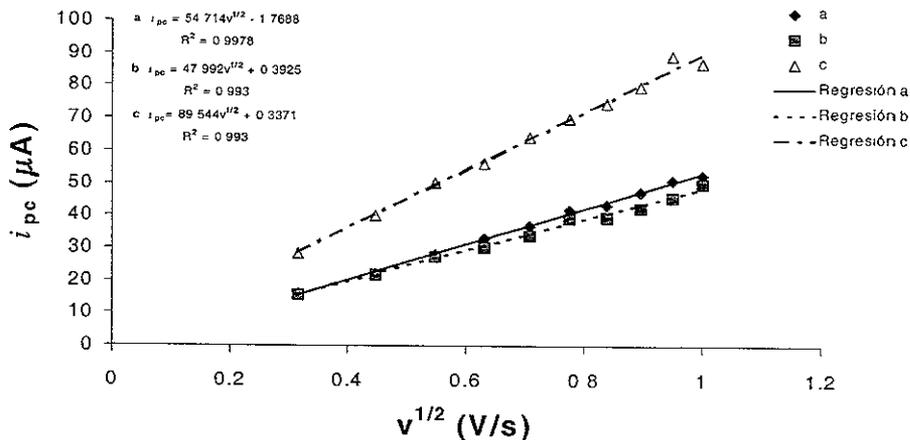


Figura 12. Gráficas de la corriente de pico catódico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para PZ en concentración 1mM en a) medio de TFBTEA 0,1 M en AN; b) medio de TFBTEA 0,1 M en AN saturado con 10 mg de NaBz; c) medio de TFBTEA 0,1 M en AN + 100 μ L de HBz 0,1 M en AN + 10 mg de NaBz. Electrodo de carbón vítreo de 7mm². El comportamiento de la corriente del pico de reducción para las demás APZms es similar al informado en esta figura.

3.3.2. Electroquímica de APZs en medio saturado con NaBz ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+\rightleftharpoons 20$).

Habiendo encontrado que las APZs en medio aprótico son capaces de llevar a cabo reacciones de autoprotonación, se consideró la posibilidad de inhibir éstas, utilizando un medio conteniendo una base que fuese capaz de sustraer el protón del grupo $-\text{OH}$ en las APZs.

En un medio saturado de NaBz, las APZs presentaron en general el mismo comportamiento que en medio aprótico, para la primera onda de electroreducción (figuras 9b). Sin embargo, la segunda onda de electroreducción se vio afectada en sus características de reversibilidad. Los potenciales de la onda I'_c se encontraron a valores de potencial de -983 a -1107 mV con respecto al par Fc/Fc^+ , en tanto que los potenciales de la segunda onda están en el intervalo comprendido entre -1611 y -1800 mV con respecto al par Fc/Fc^+ .

Como se puede ver en los VC respectivos en medio saturado de NaBz, la onda de reducción I'_c continúa apareciendo (figuras 9b). Al igual que para el medio aprótico los valores de ΔE_p y de la relación de corrientes, indican que se trata de un proceso de transferencia lenta de electrones. En este caso, la segunda onda de electroreducción pierde sus características de reversibilidad. Lo anterior se debe a que en el NaBz siempre se tienen una pequeña cantidad de HBz como impureza. Como el dianión-radical es una especie fuertemente básica la presencia

de pequeñas cantidades de donadores de protones afectan su comportamiento electroquímico.

Como se puede observar, por las curvas de la función corriente y de la corriente de pico catódico (figuras 11b y 12b) el mecanismo general de electrorreducción que se lleva a cabo en la primera onda (I_p^c) no se ve afectado, indicando que el NaBz no puede desprotonar a las APZs. Esto se deduce porque las curvas son prácticamente iguales para los medios aprótico y saturado de NaBz. Lo que indica que el mismo número de electrones se está intercambiando en los dos sistemas, ya que los demás parámetros, concentración y coeficiente de difusión, se mantienen constantes.

3.3.3. Electroquímica de APZs en medio de HBz/NaBz ($pK_a(\text{CH}_3\text{CNH}^+) = 18,2$).

Como se ha mencionado con anterioridad, otra de las metodologías a seguir para el control de las reacciones de autoprotónación, fue la utilización de un medio conteniendo un aditivo ácido que inhibiera completamente las reacciones de autoprotónación. Para esto se utilizó el medio electrolítico conteniendo HBz/NaBz.

Al igual que para las APZms, en el medio de HBz/NaBz las APZs presentan solamente un pico de reducción (figuras 9c), éste se encuentra en el intervalo de

potenciales de -1017 a -1110 mV con respecto al par Fc/Fc^+ . Los valores de sus parámetros electroquímicos se resumen en las tablas 5 y 6.

Las curvas de la función corriente para este sistema presentan una porción de valores constantes en el intervalo de velocidades de barrido de potencial de 100 a 1000 mV/s (figura 11c). De la misma manera, las curvas de la corriente de pico catódico se comportan linealmente en el mismo intervalo de velocidad de barrido de potencial (figura 12c).

En este medio se tiene un donador externo de protones (HBz/NaBz) que inhibe la acción del donador interno de protones (HQ). Por lo anterior, el proceso de electrorreducción de las APZs pasa de un esquema de reacciones de autoprotónación (reacciones 33, 41, 35 y 42) representadas por la ecuación general (43) al sistema de las reacciones (33), (34), (35) y (36), representadas por la ecuación global (37). Esta afirmación se corrobora al comparar los valores de la función corriente obtenida para todos los compuestos en los diferentes medios electrolíticos. En presencia de HBz/NaBz las funciones voltamperométricas aumentan considerablemente con respecto a los otros medios. Mientras que los potenciales asociados al primer proceso de electrorreducción son más negativos que los correspondientes en medio aprótico.

En este sistema, también se aprecia una caída en los valores de la función corriente, indicando que para valores de velocidad de barrido superiores a 1000 mV/s el proceso de transferencia de electrones se encuentra dominado por

complicaciones cinéticas. Por debajo de estas velocidades, las reacciones de protonación son lo suficientemente rápidas como para que sólo se aprecie el proceso global de la ecuación (37). Cuando la velocidad de barrido de potencial se incrementa, la velocidad de perturbación es mayor a la velocidad de protonación, por lo que, en estos casos la función corriente toma valores muy similares a los obtenidos en los medios aprótico y saturado con NaBz (figura 11).

Contrariamente a lo esperado, las relaciones de la función corriente entre el medio aprótico y el medio de HBz/NaBz no corresponden a una proporción 1 a 3, como lo indicaría la estequiometría de la ecuación (43) con respecto a la ecuación (37). Esto pondría de manifiesto la existencia de una competencia entre las reacciones de autoprotónación y las de protonación externa, que no es posible elucidar en el intervalo de barrido de potencial aquí considerado.

3.3.4. Efecto de los sustituyentes en la electroquímica de las APZs.

En esta serie de compuestos también se puede observar la influencia de los sustituyentes en el comportamiento electroquímico de las APZs. En primera instancia, la introducción del grupo anilino en la posición C₆ del anillo quinoide de la PZ desplaza su potencial de reducción hacia valores más negativos (figura 13 y tabla 5). Lo anterior se debe, al igual que para las APZms, al incremento de la densidad electrónica del anillo quinoide por el par de electrones sin compartir del nitrógeno de la anilina, lo que dificulta el proceso de transferencia de electrones.

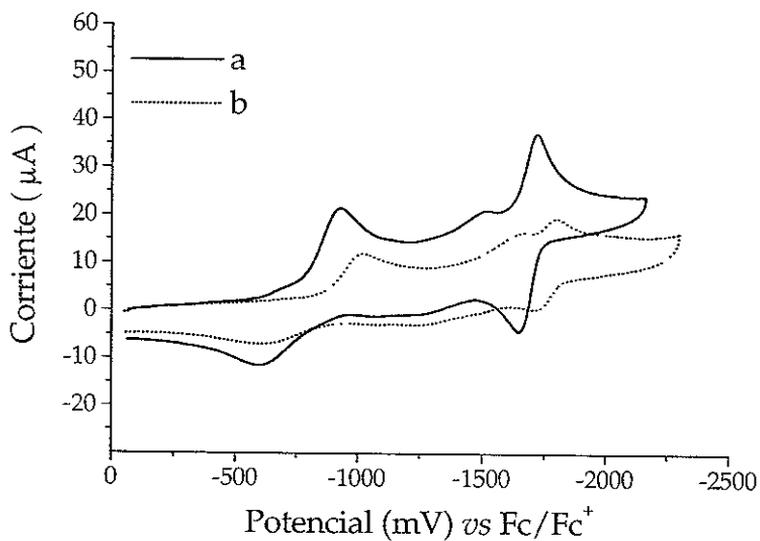


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos de a) PZ y b) APZ concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en AN. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de carbón vítreo, área 7mm².

En el contexto de la ecuación de Hammett-Zuman, se observó que los potenciales de reducción de las APZs son también sensibles al efecto de los sustituyentes. Lo anterior se concluye por la variación lineal del ΔE_{pc} con respecto a las σ_p de Hammett de los sustituyentes en cada una de las APZs (figura 14).

Para las APZs la siguiente relación describe la variación del ΔE_{pc} con la σ_p de Hammett en medio aprótico:

$$\Delta E_{pc} (mV) = 171\sigma_p - 0,0218 \quad (r^2=0,9505, n=5)^{\S} \quad (45)$$

Esto indica que en este sistema existe una importante influencia de los sustituyentes sobre el proceso de electroreducción de las quinonas estudiadas. El valor de ρ_{π} (171 mV) alto y la ordenada al origen importante, indican que la transferencia de electrones y protones en estas moléculas también se ve favorecida por una disminución en la densidad electrónica del grupo electroactivo.

La figura 15a muestra que en las APZs la presencia del puente de hidrógeno intramolecular (sistema C₄-O₄-H-O₃-C₃) facilita la transmisión del efecto de los sustituyentes por medio del par de electrones libre del nitrógeno del grupo anilina en la posición C₅ del anillo quinoide.

[§] La representación gráfica de esta ecuación se encuentra en la figura 14

A pesar de no ser lo suficientemente fuerte como para sustraer el protón de las APZs, el NaBz ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+=20$) puede competir con el carbonilo adyacente al grupo $-\text{OH}$, por el protón de éstas, debido a que puede actuar como un aceptor de puentes de hidrógeno (figura 15b). Esto provoca que la densidad de carga sobre el oxígeno del carbonilo $\text{C}_4\text{-O}_4$ sea menor en presencia de la base, por lo que la capacidad del nitrógeno de la anilina para transmitir el efecto de los sustituyentes se vería disminuido, lo que corresponde al decremento de la pendiente de la curva de ΔE_{pc} vs σ_p para las APZs en el medio saturado de benzoato de sodio. Esto puede observarse en la función de Hammett-Zuman (ecuación 46), determinada a un nivel de acidez de $p\text{CH}_3\text{CNH}^+=20$.

$$\Delta E_{pc} (mV) = 133\sigma_p - 0,0012 \quad (r=0,9851, n=5)^{\S} \quad (46)$$

Es importante hacer notar que, a pesar de que el comportamiento voltamperométrico de las APZs en medio saturado con NaBz ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+=20$) indica que el mecanismo de reducción no se modifica, la ecuación (46) muestra que el efecto del proceso de protonación sobre la relación de Hammett-Zuman disminuye considerablemente (comparar ecuaciones 45 y 46). Esto podría deberse al efecto de amortiguamiento del nivel de acidez que provoca el NaBz en la interfase.

[§] La representación gráfica de esta ecuación se encuentra en la figura 14.

Un efecto aún mayor se observa en un medio más ácido como lo es el sistema, HBz/NaBz, con un nivel de acidez de $p\text{CH}_3\text{CNH}^+=18,2$. Este proporciona un donador de protones al medio de trabajo, ya que el sistema HBz/NaBz es un ácido débil. Este debe interactuar con el nitrógeno de la anilina, que es una base más fuerte que el carbonilo del grupo quinona, comprometiendo con esto al par de electrones libres del nitrógeno, por medio de los cuales se transmitía el efecto de los sustituyentes en estas moléculas (figura 5c). En este último punto se debe tener cuidado con la comparación del efecto de los sustituyentes, ya que la ecuación de Hammett-Zuman se aplica solamente cuando se tiene el mismo procesos de electroreducción. Para estos sistemas sólo se tiene el mismo proceso de electroreducción para los medios aprótico y de $p\text{CH}_3\text{CNH}^+=20$ (reacción global 43), para el medio de HBz/NaBz se tiene un proceso distinto (reacción global 37)

Como se mencionó con anterioridad se tiene un efecto visible en la disminución del valor de la pendiente de las curvas ΔE_p vs σ_p de Hammett en medios en presencia de un donador de protones, HBz/NaBz para las APZs:

$$\Delta E_{pc} (mV) = 104\sigma_p - 0,0196 \quad (r=0,9223, n=5)^{\S} \quad (47)$$

En esta ecuación se observa que la adición de HBz al medio, modifica las reacciones de protonación, provocando un aumento en la ordenada al origen de la

^{\S} La representación gráfica de esta ecuación se encuentra en la figura 14

ecuación (47). Sin embargo, este efecto es menor que el que provocan los procesos de autoprotónación (ecuación 45). A pesar del diferente proceso de reducción que está involucrado en las ecuaciones (45) y (47), es posible proponer que la importante disminución de ρ_x se debe precisamente al puente de hidrógeno descrito en la figura 15c.

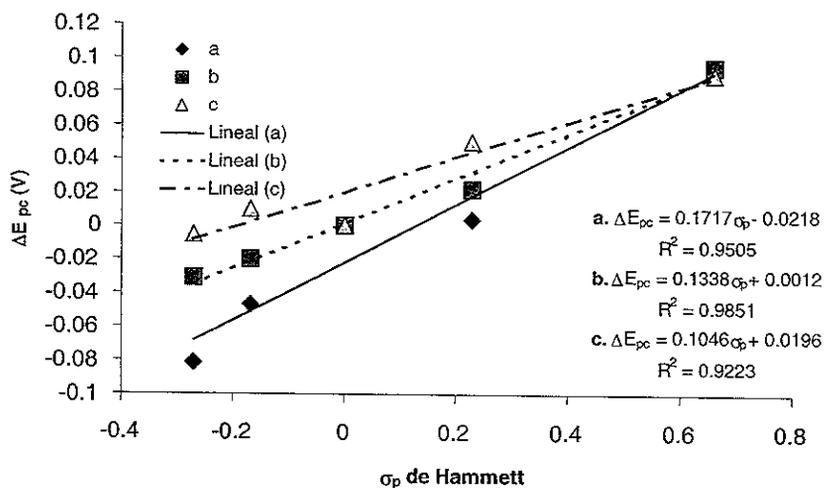


Figura 14. Gráficas de ΔE_p vs σ_p de Hammett para APZ's en concentración 1mM en medios de a) TFBTEA 0,1 M en AN; b) TFBTEA 0,1 M en AN saturado con NaBz y c) TFBTEA 0,1 M en AN saturado con NaBz + 100 μ L de HBz 0,1 M en AN. Valores determinados por voltamperometría cíclica a 100 mV/s en un electrodo de carbón vítreo de 7mm².

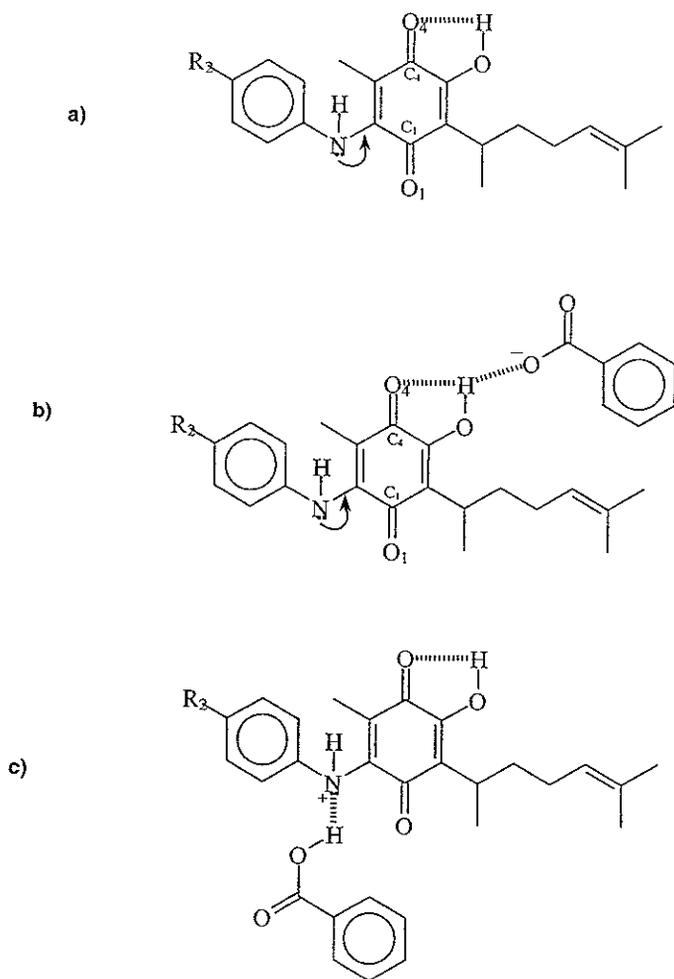


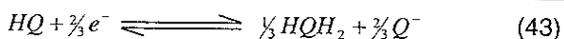
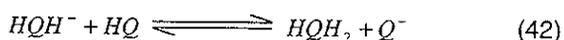
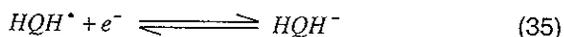
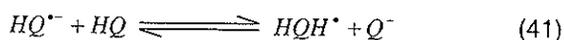
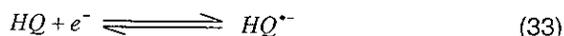
Figura 15. Esquemas de interacción de las moléculas de APZs en los medios de a) aprótico, b) medio saturado de NaBz y c) en presencia de HBz/NaBz.

3.3.5. Comparación entre el comportamiento electroquímico de APZs y el de APZms en medio aprótico.

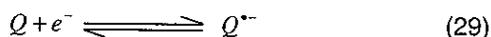
Aunque anteriormente se han mencionado algunas diferencias entre el comportamiento electroquímico de las APZs y las APZms, es importante profundizar más en estas diferencias. Esto es necesario, porque proporciona una visión de la importancia de la presencia de hidrógenos ácidos en la estructura de las quinonas y de cómo, pequeños cambios en la estructura de éstas, pueden resultar en comportamientos sustancialmente dispares (figura 10). Estas modificaciones pueden proporcionar sistemas químicos con propiedades biológicas completamente diferentes.

Como primer punto de comparación, se tiene la complejidad que los procesos de electrorreducción de las APZs presentan debido al hidrógeno ácido del grupo $-OH$ en la posición C_3 del anillo quinoide. Esto en contraste, con el comportamiento más sencillo observado en las APZms, donde este grupo $-OH$ se encuentra metilado.

Se ha establecido que en la primera onda de electrorreducción de las APZs, el proceso de transferencia de electrones involucra reacciones de autoprotonación. Estas reacciones modifican la estequiometría del proceso de electrorreducción y provocan una disminución en la eficiencia del proceso electroquímico. Como se puede observar en la secuencia de reacciones correspondiente (ecuaciones 33, 41, 35 y 42).



Pero, en ausencia de un protón con propiedades ácidas, el mecanismo del primer proceso de transferencia de electrones se simplifica, como en el caso de las APZms (ecuación 29):



Para el segundo proceso de transferencia de electrones, se puede observar que, para las APZs, éste corresponde a la reducción de $Q^{\cdot-}$ (ecuación 44) formado en la primera onda de electroreducción (ecuación 43). En contraste con lo ocurrido para el segundo paso de reducción de las APZms, en donde se lleva a cabo la reducción del anión-radical semiquinona (ecuación 30) producido en el primer paso de reducción (ecuación 29) :



Otra de las diferencias que se pueden apreciar, se encuentra en los valores de los potenciales de pico catódico. Para las APZs la onda I'_c se encuentra en todos los casos a valores más positivos que sus correspondientes APZms, como por ejemplo, el E_{pc1} de la *p*-MeOAPZ es de -1096 mV y el E_{pc1} de la *p*-MeOAPZm es de -1223 mV, ambos con respecto al par Fc/Fc^+ (tablas 3 y 5), esto es, 127 mV más negativo para la especie metilada. En todos los casos, la diferencia entre los potenciales de pico catódico de las APZs y las APZms se encontraron en un intervalo de 127 a 182 mV. Esta diferencia se debe a que el puente de hidrógeno O_4-H-O_3 en las APZs (figura 15a) estabiliza al anión-radical formado durante la primera transferencia de electrones (ecuación 33). Lo anterior, provoca un desplazamiento hacia potenciales menos negativos del primer proceso de reducción, con respecto al potencial donde ocurre la reducción de las APZms, en las cuales no existe este puente de hidrógeno.

Es importante hacer notar también que la diferencia de los potenciales de pico del primer proceso de reducción de las APZs y las APZms, es mayor para aquellos que tienen sustituyentes electroattractores que la correspondiente a los que tienen sustituyentes electrodonadores. Estas diferencias podrían explicarse, porque de acuerdo a la figura 16, se observa que los sustituyentes donadores de electrones (figura 16b), hacen que el par de electrones libre del nitrógeno de la anilina se comparta hacia el anillo de la quinona, afectando al segmento $C_6-C_5-C_4-O_4$, localizando una carga formal negativa sobre el átomo de oxígeno O_4 y haciendo más fuerte su interacción con el hidrógeno del grupo $-OH$ en C_3 . Esto

hace al hidrógeno menos ácido, es decir, menos disponible para llevar a cabo las reacciones de autoprotónación. A su vez, los sustituyentes electroattractores provocan que el par de electrones del nitrógeno se comparta hacía el anillo aromático (figura 16a), lo cual contribuye a que la atracción electrostática del puente de hidrógeno O_4-H-O_3 se debilite haciendo este hidrógeno más ácido, es decir, más disponible para protonar al anión-radical semiquinona. Con respecto a las moléculas de APZms, al carecer del hidrógeno ácido en C_3 sienten únicamente el efecto electrónico de los sustituyentes. Por lo que su mayor o menor diferencia de potencial de la primera onda E_{pcl} con respecto al E_{pcl} de las APZs, está influenciada por la mayor o menor acidez de estas últimas.

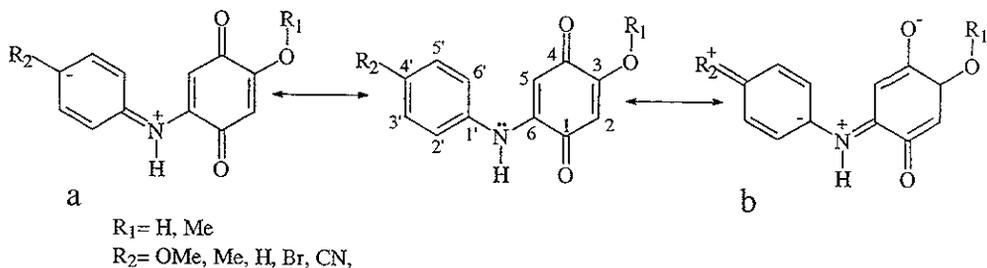
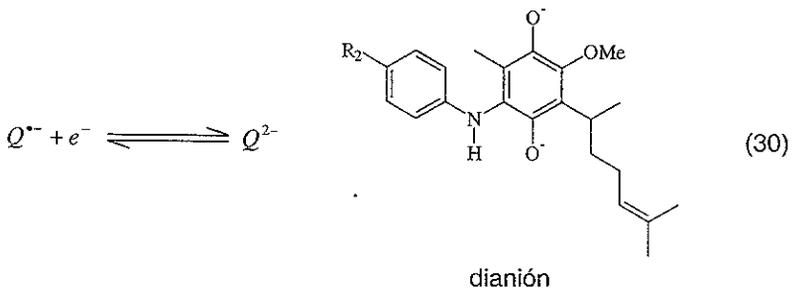
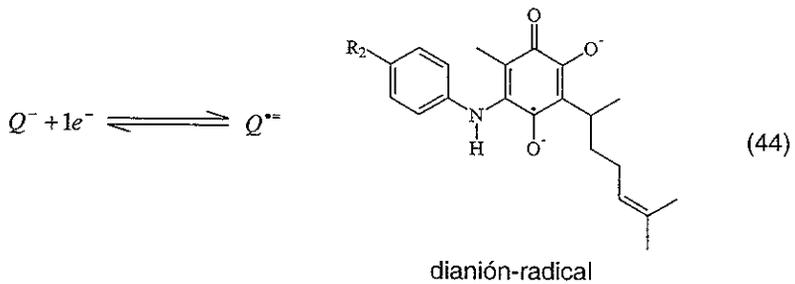


Figura 16. Híbridos dominantes de APZs ($R_1=\text{H}$) y APZms ($R_1=\text{Me}$) de acuerdo con las propiedades electrónicas de los sustituyentes a) efecto de los grupos electroattractores; b) efecto de los grupos electrodonadores en la posición *para* de la anilina en C_6 .

Para el segundo proceso de transferencia de electrones, el potencial de reducción de la onda II'_c de las APZs, correspondiente a la ecuación 44, se encuentra siempre a valores de potencial más negativos que los correspondientes a la onda II_c de las APZms, correspondiente a la ecuación 30. Como ejemplo se puede observar que el valor de E_{pcII'} para la *p*-MeOAPZ es de -1900 mV y para la *p*-MeOAPZm el valor de E_{pcII} se encuentra en -1731 mV, esto es 169 mV más positivo para la especie metilada. Lo anterior puede explicarse por la mayor inestabilidad del dianión-radical producido en la ecuación (44) con respecto al dianión de la ecuación (30). Lo anterior se muestra en los VC de APZ y APZm (figura 10).



3.3.6. Comparación del comportamiento electroquímico de APZs y APZms en medio de HBZ/NaBz ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+=18,2$).

En el medio electrolítico de HBz/NaBz se encontró que en las APZs (figura 9c) se tiene una competencia entre las reacciones de autoprotónación y las reacciones de protonación por un donador externo. Esto provoca que la onda I'_c sea más amplia que la onda I_c de las APZms, en donde sólo se observó el proceso de protonación externa (figuras 4c). En ambas series de compuestos la segunda onda desapareció.

3.3.7. Comparación del comportamiento electroquímico de APZs y APZms en medio saturado con NaBz ($p\text{CH}_3\text{CNH}^+=20$).

Los experimentos mostraron que la primera onda en las APZs y APZms no sufrieron algún cambio, en tanto que la segunda onda (II'_c) de las APZs perdió sus características de reversibilidad y en las APZms su correspondiente segunda onda (II_c) no sufrió cambio (figuras 4b y 9b)

3.4. *Electroquímica de APZs en medio básico, utilización de fenolato de tetrametilamonio ($pCH_3CNH^+ \approx 26,7$).*

3.4.1. Electroquímica de APZs en presencia de fenolato de tetrametilamonio.

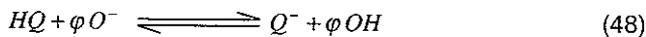
Dentro de los trabajos realizados en la electroquímica de la perezona y sus derivados³³, generalmente sólo se toma en cuenta la primera onda de electrorreducción y no se ha definido a que especie corresponde la segunda onda. Considerando a las especies que quedan en la interfase electrodo-solución después de la primera onda de electrorreducción (reacción 43) para el caso de las APZs en medio aprótico, se puede proponer que la única especie que puede reducirse a esos valores de potencial es el perezonato (Q^-). Para comprobar esto se intentó generar químicamente a la especie Q^- por medio de la adición de una base lo suficientemente fuerte como para poder desprotonar a las APZs. En experimentos preliminares se intentó realizar esto por medio de la adición de benzoato de sodio (sección 3.3.2.) pero al seguir apareciendo la primera onda rédox se pudo concluir que esta base no es lo suficientemente fuerte para desprotonar a las APZs.

Para lograr una completa desprotonación, se utilizó una base más fuerte, como el fenolato de tetrametilamonio ($Me_4N^+\phi O^-$). Al comparar el comportamiento electroquímico de las APZs, (ejemplificado por el VC de *p*-MeOAPZ, figura 17a) en

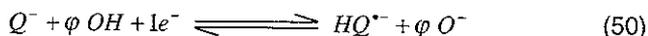
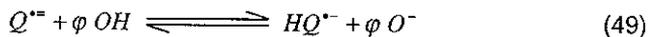
medio aprótico y en medio de $\text{Me}_4\text{N}^+\phi\text{O}^-$ (figura 17b), se aprecia que en este último sólo aparece la segunda onda correspondiente a la reducción de Q^- en la misma zona de potencial del pico (II'_c) en las APZs. De esta manera se comprobó que el fenolato desprotonó completamente a las APZs. Se encontró una onda de reducción (II'_c) que en el intervalo de potenciales de -1654 a -1840 mV con respecto al par Fc/Fc^+ (tabla 7). En el barrido inverso también se presentaron dos ondas de oxidación, la primera (III'_a) en un intervalo entre los valores de potencial de -1075 a -1305 mV y la segunda (IV'_a) entre -6 y $+132$ mV, ambos con respecto al par Fc/Fc^+ . El resumen de los valores de potencial se presenta en la tabla 7. La onda de oxidación que se encontró en el intervalo de potencial cercano a 500 mV corresponde la oxidación del fenolato, esta asignación se hace al comparar los voltamogramas cíclicos de la figura 17 con el correspondiente al de una solución que sólo contiene electrolito soporte y fenolato.

Se puede apreciar que en el medio de $\text{Me}_4\text{N}^+\phi\text{O}^-$ la onda de electroreducción (II'_c) pierde su carácter reversible. Al analizar la reacción de formación del perezonato (ecuación 48) se observa que existe formación de fenol. Dado que el $\text{Me}_4\text{N}^+\phi\text{O}^-$ se agrega en la cantidad necesaria para obtener una concentración dos veces mayor que el analito y se asume que estos reaccionan cuantitativamente, al final se tiene un sistema amortiguador del nivel de acidez en el medio de trabajo (en un pCH_3CNH^+ cercano a $26,7$ que es el pK_a del par fenol/fenolato en acetonitrilo¹⁰) lo que permite que se desprotonen las APZs, pero

el fenol presente en la solución puede protonar al dianión-radical formado por la reducción del perezonato (reacción 44).



De lo anterior se observa que en este medio, el sistema de reacciones que caracteriza al proceso de transferencia de electrones, no sea la ecuación (44), sino la secuencia de reacciones (44) y (49) englobadas en la ecuación (50). El esquema que define a este proceso es el siguiente:



Por lo que, en los dos sistemas se está reduciendo al perezonato, pero en el correspondiente al medio de $Me_4N^+\varphi O^-$ tenemos reacciones químicas acopladas a la transferencia de electrones.

Tabla 7. Valores de potencial^a y corriente de pico^a para los anilino derivados en presencia de fenolato de tetrametilamonio.

Compuesto	A					B				
	E_{pcli}^b	i_{pcli}^b (μA)	E_{pcli}^b	i_{pcli}^b (μA)	E_{pcli}^b	E_{pcli}^b	i_{pcli}^b (μA)	E_{pcli}^b	i_{pcli}^b (μA)	E_{pcli}^b
PZ	-1720	16,39	-1654	16,45	-1192	-1192	-12,53	24	-15,75	-15,75
<i>p</i> -MeOAPZ	-1900	18,87	-1840	22,00	-1305	-1305	-2,112	-6	-13,07	-13,07
<i>p</i> -MeAPZ	-1910	13,85	-1891	18,07	-1205	-1205	-1,458	21	-23,51	-23,51
APZ	-1808	8,48	-1823	13,12	-1075	-1075	-2,663	132	-14,68	-14,68
<i>p</i> -BrAPZ	-1731	12,45	-1777	17,13	-1238	-1238	-6,722	15	-14,73	-14,73
<i>p</i> -CNAPZ	-1017	8,86	-1679	23,63	-1297	-1297	-5,068	46	-19,53	-19,53

^a Medidos por voltamperometría cíclica a 100 mV/s con un electrodo de carbón vítreo de 7mm². ^b Valores dados en mV con respecto al par Fc/Fc⁺. A. Medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo. B. Medio de TFBTEA 0,1 M y fenolato de tetrametilamonio 2 mM.

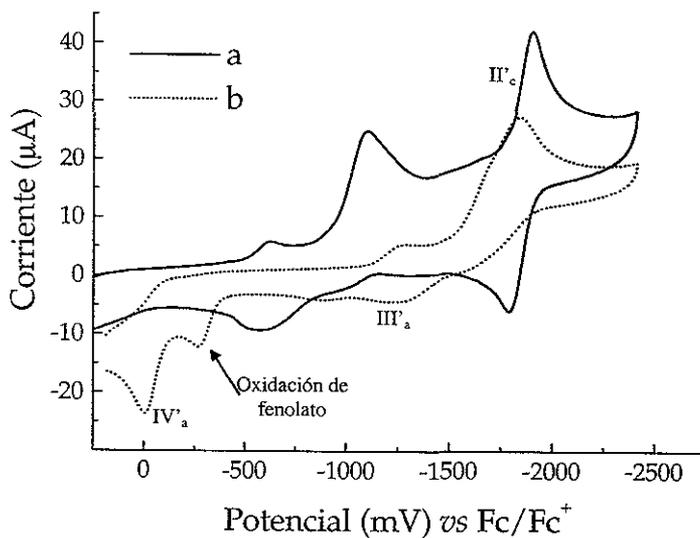


Figura 17. Voltamogramas cíclicos de *p*-MeOAPZ en concentración 1mM en a) medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo, b) medio de Me₄N⁺φO⁻ 2mM en TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7 mm².

3.4.2. Modificación del nivel de acidez del medio de trabajo $\phi\text{OH}/\phi\text{O}^-$.

Para poder establecer si se tiene un sistema reversible de intercambio de protones entre el grupo $-\text{OH}$ de las APZs y la base fuerte utilizada, se modificó el nivel de acidez del medio de fenolato de tetrametilamonio pasando a medios más ácidos por la adición de ácido benzoico. En las figuras 18 y 19 se observan las modificaciones graduales del comportamiento electroquímico de las APZs, cuando se pasa de un medio básico ($\text{Me}_4\text{N}^+\phi\text{O}^-$ 2mM en acetonitrilo) a otro menos básico, por medio de adiciones alícuotas de 20 μL hasta un total de 160 μL de HBz 0,1 M. la concentración de ácido benzoico en la solución electrolítica se varió de cero a 8,84 mM.

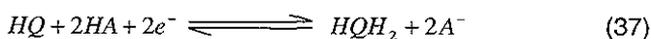
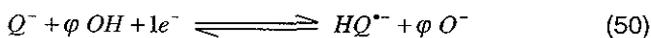
Se puede apreciar que la onda II'_c comienza a desaparecer de manera gradual con la aparición e incremento simultáneo de la onda I'_c . También se puede observar que la onda anódica III'_a desaparece y da lugar a la onda I'_a . Dentro de las modificaciones observadas para estos compuestos están los cambios en el color de las soluciones, cuando se pasa de un medio básico a uno ácido (Tabla 8).

Tabla 8. Color de las soluciones de APZs en medios básicos y ácidos.

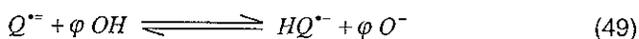
Compuesto	Color	
	Básico	Ácido
PZ	Morado	Amarillo
<i>p</i> -MeOAPZ	Ambar	Morado
<i>p</i> -MeAPZ	Ambar	Morado
APZ	Ambar	Morado
<i>p</i> -BrAPZ	Violeta claro	Rosa
<i>p</i> -CNAPZ	Violeta	Rosa oscuro

Estos cambios de color fueron reversibles, puesto que cuando se pasaba de un medio básico a otro ácido y viceversa, se recuperaban los colores originales.

De lo anterior, puede observarse que es posible dirigir a voluntad el mecanismo de electroreducción del sistema de las APZs, pasando de la reacción global (50) a un proceso descrito por la reacción global (37).



En los procesos rédox en medio básico, el único donador de protones que existe en el medio es el fenol y éste se considera un donador débil de protones. A pesar de lo anterior, el dianión-radical formado en la ecuación (44) es una especie lo suficientemente básica para poder tomar un protón del fenol (ecuación 49).



En el caso del medio con $Me_4N^+\varphi O^-$ el anión-radical semiquinona formado por la protonación del dianión-radical (ecuación 49), no es lo suficientemente básico como para tomar un protón del fenol, situación que ya ha sido previamente observada⁴⁵. Sin embargo, el fenol puede actuar como un donador de puentes de hidrógeno, por lo que bajo estas condiciones, el esquema de intercambio de protones y electrones para quinonas tendría que modificarse para diferenciar este fenómeno, como se analizará en la sección 6.

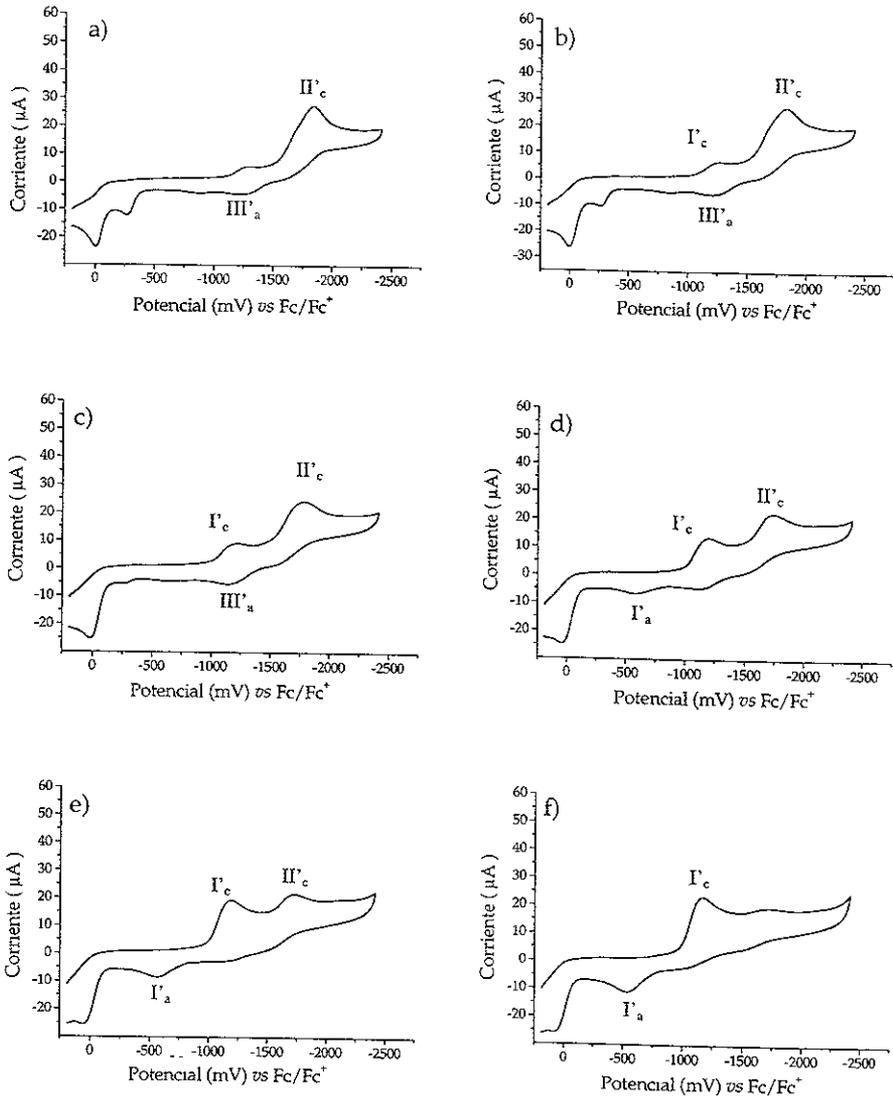


Figura 18. Voltamogramas cíclicos de *p*-MeOAPZ en concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo y $\text{Me}_4\text{N}^+\text{O}^-$ 2mM con diferentes concentraciones de HBz a) 0 mM; b) 0,4 mM, c) 0,8 mM; d) 1,2 mM; e) 1,6 mM y f) 2,0 mM; Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7 mm².

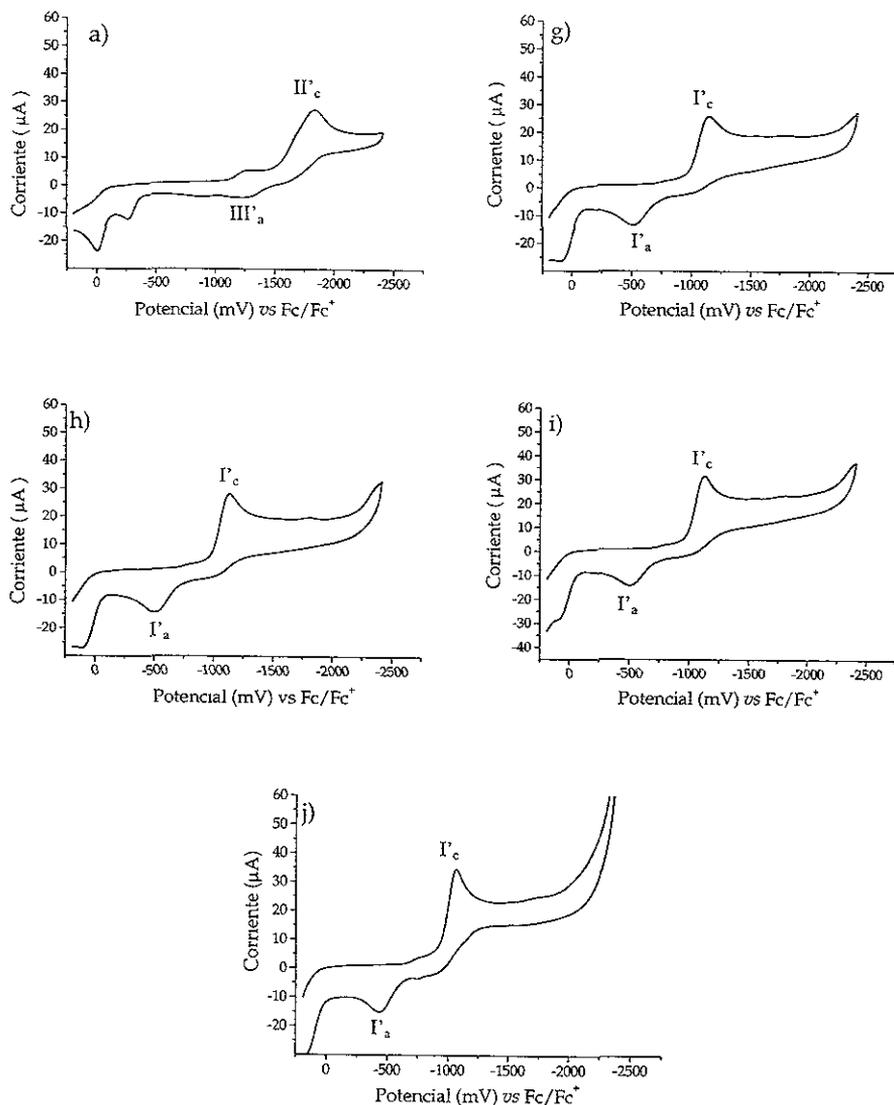
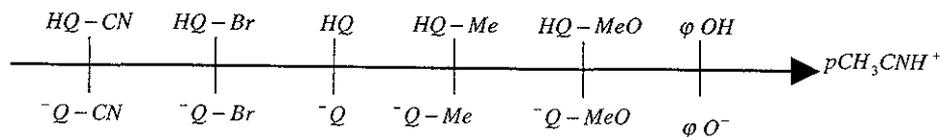


Figura 19. Voltamogramas cíclicos de *p*-MeOAPZ en concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo y $\text{Me}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 2mM con diferentes concentraciones de HBZ a) 0 mM; g) 2,4 mM; h) 2,8 mM; i) 3,2 mM y j) 8,84; Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm^2 .

Así mismo, resultó de interés analizar la aparición gradual de la onda correspondiente a la reducción de HQ en la parte catódica (I'_c). El potencial de esta onda varía con respecto a la cantidad del donador de protones (HBz) adicionado en el medio de reacción. Con el fin de analizar cuantitativamente estas variaciones, se representa el potencial de pico catódico (I'_c) en función del logaritmo de la concentración de ácido adicionado a la solución que contiene a la perezona correspondiente en una concentración 1 mM, en presencia de fenolato de tetrametilamonio 2 mM. Al comparar las figuras 20-24 podemos apreciar que las correspondientes a las *p*-CNAPZ (figura 24) y *p*-BrAPZ (figura 23) tienen parecido a las curvas de titulación ácido-base. Por las condiciones de trabajo establecidas (1 mM de perezonato, 1 mM de fenol y 1mM de fenolato que no reaccionó) es posible considerar tres casos particulares durante la adición de HBz en la solución de trabajo. El primer caso corresponde a las concentraciones de 0 a 1 mM de HBz agregado, donde la base más fuerte presente en el medio, ϕO^- , reacciona con el HBz para formar fenol y benzoato. El segundo caso, correspondiente a las concentraciones de 1mM a 2mM de HBz agregado, son los perezonatos correspondientes los que reaccionan con el HBz. En este sistema se tienen diferentes proporciones de perezonato (Q^-) y de las APZs protonadas (HQ). En el último caso, con HBz agregado a concentraciones mayores que 2 mM, las APZs se encuentran de nuevo completamente protonadas y los cambios en los valores de los E_{pc} corresponden a los cambios debidos a las modificaciones del nivel de acidez del disolvente. De lo anterior se tiene, que la adición de HBz correspondería a la titulación sucesiva de las especies básicas en solución, la

aparición de uno de los ácidos correspondientes es monitoreada por el potencial de pico del primer proceso de electroreducción. Las formas de las figuras 20 y 21 indicarían que el pK_a de las *p*-MeOAPZ y *p*-MeAPZ son similares, impidiendo ver cambios bruscos de potencial de pico con la adición de HBz. Por otra parte, las modificaciones de potencial observadas en las figuras 23 y 24 indicarían que la diferencia de pK_a entre el fenolato y los perezonatos correspondientes a *p*-BrAPZ y *p*-CNAPZ, es mayor. De esta información es posible ordenar de manera empírica a las diferentes APZs de acuerdo a su valor de pK_a .



En esta escala, los HQ-X representan a las diferentes APZs con sus respectivos sustituyentes, en la parte superior se colocan a las especies en su forma ácida y en la parte inferior en su forma básica. Este acomodo está de acuerdo también, con la capacidad donadora o atractora de carga de los diferentes sustituyentes tomando como punto de referencia a la APZ. Como se había mencionado, los grupos electroattractores disminuyen la densidad electrónica sobre el grupo $-OH$ de las APZs, de manera que aumentan la acidez del protón de este grupo, por lo tanto disminuye el valor de su pK_a . Por otro lado, los grupos electrodonadores aumentan la densidad electrónica de este grupo por lo que disminuye la acidez del protón, aumentando el valor de su pK_a .

Lo anterior, da pauta a confirmar que el orden de los valores de pK_a propuesto a partir de la capacidad donadora o atractora de electrones de los sustituyentes, en orden ascendente, es: *p*-CNAPZ, *p*-BrAPZ, APZ, *p*-MeAPZ y *p*-MeOAPZ. Esto es sustentado, por la forma de las gráficas de Epc vs logaritmo de la concentración de HBZ. Como puede observarse en las figuras 20 y 21, la *p*-MeOAPZ y la *p*-MeAPZ presentan gráficos parecidos a una línea recta, debido a la cercanía de sus valores de pK_a con el del fenolato. A partir de la APZ (figura 22), comienzan a distinguirse las tres zonas de potencial antes mencionadas, haciéndose más evidentes en las gráficas correspondientes a *p*-BrAPZ y *p*-CNAPZ (figuras 23 y 24).

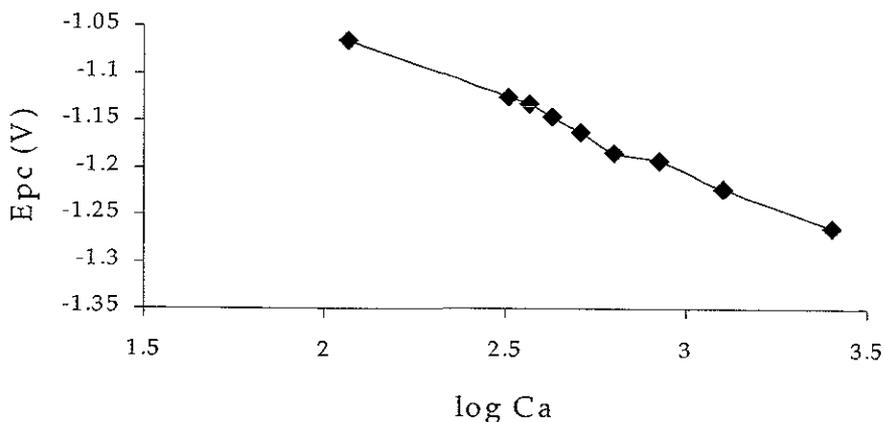


Figura 20. Gráfica de potencial de pico catódico vs logaritmo de la concentración de HBz para la *p*-MeOAPZ 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo en presencia de $Me_4N^+\phi O^-$ 2mM y concentraciones crecientes de HBZ. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm².

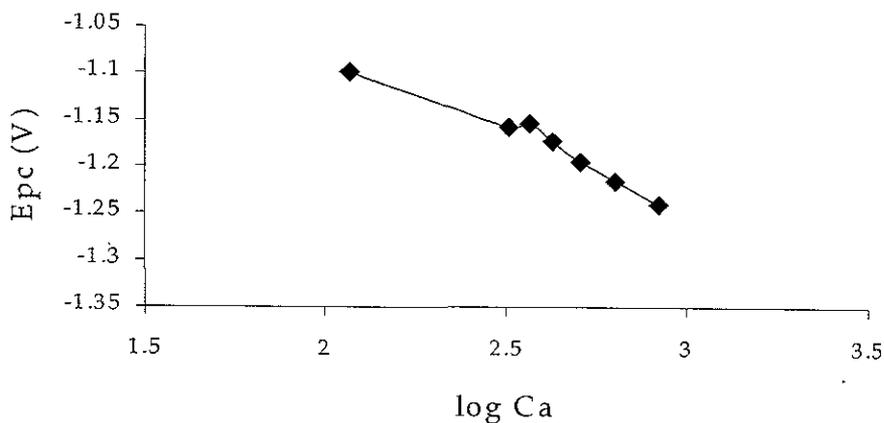


Figura 21. Gráfica de potencial de pico catódico vs logaritmo de la concentración de HBz para la *p*-MeAPZ 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo en presencia de $Me_4N^+\phi O^-$ 2mM y concentraciones crecientes de HBZ. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm².

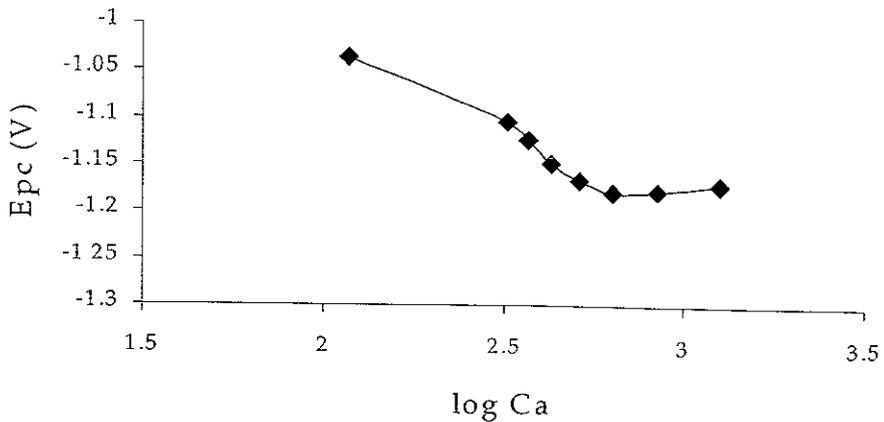


Figura 22. Gráfica de potencial de pico catódico vs logaritmo de la concentración de HBz para la APZ 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo en presencia de $Me_4N^+\varphi O^-$ 2mM y concentraciones crecientes de HBZ. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de $7mm^2$.

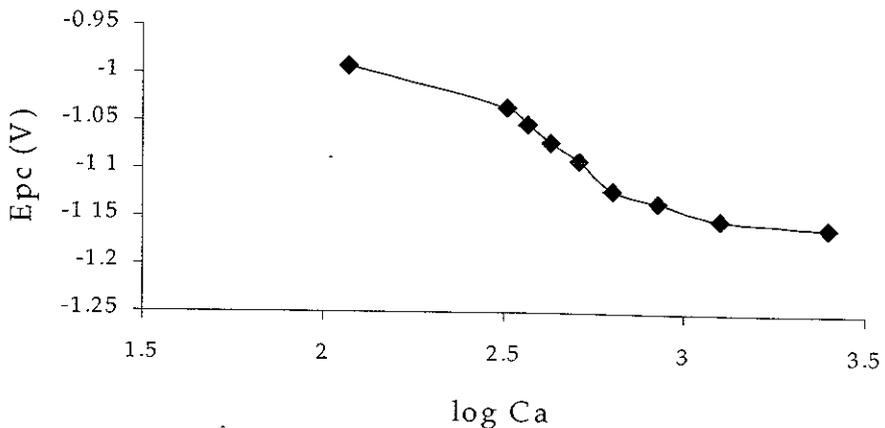


Figura 23. Gráfica de potencial de pico catódico vs logaritmo de la concentración de HBz para la *p*-BrAPZ 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo en presencia de $Me_4N^+\varphi O^-$ 2mM y concentraciones crecientes de HBZ. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de $7mm^2$.

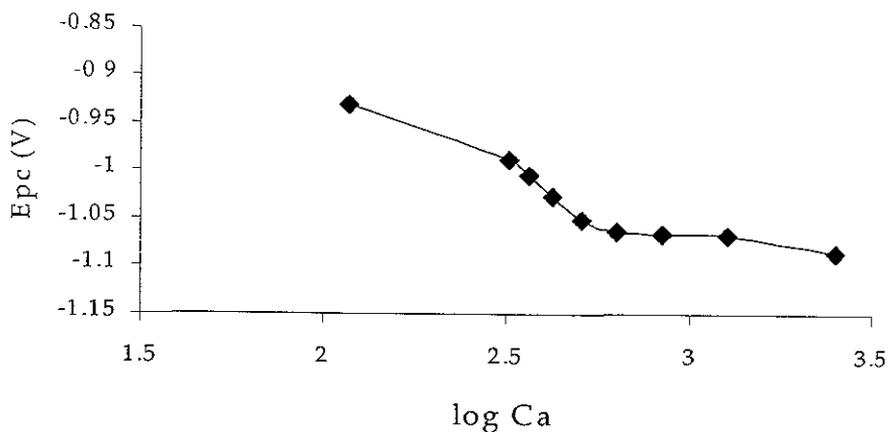


Figura 24. Gráfica de potencial de pico catódico vs logaritmo de la concentración de HBz para la *p*-CNAPZ 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo en presencia de $\text{Me}_4\text{N}^+\text{F}^-\text{O}^-$ 2mM y concentraciones crecientes de HBz. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm².

3.4.3. Efecto de los sustituyentes en el medio de trabajo $\varphi\text{OH}/\varphi\text{O}^-$.

La figura 25 muestra la variación de ΔE_{pc} en función de la σ_p de Hammett para el pico de reducción II'_c , obtenido para la reducción de las APZs en presencia de fenolato de tetrametilamonio. La ecuación (51) representa el ajuste de los puntos de la figura 25. Esta ecuación muestra una ordenada al origen muy pequeña, confirmando la ausencia de procesos de transferencia de protones durante la reducción del perezonato. Así mismo, para este caso se encuentra una pendiente mayor ($\rho_\pi = 204 \text{ mV}$) a la correspondiente para las APZs en los medios aprótico ($\rho_\pi = 171 \text{ mV}$), de $\text{pCH}_3\text{CNH}^+=20$ ($\rho_\pi = 133 \text{ mV}$) y $\text{pCH}_3\text{CNH}^+=18,2$ ($\rho_\pi = 104 \text{ mV}$).

Este alto valor de ρ_π indica, por lo tanto, que el proceso de electroreducción del perezonato es muy sensible al efecto de los sustituyentes. Como se trata de una especie desprotonada con una carga formal negativa en el O_3 , esto provoca un incremento importante en la densidad electrónica del anillo quinoide afectando principalmente al segmento $\text{O}_1\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-O}_3$ (figura 26).

$$\Delta E_{pc} (\text{mV}) = 204\sigma_p - 0,0026 \quad (r=0,8977, n=5) \quad (51)$$

Un sustituyente donador de electrones (figura 26b), aumentaría considerablemente la densidad electrónica sobre el anillo quinoide, haciéndolo

energéticamente más inestable que el perezonato no sustituido (figura 26a) y por lo tanto aún más difícil de ser reducido electroquímicamente. Por el contrario, un sustituyente electroattractor disminuiría la densidad electrónica sobre el anillo quinoide (figura 26c), haciendo al sistema energéticamente más estable que la estructura 26a. Siendo el efecto de los sustituyentes tan importante en la estabilización o desestabilización del perezonato, es claro que dicho efecto influya considerablemente en el proceso de electrorreducción.

Al igual que para el caso de los procesos de electrorreducción en presencia de un donador externo de protones, aquí se debe tener cuidado al comparar los valores de las pendientes de estas gráficas con los valores de ρ_{π} antes mencionados. Lo anterior debido a que se trata de reacciones electroquímicas llevadas a cabo por mecanismos distintos.

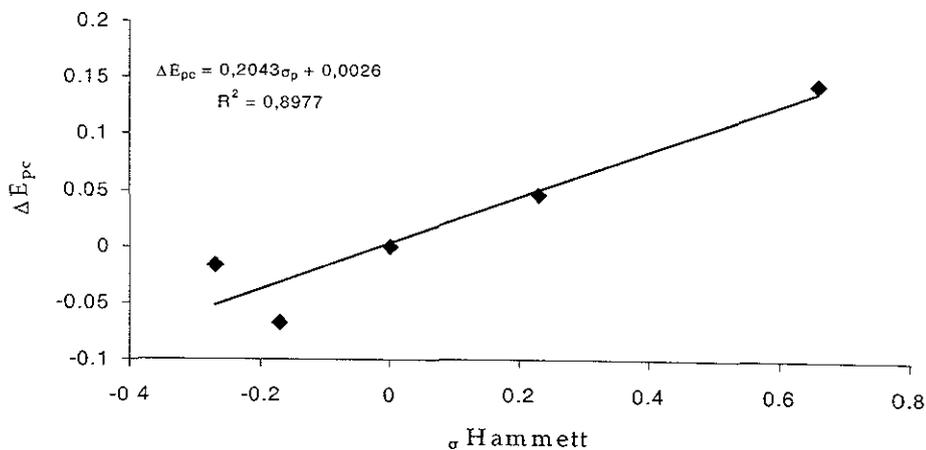


Figura 25. Gráfica de ΔE_{pc} vs σ_p de Hammett para las APZs en concentración 1mM en un medio de TFBTEA 0,1 M y $Me_4N^+\phi O^-$ 2mM en acetonitrilo. Valores determinados por voltamperometría cíclica a 100 mV/s con un electrodo de carbón vítreo de $7mm^2$.

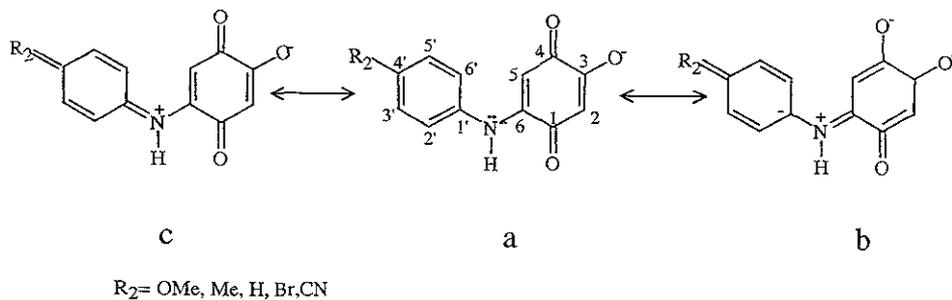


Figura 26. Híbridos dominantes de Q' de acuerdo con las propiedades electrónicas de los sustituyentes a) efecto de los grupos electroattractores; b) efecto de los grupos electrodonadores en la posición *para* de la anilina en C₆.

3.5. Electroquímica de APZs en medio de ácido perclórico.

Como ha sido mencionado anteriormente, la utilización de ácidos débiles como donadores de protones, permitió una regulación fina del comportamiento electroquímico de las quinonas. Sin embargo, también es importante conocer la diferencia del comportamiento electroquímico de estos compuestos en presencia de donadores fuertes de protones. Bajo estas condiciones, se puede descartar la intervención de la formación de complejos heteroconjugados, como es el caso de las protonaciones por medio de puentes de hidrógeno, para poder considerar únicamente la transferencia completa de H^+ .

En este trabajo, se realizó también una variación gradual del nivel de acidez del medio electrolítico por adiciones sucesivas de una solución 0,1 M de ácido perclórico en acetonitrilo para la PZ y las APZs (figuras 27, 28 y 29). En estas circunstancias, se pudo apreciar la desaparición de la segunda onda de reducción, indicando que el perezonato formado en el primer pico de reducción (ecuación 43) se protona rápidamente por la presencia de protones solvatados. Para la PZ se observa de manera simultánea a la desaparición de la onda II'_c , la aparición de la onda IV'_c (figura 27). Por otro lado, en las APZs se tiene la presencia de dos ondas (IV'_c y V'_c) previas a la onda de electroreducción de la especie HQ (I'_c), ejemplificadas para la APZ en la figura 28.

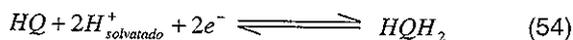
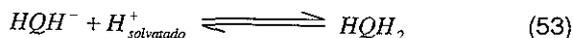
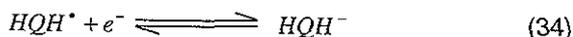
Para este sistema, los valores de los potenciales de pico catódico para todos los anilinderivados se encuentran en: el intervalo de potencial de -326 a

-480 mV para la onda V'_c . La onda IV'_c se localiza entre los potenciales de -603 a -730 mV y la onda I'_c entre -950 y -1078 mV. El análisis de los picos voltamperométricos se realizó en una solución conteniendo una concentración 0,6 mM de ácido perclórico.

Como ha sido mencionado, al agregar $HClO_4$ en el medio electrolítico desaparece la segunda onda de electroreducción correspondiente a la reducción del perezonato (ecuación 44), ya que se pasa gradualmente de un sistema de transferencia de protones, por medio de un donador interno, a otro sistema, en donde la transferencia de protones se realiza por medio de un donador externo fuerte de protones. En este sistema, se pueden presentar también protonaciones previas al proceso de transferencia de electrones correspondiente a la onda I'_c (ecuación 43). Los picos IV'_c y V'_c que aparecen en los VC de las figuras 27 y 28, deben estar asociados a especies protonadas de las perezonas, para de esta manera explicar el hecho de que aparezcan a potenciales más positivos que el pico correspondiente a la primera reducción de la PZ o de las APZs. Es importante hacer notar que mientras que las APZs presentan ambos picos, en la PZ sólo aparece el pico IV'_c . En este caso, el pico IV'_c observado tanto para la PZ como para las APZs, podría estar asociado a la reducción de estas especies protonadas en el anillo quinoide (figura 30a). De acuerdo con la estructura de la PZ y de las APZs lo más factible es que el pico V'_c pueda estar asociado a una especie protonada de anilinperezona en el que los protones se encuentren sobre el par de electrones no compartidos del nitrógeno de la anilina que se encuentra en la posición C_6 del anillo quinoide de las APZs (figura 30b) y la reducción de esta

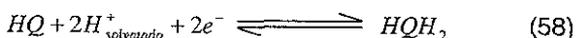
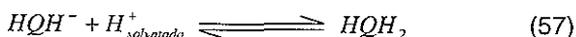
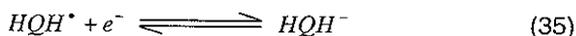
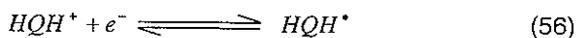
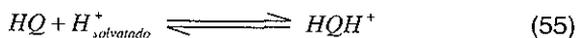
especie protonada da origen al pico V'_c . La aparición de un pico de oxidación adicional muy importante, a potenciales cercanos a 1000 mV durante el barrido inverso de las VC de las APZs, (figura 28) confirma esta hipótesis. Este pico de oxidación estaría asociado a la oxidación del grupo anilino. El proceso anterior no se analizó en este trabajo ya que está fuera de las perspectivas de éste.

Por lo tanto, cuando existe la presencia de un donador fuerte de protones, es posible tener los siguientes sistemas de electroreducción. En el primero, de ellos la protonación de las especies electrogeneradas en la onda I'_c , se lleva a cabo por medio del donador fuerte de protones (onda I'_c).

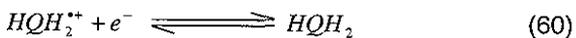
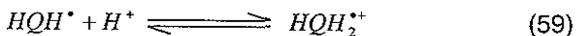


Pero bajo estas condiciones, también es posible la presencia de protonaciones previas al proceso de transferencia de electrones. Para la aceptación previa de un solo protón (onda IV'_c) podemos tener dos casos, en los que dependiendo de la basicidad de las especies electrogeneradas se tendrán procesos de protonación de los distintos intermediarios.

En primera instancia tenemos:

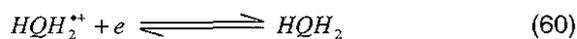
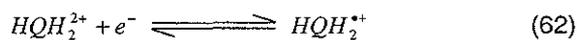
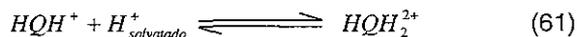


De la misma forma podemos tener el siguiente esquema:



En trabajos posteriores se podrá distinguir entre estos dos mecanismos utilizando la técnica de EPR acoplada a la celda electroquímica. En la literatura se ha establecido que la doble protonación de las quinonas sólo puede llevarse a cabo en medios muy ácidos¹⁸. Es conveniente recordar que el grupo anilino es más básico que el grupo quinona, por lo que la primera protonación de las APZs debe corresponder a la protonación del grupo anilina. En tanto que la segunda protonación de las APZs es en realidad la primera protonación del grupo quinona.

En el caso de tener una doble protonación previa a los procesos de transferencia de electrones (onda V'_c), la secuencia de reacciones para este sistema quedaría como sigue:



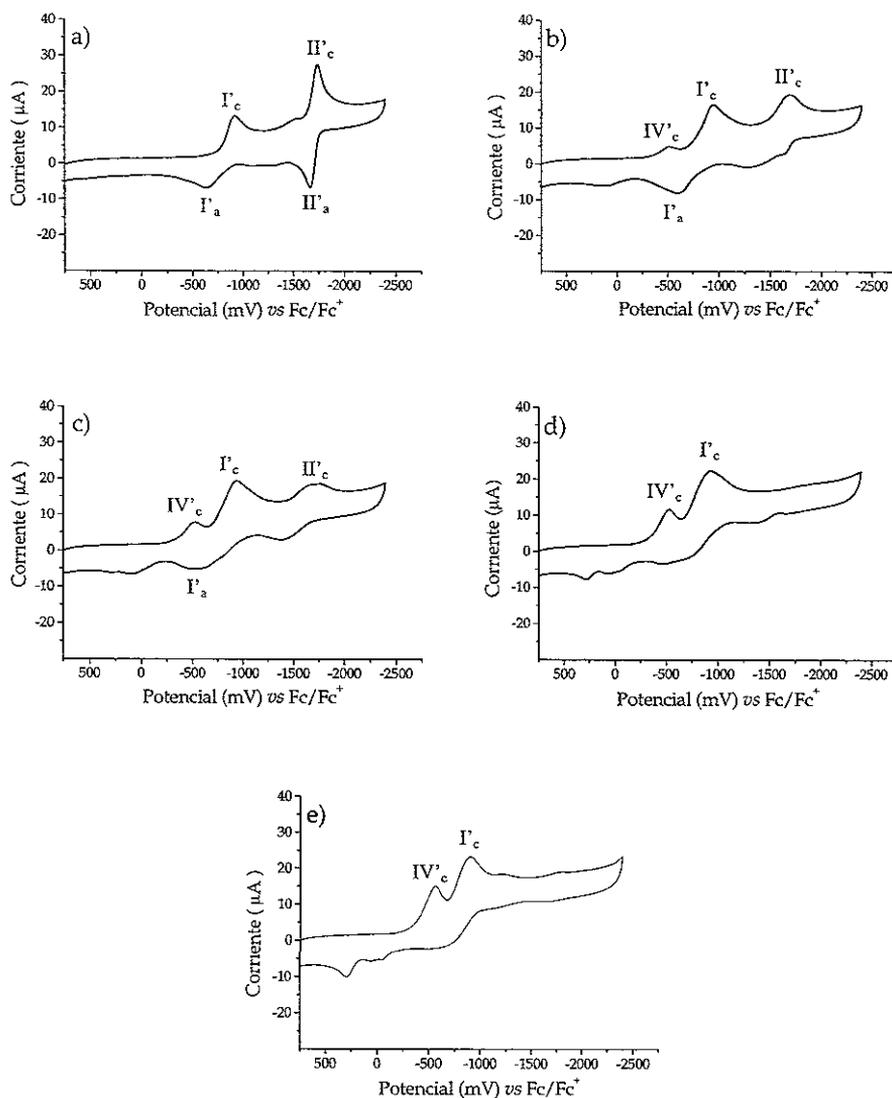


Figura 27. Voltamogramas cíclicos de PZ en concentración 1mM en medio de TFBEA 0,1 M en acetonitrilo con diferentes concentraciones de HClO₄: a) 0 mM; b) 0,2 mM; c) 0,4 mM; d) 0,6 mM y e) 0,8 mM. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm².

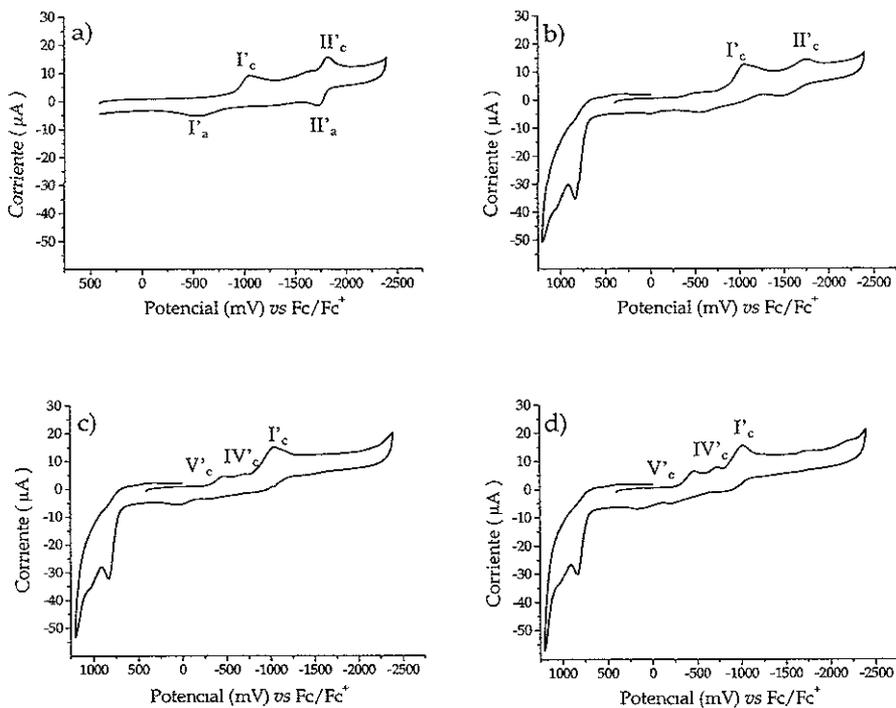


Figura 28. Voltamogramas cíclicos de APZ en concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo con diferentes concentraciones de HClO_4 : a) 0 mM; b) 0,2 mM; c) 0,4 mM; y d) 0,6 mM. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm^2 .

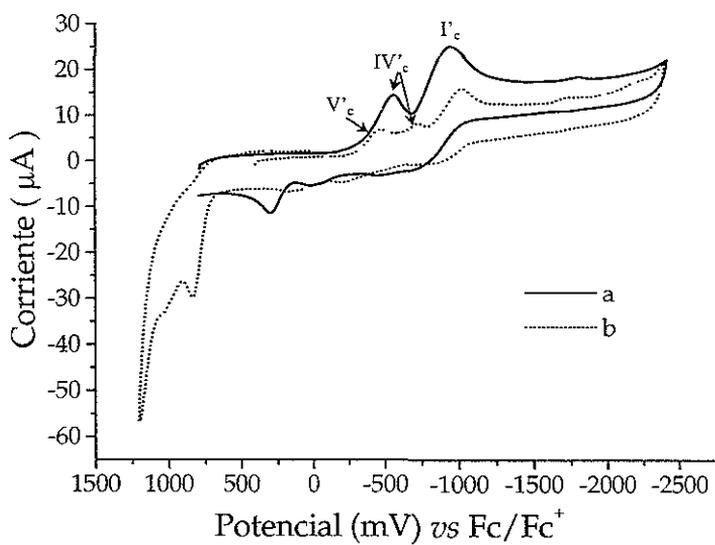


Figura 29. Voltamogramas cíclicos de a) PZ y b) APZ en concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo con una concentración de HClO₄ de 0,6 mM. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm².

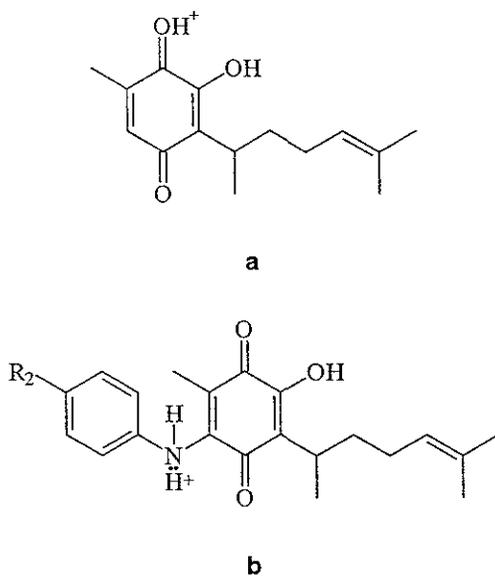


Figura 30. Esquemas de las estructuras de a) PZ protonada y b) APZ protonada.

Cuando se comparan los voltamogramas, correspondientes a las APZs en medio de HBz/NaBz con respecto al medio electrolítico que contiene HClO₄, se puede observar que en presencia de HClO₄ (figura 31) hay una importante disminución en la corriente del pico catódico, correspondiente a la reducción de la especie HQ (onda I'_c). Esta disminución de la corriente, se debe a los cambios en las estequiometrías correspondientes a cada uno de los procesos de electroreducción de las especies protonadas y sin protonar. Debido a que las quinonas se están comportando como ácidos dipróticos, su relación molar (ϕ) dependerá de las diferencias de los pK_a de cada una de las especies involucradas (HQ, HQH⁺ y HQH₂²⁺) y del nivel de acidez del medio de trabajo.

Como ejemplo, se pueden observar los cambios de las relaciones molares para los ácidos dipróticos dependiendo de las diferencias de pK_a entre las especies di- y monopróticas. Aquí no se toma en cuenta el protón del -OH de las APZs ya que este sólo puede ser removido a niveles de acidez muy básicos, por lo que no puede llegar a coexistir con las especies preprotonadas (figuras 32-34).

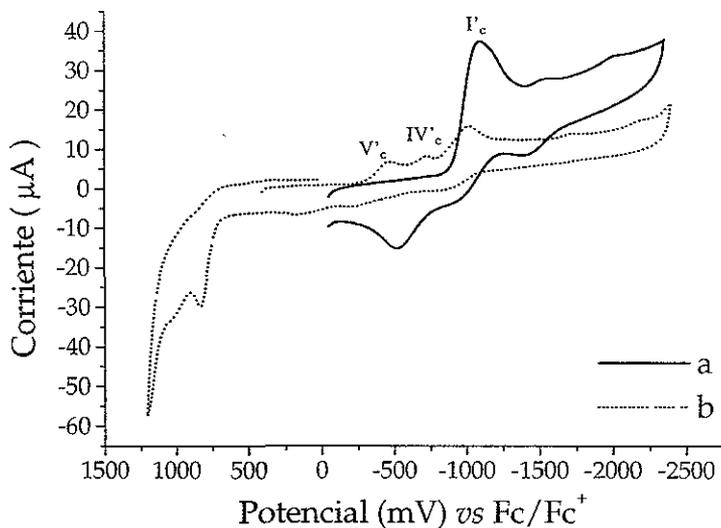


Figura 31. Voltamogramas cíclicos de APZ en una concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo con a) saturación de NaBz 10mg + 100µL de HBz 0,1 M en acetonitrilo y b) 30µL de HClO₄ 0,1 M en acetonitrilo. Velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de carbón vítreo de 7mm².

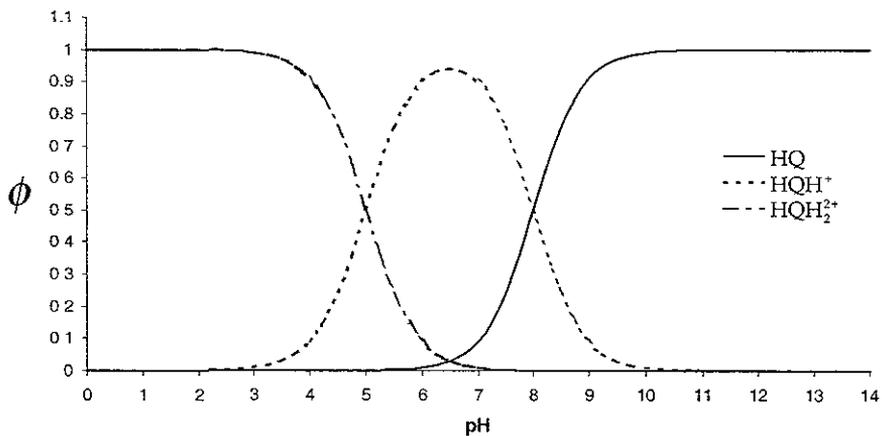


Figura 32. Gráfica teórica de fracción mol (ϕ) con respecto al nivel de acidez para ácidos dipróticos que presentan una diferencia de pK_a 's de 3 unidades, entre sus especies mono- y diprotonadas.

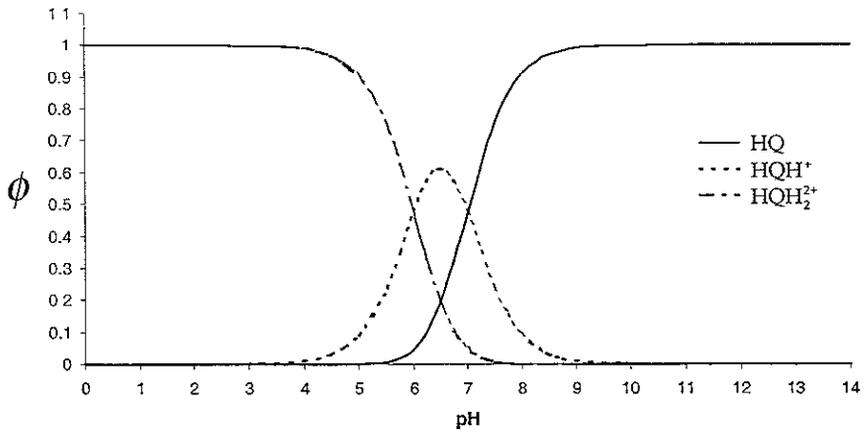


Figura 33. Gráfica teórica de fracción mol (ϕ) con respecto al nivel de acidez para ácidos dipróticos que presentan una diferencia de pK_a de una unidad, entre sus especies mono- y diprotonadas.

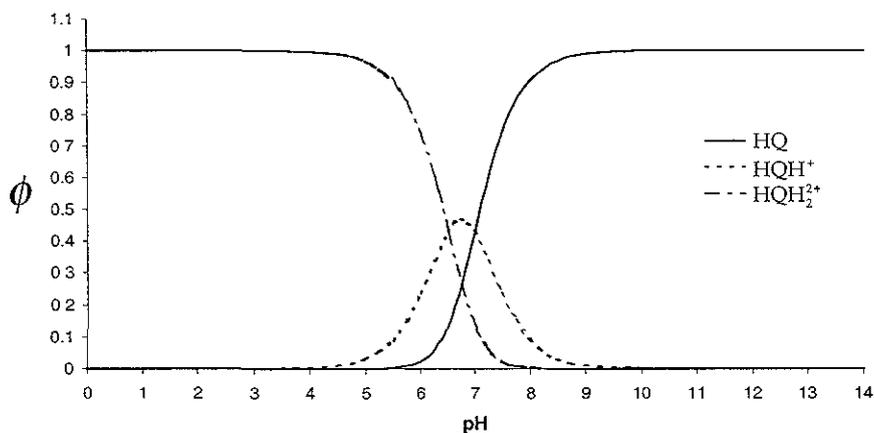


Figura 34. Gráfica teórica de fracción mol (ϕ) con respecto al nivel de acidez para ácidos dipróticos que presentan una diferencia de pK_a de 0,5 unidades, entre sus especies mono- y diprotonadas.

Las figuras 32-34 pueden explicar el hecho de que en presencia de un ácido fuerte como el HClO_4 , la corriente de reducción para el pico de HQ no tiene la misma magnitud que para el caso de la adición de HBz (figura 31), ya que la cantidad real de HQ presente en la disolución disminuye a causa de los equilibrios ácido-base que se imponen en el sistema y en donde parte del HQ inicial se encuentra como HQH^+ y HQH_2^{2+} . De aquí también se puede establecer que para que sea posible observar las ondas correspondientes a las dos especies protonadas es necesario que sus valores de pK_a sean muy cercanos, de otra manera no podrían coexistir en el mismo nivel de acidez, como puede verse en las gráficas de las figuras 32-34.

3.5.1 Efecto de los sustituyentes en el medio de HClO_4 .

Para este caso, los potenciales de electroreducción de las APZs (onda l'_c) también tienen una correlación con las respectivas σ_p de Hammett (figura 35). La ecuación (63) muestra la correlación lineal. El valor de la pendiente de esta curva ($\rho_\pi = 125 \text{ mV}$) es menor que en el caso de los medios aprótico ($\rho_\pi = 171 \text{ mV}$) y básico de fenolato ($\rho_\pi = 204 \text{ mV}$).

$$\Delta E_{pc} (\text{mV}) = 125\sigma_p - 0,0127 \quad (63)$$

Sabiendo que el nitrógeno de la anilina constituye un puente mediante el cual el efecto electrónico de los sustituyentes se transmite del anillo aromático al

anillo quinoide (figura 15c), cuando el par de electrones no compartido se protona, la eficiencia de dicha transmisión disminuye considerablemente, como se observa por el bajo valor de ρ_{π} en el medio de ácido perclórico. Sin embargo, al comparar el valor de ρ_{π} de la ecuación (63) con el correspondiente al obtenido para las APZs en presencia de HBz/NaBz (ecuación 47, $\rho_{\pi} = 104$), se muestra que el ρ_{π} no sólo describe la eficiencia de la transmisión del efecto electrónico de los sustituyentes, sino que, además, la presencia de las reacciones químicas de protonación en el proceso asociado al potencial de pico, modifican el significado físico de ρ_{π} . Esto será considerado con mayor profundidad en un estudio posterior.

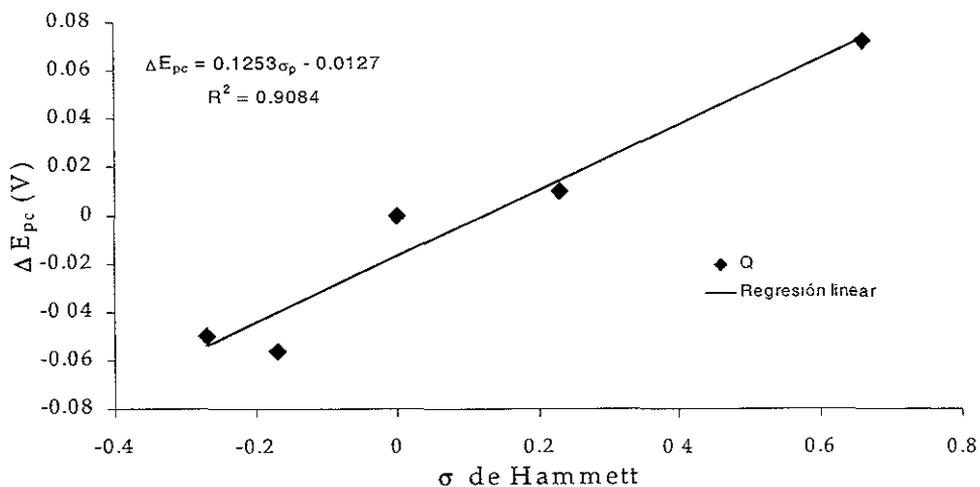


Figura 35. Gráfica de ΔE_{pc} vs σ_p de Hammett para las APZs en una concentración 1mM en medio de TFBTEA 0,1 M y HClO_4 0,6 mM en acetonitrilo. Valores determinados por voltamperometría cíclica a 100 mV/s en un electrodo de carbón vítreo de 7mm^2 .

Conclusiones

En un análisis final debemos reconocer que todos somos iguales.

A pesar de todas nuestras diferencias, hombres y mujeres de todo el mundo estamos compuestos de la misma materia.

Por lo que la única conclusión posible es:

“Hermano, tú y yo somos de la misma sangre”.

4. Conclusiones.

4.1. Conclusiones del trabajo de investigación.

Se encontró que el comportamiento atípico de las anilinoperezonas (APZs), se debe a la presencia de un protón con propiedades ácidas en el $-OH$ de la posición C_3 de su anillo quinoide. Esto se confirma, por la comparación del comportamiento electroquímico de las APZs con el de las anilinoperezonas metiladas (APZms). Estas últimas presentaron el comportamiento típico de las quinonas en medio aprótico, es decir, dos ondas reversibles debidas a la transferencia de un electrón cada una (mecanismo EE), comprobando que el hidrógeno del grupo $-OH$ participa en la electrorreducción de las APZs como un donador interno de protones, ocasionando la presencia de reacciones de autoprotonación. De manera adicional, al no existir complicaciones debidas a las reacciones químicas acopladas a la transferencia de electrones, en la reducción de las APZms, se comprobó que el hidrógeno del grupo anilino en C_6 carece de propiedades ácidas apreciables.

En las APZms se encontró que el cambio del nivel de acidez del medio electrolítico, pasando de un medio sin control del nivel de acidez a otro con un nivel de acidez de $pCH_3CNH^+ = 18,2$, provoca una modificación en el proceso de electrorreducción de estas moléculas, pasando de un proceso de transferencia de un electrón (Q/Q^*) a otro en el que la transferencia de electrones se complica por medio de la protonación de las especies electrogeneradas. En este último proceso

de electroreducción, se intercambian dos electrones en un mecanismo global (Q/QH_2), lo que se comprobó por medio de los valores de las funciones corriente, cuyos valores en medio de HBz/NaBz fueron el doble a los correspondientes valores en medio aprótico (mecanismo ECEC).

La presencia de una base débil como el NaBz, no afecta el comportamiento electroquímico de las APZms, ya que carecen de protones ácidos en su estructura. Los valores de sus funciones corriente y de las pendientes de las gráficas de la corriente de pico catódico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido confirman que en este medio, se lleva a cabo el mismo proceso de electroreducción, que en medio aprótico.

El NaBz tampoco modificó el proceso de electroreducción de la primera onda rédox de las APZs, por lo que se dedujo que esta base no es lo suficientemente fuerte como para sustraer el protón de las anilino-perezonas. Al igual que en el caso de las APZms, por medio de las curvas de la función corriente vs $\log v$ y de la corriente de pico catódico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, se comprobó que en medio de NaBz se lleva a cabo el mismo proceso de electroreducción que en medio aprótico.

La presencia de un aditivo ácido en el medio electrolítico sí modifica el proceso de electroreducción de las APZs, pasando de un sistema en el cual se intercambian 2/3 de electrón por mol en medio aprótico (por las reacciones de autoprotónación existentes) a otro, en el que se intercambian dos electrones por

mol en un solo proceso global, en el que las reacciones de protonación se llevan a cabo por medio de donadores externos de protones. En este último caso, al no presentarse la relación de uno a tres en los valores de las funciones corriente, entre el medio aprótico y el medio de HBz/NaBz, se puso de manifiesto, la existencia de una competencia entre los mecanismos de protonación vía un donador interno de protones y otro por medio de un donador externo. De lo anterior se concluye, que el ácido benzoico no es un ácido lo suficientemente fuerte como para poder inhibir completamente las reacciones de autoprotónación.

El fenolato de tetrametilamonio modificó sustancialmente el comportamiento electroquímico de las APZs. En este medio, el voltamperograma cíclico de las APZs muestra una sola onda de electroreducción, correspondiente a la reducción electroquímica de la especie Q. La aparición de una única onda de electroreducción, indica que el fenolato sí es lo suficientemente básico para sustraer el protón de las APZs, evitando de esta manera las reacciones de autoprotónación.

El proceso de intercambio de protones entre las APZs y el fenolato de tetrametilamonio resultó ser reversible. Esto es debido a que al acidificar nuevamente las soluciones en medio de ϕO^- , se recuperó el comportamiento electroquímico correspondiente al proceso de electroreducción en presencia de un donador externo de protones. En adición a lo anterior, las soluciones de APZs

presentaron cambios de color reversibles entre los medios de fenolato y los medios ácidos.

Al variar el nivel de acidez del medio de fenolato de tetrametilamonio con las adiciones de ácido benzoico, se obtuvo la aparición progresiva de la onda correspondiente a la reducción de la especie HQ. El potencial de reducción de esta onda varió con respecto al nivel de acidez del medio de trabajo. Por el análisis de la forma de las curvas de potencial de pico catódico vs el logaritmo de la concentración de ácido agregado se pudo establecer que el orden ascendente de los valores de pK_a de las APZs es: *p*-CNAPZ, *p*-BrAPZ, APZ, *p*-MeAPZ y *p*-MeOAPZ.

Lo anterior confirma el orden empírico obtenido con base en el efecto electrónico de los sustituyentes, en el que los sustituyentes electroattractores disminuirían la densidad electrónica sobre el anillo quinoide, aumentando la acidez del grupo -OH, mientras que los grupos electrodonadores mostrarían el efecto contrario.

Durante la electrorreducción de las APZs en presencia de ácido perclórico, se observaron dos ondas de reducción previas al proceso de electrorreducción de la especie HQ. Estas ondas corresponden a los procesos de reducción de las APZs mono- y diprotonadas. La primera protonación debe ocurrir en el par de electrones libres del nitrógeno de la anilina, mientras que la segunda protonación se lleva a cabo en uno de los carbonilos del grupo quinona. Este orden obedece a que la basicidad del grupo anilino es sensiblemente mayor a la basicidad del grupo

quinona. Esto también se comprueba analizando el caso de la perezona, la que en presencia de ácido perclórico sólo muestra una onda previa al proceso de electroreducción de la especie HQ, ya que ésta carece del grupo anilino y no puede aceptar otro protón en los niveles de acidez manejados en este trabajo.

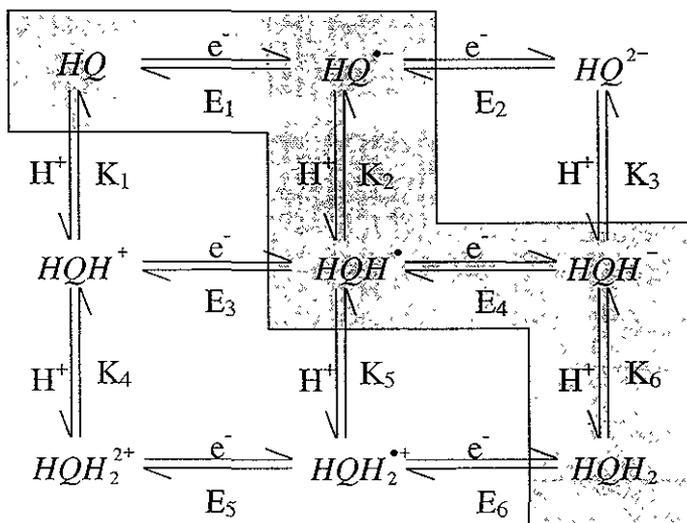
En todos los medios, los potenciales de reducción de las APZs mostraron ser sensibles al afecto de los sustituyentes, para los cuales se encontraron relaciones lineales entre los valores del potencial de reducción y los de sus respectivas σ_p de Hammett.

Con base en lo anterior, se establece que es posible *modificar y controlar* los procesos de electroreducción de las quinonas a través de la variación del nivel de acidez del medio electrolítico y por cambios en la estructura de las mismas. Así mismo, es factible controlar de manera gradual el potencial de electroreducción de las quinonas por medio de cambios en el efecto electrónico de los sustituyentes, y de esta manera, modificar de forma importante la actividad biológica de estas moléculas.

4.2. Representación gráfica de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación.

4.2.1. Esquema cuadrado para las reacciones de APZs en presencia de donadores de protones internos y externos.

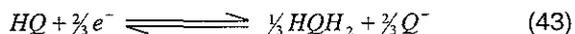
Como se ha mencionado en el capítulo 1, (figura 1) las reacciones de intercambio de electrones y protones en la electroquímica de quinonas, puede ordenarse en forma de un esquema cuadrado de reacciones. Aplicando este esquema a la electroquímica de las APZs (HQ), en medio aprótico, se tiene que el sistema de reacciones descrito para éstas puede visualizarse en el siguiente esquema (esquema 1, sección marcada).



Esquema 1.

Para las APZs en medio aprótico los donadores de protones son las mismas moléculas de APZs. El esquema anterior se utiliza también para la

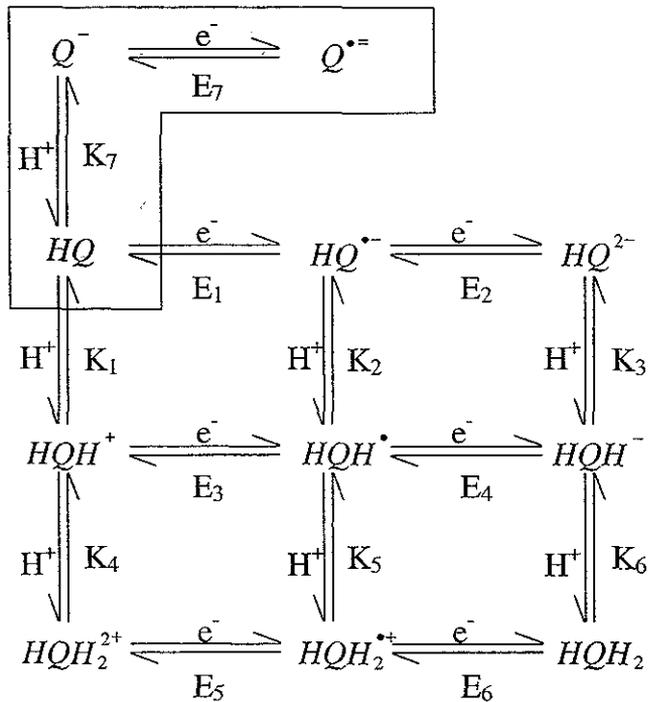
electroquímica de APZs en un sistema en el que se tiene un donador externo de protones (HBz). Lo que puede diferenciar ambos mecanismos, es la estequiometría de las reacciones globales. Para las APZs en medio aprótico sólo un tercio de las moléculas se utilizan en las reacciones de transferencia de carga, el resto participa como donadores de protones. Finalmente, sólo se tiene la producción de una parte de la hidroquinona correspondiente y dos partes de la base conjugada de las APZs (reacción 43).



Cuando se compara esto con el sistema de reacciones que involucra la presencia de un donador externo de protones, las moléculas de APZ sólo se utilizan en las reacciones de intercambio de electrones. Debido a lo anterior, no se tiene la generación del perezonato, existiendo un solo proceso de electrorreducción correspondiente a HQ (reacción 37).



Lo anterior es solamente tomando en cuenta la primera onda de electrorreducción, pero en el caso de existir reacciones de autoprotónación también se tiene la reducción del perezonato. Esta también puede agregarse al esquema cuadrado de reacciones (esquema 2, sección marcada).



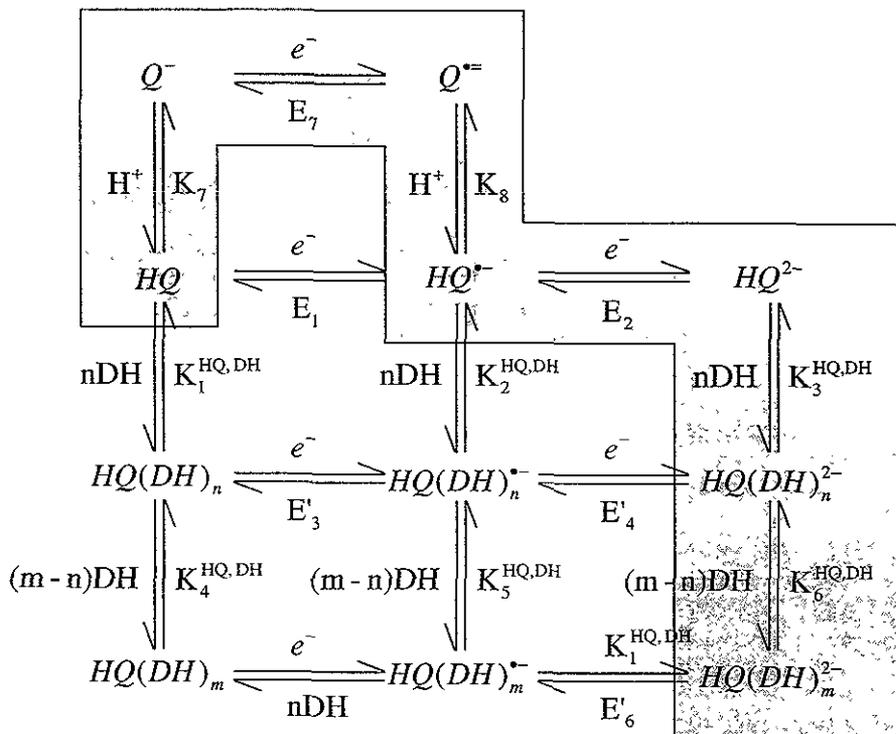
Esquema 2.

Como se observa en el esquema anterior, el proceso de electroreducción del perezonato no puede reintegrarse al esquema cuadrado de reacciones. Esto debido a que en las condiciones de potencial en las cuales se lleva a cabo su reducción, las moléculas de HQ no pueden coexistir en la interfase del electrodo. Dado lo anterior, las moléculas de APZs no pueden actuar como donadores de protones. A su vez, cuando se tiene la presencia de un donador externo de protones, la generación del perezonato no puede llevarse a cabo.

4.2.2. Esquema cuadrado para las reacciones de APZs en presencia de una base fuerte.

Cuando las quinonas tienen protones con características ácidas, susceptibles de poder ser sustraídos por una base adecuada, el esquema cuadrado de reacciones tiene que ser modificado para contemplar esta posibilidad. Este es el caso de la perezona y sus anilinderivados, en los cuales el protón del grupo $-OH$ en la posición C_3 del anillo quinoide puede reaccionar con una base fuerte.

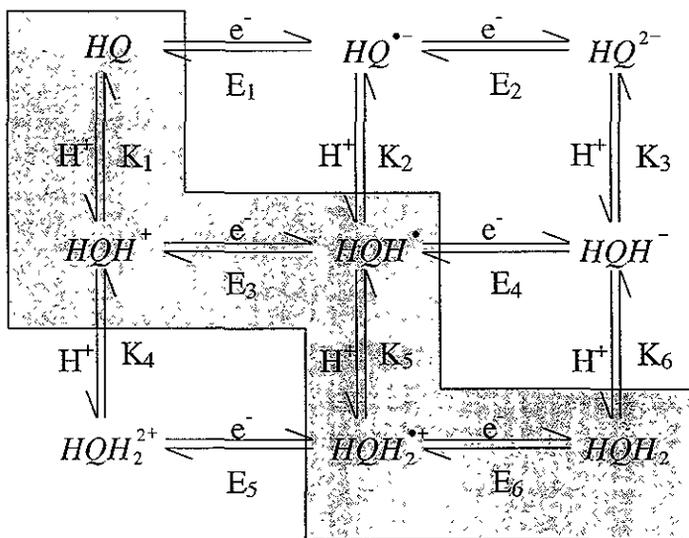
Cuando se trabajó en un medio de fenolato de tetrametilamonio, la reacción (47) produjo fenol, el que puede actuar como un donador débil de protones, o en forma más específica como un donador de puentes de hidrógeno. El dianión-radical formado en la reacción de reducción del perezonato (ecuación 44), es una especie fuertemente básica, la que puede aceptar un protón del fenol. Sin embargo, las demás especies electrogeneradas como el anión-radical semiquinona y el dianión hidroquinona no son lo suficientemente básicas como para poder sustraer el protón del fenol. Esto provoca que las principales interacciones entre estas especies químicas sean principalmente de donación y aceptación de puentes de hidrógeno. Por esta razón, es necesario modificar el esquema de reacciones para poder introducir estas características de intercambio de protones (esquema 3).



Como se puede observar en este esquema de reacciones, en un medio conteniendo una base fuerte y su ácido conjugado, sí es posible reintegrar la reducción del perazonato al sistema de reacciones de las quinonas. En este caso el anión-radical semiquinona formado se reduce a los potenciales en los cuales se lleva a cabo la reacción (44) ya que el potencial de esta última (E_7) es más negativo que el correspondiente a la reacción (30) (E_2). Por lo que las ondas de oxidación que se observan en la parte anódica de los VC de las APZs en medio de fenol/fenolato se deben a la oxidación de las diferentes especies de hidroquinonas en diferentes estados de protonación vía puentes de hidrógeno.

4.2.3. Esquema cuadrado para las reacciones de APZs en presencia de un ácido fuerte (HClO_4).

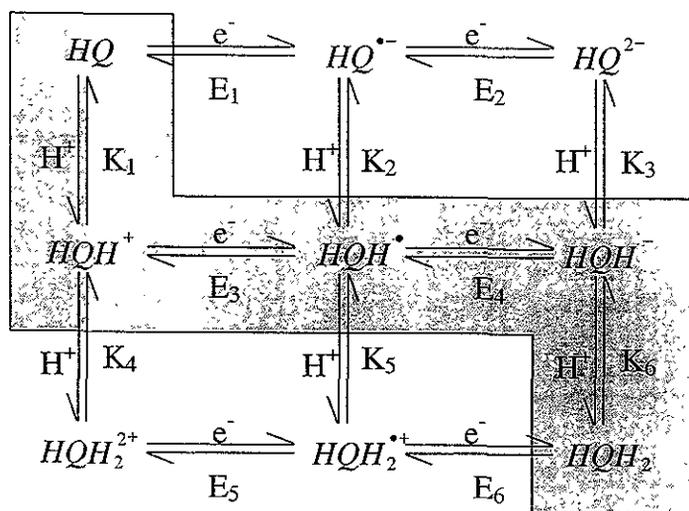
Como se estudió en la sección 3.5., en la presencia de un ácido fuerte las APZs presentan protonaciones previas a los procesos de transferencia de electrones. La electroreducción de las especies preprotonadas puede incluirse en los esquemas cuadrados de las quinonas.



Esquema 4.

En el esquema (4) se marca la ruta de electroreducción de las APZs monoprotionadas. Como ya se había mencionado, para la reducción de la quinona monocatión (HOH^+) se tienen dos alternativas, que dependen, en presencia del mismo donador de protones, de la basicidad de las especies electrogeneradas. En el esquema anterior se observa la posibilidad de un sistema de reacciones CECE,

un paso químico (C), paso electroquímico (E), paso químico (Q) y finalmente un paso electroquímico. Pero también se tiene la opción de que los dos pasos electroquímicos se den consecutivamente y en forma anterior y posterior se presente la protonación de la quinona original y de la hidroquinona monoanión respectivamente (mecanismo CEEC, esquema 5).

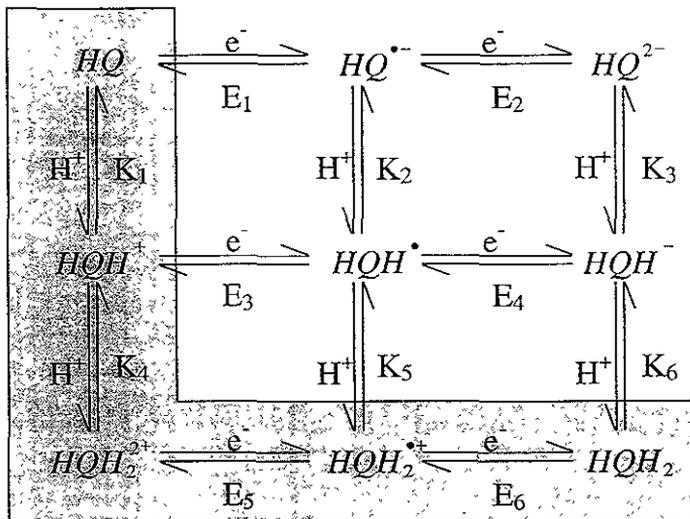


Como se ha mencionado, una forma para poder discriminar entre estas dos rutas de electroreducción, es la utilización de estudios de EPR acoplados a una celda electroquímica. Estos estudios permiten determinar la presencia de la especie semiquinona catión-radical ($HQH_2^{•+}$) la que sólo estaría presente en el caso de la ruta de electroreducción CECE (esquema 4).

En el caso de la presencia de una doble protonación de la quinona (HQ), la ruta de electroreducción se reduciría a dos procesos consecutivos de intercambio

de electrones, por lo que el esquema cuadrado quedaría de la siguiente manera (esquema 6):

En un mecanismo típico EECC.



Esquema 6.

De acuerdo a lo anterior, se observa que dependiendo de las condiciones experimentales que se elijan, puede dirigirse a voluntad el mecanismo de electroreducción de las quinonas.

Anexo A.

A. Voltamperometría Cíclica

A. 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)⁵⁶, materiales biológicos y superficies de electrodo.

En esencia la voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de una señal de excitación en forma de onda triangular (Figura A.1.) 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 más ciclos que tienen un potencial de inicio (E_i), potencial de retorno (E_{pr}) y un potencial final (E_f)

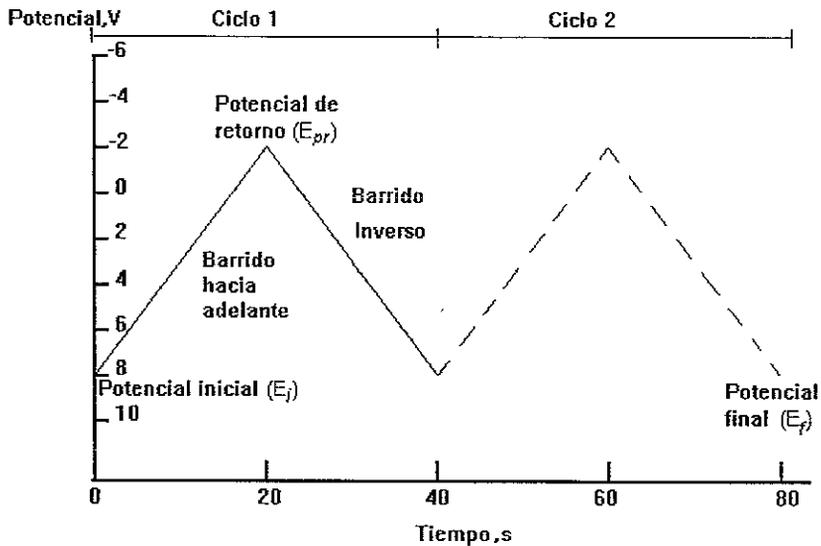


Figura A.1. Señal de excitación típica para voltamperometría cíclica en forma de onda triangular.

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 A.2. se muestra un voltamperograma típico para el sistema de $K_3Fe(CN)_6$.

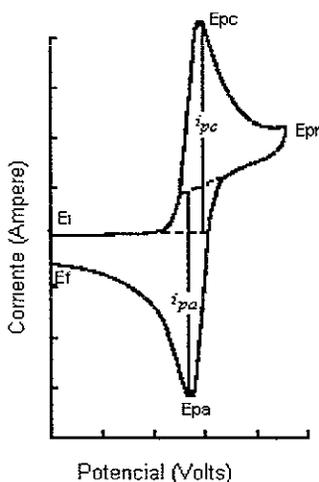


Figura A.2. Voltamperograma para el $K_3Fe(CN)_6$ 6mM en KNO_3 1M, electrodo de platino y ESC como referencia, velocidad de barrido 50 mV/s.⁵⁶

A.1.1. Factores que afectan las mediciones en voltamperometría

En la voltamperometría cíclica la corriente de respuesta depende de los siguientes pasos.⁵⁷

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.

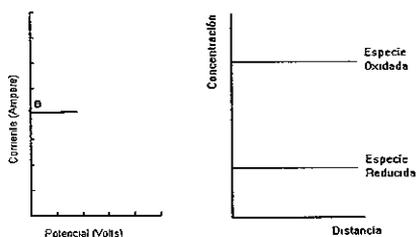
4. Las moléculas del disolvente y los iones del electrolito soporte que se encuentran sobre la superficie del electrodo y que por efecto del campo eléctrico, provocado por la diferencia de potencial, se pueden orientar y distribuir alrededor del electrodo, provocando el mismo efecto que un capacitor 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.

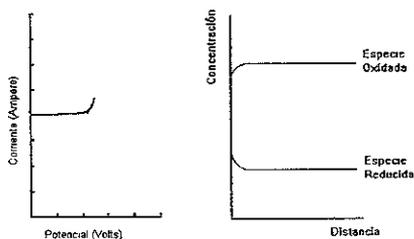
A.1.2. Dependencia corriente-potencial en voltamperometría

Como la corriente depende de la concentración del material electroactivo sobre la superficie del electrodo, en un voltamperograma clásico se tienen los siguientes pasos⁵⁸, 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:

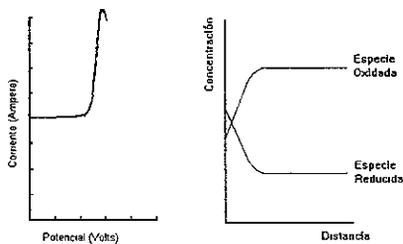
- a. Haciendo un barrido hacia potenciales negativos se parte de un potencial inicial que no es lo suficientemente negativo para reducir a la especie electroactiva y en donde la concentración de ésta sobre de la superficie del electrodo es prácticamente igual a la existente en el seno de la solución,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



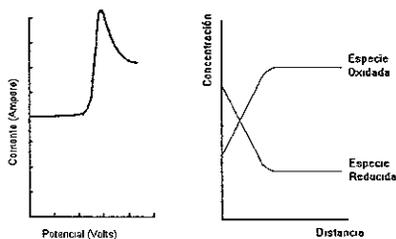
- b. Al avanzar el barrido, la diferencia de potencial se va haciendo lo suficientemente negativa para reducir a la especie oxidada y la concentración de la misma comienza a disminuir sobre la superficie del electrodo.



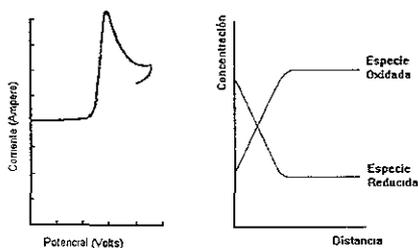
- c. Como consecuencia de la disminución de la concentración de la especie oxidada sobre la superficie del electrodo tenemos un pico en la corriente de respuesta.



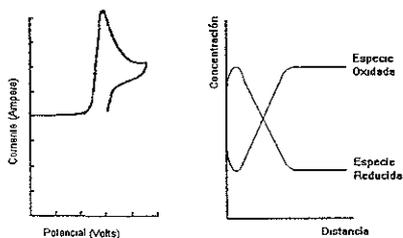
- d. La marcada disminución de la especie oxidada en la superficie del electrodo provoca la caída de la corriente hasta un punto de corriente nula.



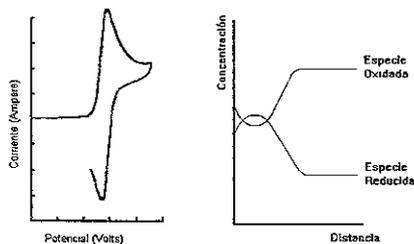
- e. La dirección del barrido de potencial se cambia en este punto de corriente nula y el electrodo de trabajo que previamente actuaba como cátodo, ahora se convierte en ánodo.



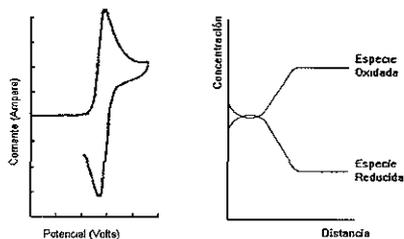
- f. En el momento en el cual la diferencia de potencial se hace lo suficientemente positiva para oxidar a la especie reducida, comienza a disminuir la concentración de esta última sobre la superficie del electrodo.



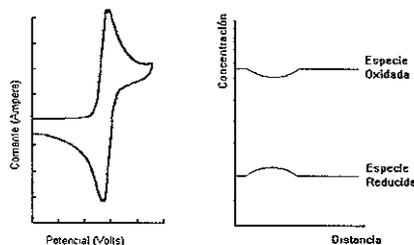
- g. Se llega a un potencial en el cual la concentración de la especie reducida, disminuye a un punto tal que provoca un pico en la corriente anódica de respuesta.



- 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.

A.2. Instrumentación en voltamperometría cíclica

Para los experimentos de voltamperometría cíclica se utilizan celdas no divididas con un arreglo de tres electrodos (Figura A.3.) y se tiene:

- a) Un microelectrodo de trabajo, entre los más utilizados se encuentran microelectrodos sólidos de platino, oro, carbón vitreo, 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 electrodo de calomel saturado (SCE) y Ag^0/Ag^+ .
- c) Un electrodo auxiliar o contraelectrodo generalmente un alambre de platino.

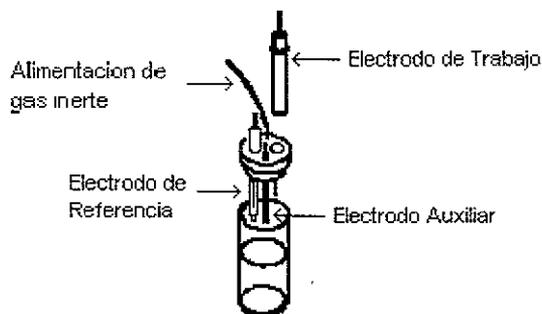


Figura A.3. Arreglo de un sistema de tres electrodos.

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 procesar esta información.⁵⁶

Los tres primeros elementos por lo general se engloban en un solo sistema electrónico, este arreglo (Figura A.4.) tiene la ventaja de prevenir que grandes corrientes pasen a través del electrodo de referencia y evita que pueda cambiar su potencial.

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.⁵⁹

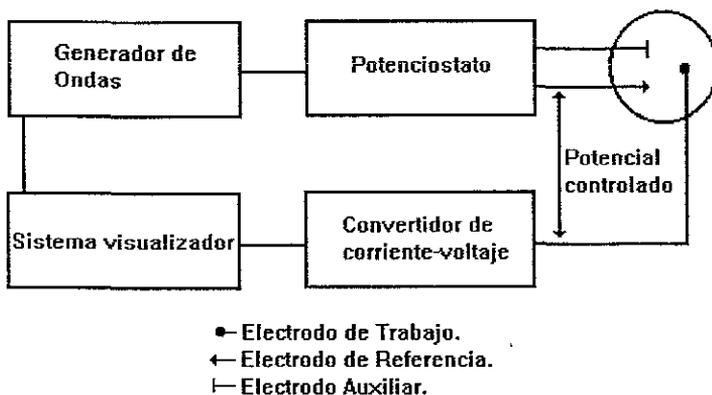


Figura A.4. Esquema electrónico de un sistemas de tres electrodos.

A.3. 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.

1. 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.

2. 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.

3. 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 masa⁵⁸ (flujo por unidad de área) descrito en una dimensión desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.

$$J_{(x,t)} = -D(\delta C_{(x,t)} / \delta x) - (zF/RT)DC_{(x,t)} (\delta \phi_{(x,t)} / \delta x) + C_{(x,t)} V_{x(x,t)} \quad (1)$$

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 A.5. y que este flujo por unidad de área se evalúa a diferentes tiempos y distancias

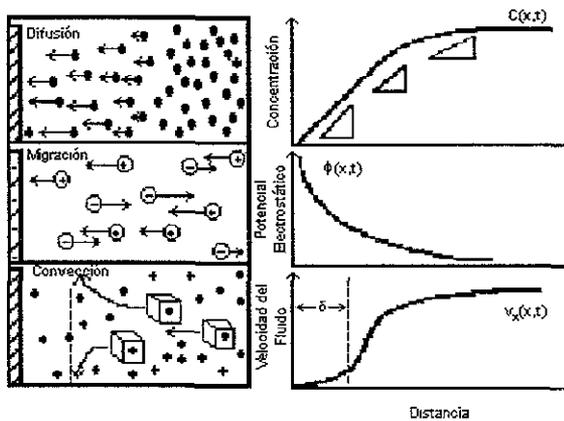


Figura A.5. Elementos de transferencia de masa y sus perfiles de comportamiento con respecto de la distancia a la superficie del electrodo.

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.

$$i = nFAD (\delta C_{(x,t)} / \delta x) \quad (2)$$

donde n es el número de electrones, F la constante de Faraday, A el área del electrodo, D el coeficiente de difusión y $\delta C / \delta x$ la variación de la concentración con respecto de la distancia a la superficie 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 ecuación de Randles-Sevcik.

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

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 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.

Referencias Bibliográficas.

*La razón de ser de los libros es la de ser leídos, analizados y
vuelto a escribir una y otra vez.*

*Un libro sin leer, escondido o que no permite análisis, es un libro
muerto, inútil.*

1. Davis, M. M., "Brönsted Acid-Base Behavior in Inert Organic Solvents" in *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*. Vol. 3. Academic Press, INC. **1966**.
2. Brönsted, J. **The Theory of Acid-Base Function**. *Kber. Deut. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 2049-2048.
3. Kolthoff, I. M. **Acid-Base Equilibria in Dipolar Aprotic Solvents**. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1992-2003.
4. a) Brönsted, J. **The Conception of Acids and Bases**. *Rec. Trav. Chim.* **1923**, *42*, 718-728 b) Lowry, T. **Uniqueness of Hydrogen**. *Chem. Ind.(London)*. **1923**, *42*, 43-47.
5. Popovych, O., Reginald, P. T., "Nonaqueous Solution Chemistry", Wiley-Interscience publication. USA, **1981**.
6. Kolthoff, I. M. and Chantooni, Jr. M. K., **Calibration of the Glass Electrode in Acetonitrile. Shape of Potentiometric Titration Curves. Dissociation Constant of Picric Acid**. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4428-4436.
7. Kolthoff, I. M.; Chantooni, Jr. M. K. and Bruckenstein, S. **Acid-Base Equilibria in Acetonitrile. Spectrophotometric and Conductometric Determination of the Dissociation of Various Acids**. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3927-3935.
8. Kolthoff, I. M. and Chantooni, Jr. M. K. **Effect of Heteroconjugation on Acid-Base Conductometric Titration Curves of 3,5-Dinitrobenzoic Acid in Acetonitrile**. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2195-2201.
9. Kolthoff, I. M. and Chantooni, Jr. M. K. **Effects of Molecular Acid-Base Dissociation of Salts on Conductometric Titration Curves in Acetonitrile**. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1004-1012.

10. Kolthoff, I. M. and Chantooni, Jr. M. K. **Intramolecular Hydrogen Bonding in Monoanions of *o*-Phthalic Acid and the Homologous Oxalic Acid Series in Acetonitrile.** *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1376-1381.
11. Kolthoff, I. M.; Chantooni, Jr. M. K. and Bhowmik, S. **Titration of Bases in Acetonitrile.** *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1627-1623.
12. Morton, R.A., Ed., "Biochemistry of Quinones", Academic Press, New York , N.Y., **1965**.
13. a) Swalow, 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. **The Protonmotive Q Cycle.** *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 11409-11412.
14. Lin, A.J.; Cosby, L.A.; Sartorelli, A.C. **Quinones as Anticancer Agents. Potential Bioreductive Alkylating Agents.** *Cancer Chemother. Rep. Part 2.* **1974**, *4*, 23-26.
15. Hoover, J. R. E. and Day, A. R. **Preparation of some Imidazole Derivatives of 1,4-Naphthoquinones.** *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4148-4152.
16. a) Rich, S., *Quinones, in, Fungicides, An Advanced Treatise.* Ed. Torgeson D.C. Academic Press, New York, **1969**. b) Clark, N.G. **The Fungicidal Activity of Substituted 1,4-Naphthoquinones. Part III: Amino, Anilino and Acylamino Derivatives.** *Pestic. Sci.* **1985**, *16*, 23-32.
17. Howland, J.L. **The Reversibility of Inhibition by 2-heptyl-4-Hydroxylquinoline-N-Oxide and 2-Hydroxy-3(3-MethylButyl)-1,4-**

- naphthoquinone of Succinate Oxidation.** *Biochim. Biophys. Acta* **1963**, *73*, 665-667.
18. 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. **1988**. Chapter 12.
19. J. Johnson Inbaraj, R.; Ganghidasan and R. Murugesen. **Cytotoxicity and Superoxide Anion Generation by some Naturally Occurring Quinones.** *Free Radical Biol. Med.* **1999**, *26*, 1072-1078.
20. N.V. Frigaard, S. and Tokita, K. Matsuura. **Exogenous Quinones Inhibit Photosynthetic Electron Transfer in *Choroflexus aurantiacus* by Specific Quenching of the Excited Bacteriochlorophyll *c* Antenna.** *Biochem. Biophys. Acta.* **1999**, *1413*, 108-116.
21. Rodríguez Hahn L.; Esquivel, B.; Sánchez, A.D.; Sánchez, C.; Cárdenas, J. and T.P. Ramamoorthy. *Rev. Latinoamer. Quim.* **1989**, *20*, 105-113.
22. Jonathan, L.T.; Pezzuto, C.T.; Fong, J.H. and Farnsworth, H.F. **7-*o*-Methylhorminone and other Cytotoxic Diterpene Quinones from *Lepechinia bullata*.** *J. Nat. Prod.* **1989**, *52*, 571-575.
23. Johnson Inbaraj, J.; Krishna, M.C.; Gandhidasan, R. and Murugesan, R. **Cytotoxicity, Redox Cycling and Photodynamic Action of Two Naturally Occurring Quinones.** *Biochem. Biophys. Acta* **1999**, *1472*, 462-470.
24. Bachur, N.R.; Gordon, S.L.; Gee, M.V. **A General Mechanism for Microsomal Activation of Quinone Anticancer Agents to Free Radicals.** *Cancer Research.* **1978**, 1745-1750.

25. Ashnagar, A.; Bruce, J. M.; Dutton, P.L. and Prince, R.C. **One- and Two-Electron Reduction of 1,4-Naphtoquinones and Hydroxy-9,10-Anthraquinones. The Role of Internal Hydrogen Bonding and its Bearing on the Redox Chemistry of the Anthracycline Antitumor Quinones.** *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, *801*, 351-359.
26. Rao, G.M.; Lown, J.W. and Plamberg, J.A. **Electrochemical Studies of Antitumor Antibiotics. III. Daunorubicin and Adramycin.** *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 534-539.
27. Rao, G.M.; Lown, J.W. and Plamberg, J.A. **Electrochemical Studies of Antitumor Antibiotics. IV. Electrochemical Studies of Daunomycinone Analogues.** *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 540-543.
28. Ashnagar, A.; Bruce, I. M.; Dutton, P. L.; Prince, R. C. **One- and Two-Electron Reduction of 1,4-Naphtoquinones and Hydroxy-9,10-Anthraquinones. The Role of Internal Hydrogen Bonding and its Bearing on the Redox Chemistry of the Anthracycline Antitumor Quinones.** *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, *801*, 351-359.
29. Cheng, C. C.; Dong, Q.; Liu, L. F.; Chen, A. Y.; Yu, C.; Savaraj, N.; Chou, T. *Ch.* **1993**, *36*, 4108-4112.
30. Chambers J.Q., "Electrochemistry of Quinones", In *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*. Edited by S. Patai, Jonh-Wiley & Sons, New York, **1974**, Part 2, Chapter 14, p. 737.
31. Jacq, J. **Couple Chemical and Electrochemical Reactions in Steady State. (II) Consecutive Redox Systems.** *Electrochim. Acta* **1967**, *12*, 1345.

32. Jeftic, L.; Manning, G. **Survey on Electrochemical Reduction of Quinones.** *J. Electroanal. Chem.* **1970**, *26*, 195.
33. González, F. J., Aceves, J. M., Miranda, R. y González, I. **The Electrochemical Reduction of Perezone in Presence of Benzoic Acid in Acetonitrile.** *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *310*, 293-303.
34. Eiggins, B. R., Chambers, J. Q. **Proton Effects in the Electrochemistry of the Quinone-Hydroquinone System in Aprotic Solvents.** *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 186-192.
35. Ortiz, J.L., Delgado, J., Baeza, A., González, I., Sanabria, R., Miranda, R. **Control of the Electrochemical Reduction of Horminone by pH Imposition in Acetonitrile.** *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *411*, 103-107.
36. Wilford, J. H., Archer, M. D. **Solvents Effects on the Redox Potentials of Benzoquinone.** *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *190*, 271-277
37. Peover, M. E., Davis, J. D. **Influence of Ion Association on the Polarography of Quinones in Dimethylformamide.** *J. Electroanal. Chem.* **1963**, *6*, 46-53.
38. Given, P. H., Peover, M. E. **Polarographic Reduction of Aromatic Hydrocarbons and Carbonyl Compounds in Dimethylformamide in the Presence of Proton Donors.** *J. Chem. Soc.* **1960**, 385-393.
39. Linschitz, H., Rennert, J., Korn, T. M. **Symmetrical Semiquinone Formation by Reversible Photooxidation and Photoreduction.** *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5839-5842.

40. Wawzonek S., Berkey R., Blaha E.W. and Runner M.E. **Polarographic Studies in Acetonitrile and Dimethylformamide.** *J. Electrochem. Soc.*, 1956, 103, 456-459.
41. Adams G.E. and Michael, B. D. **Pulse Radiolysis of Benzoquinone and Hydroquinone-Semiquinone Formation by Water Elimination from trihydroxycyclohexadienyl Radicals.** *Trans. Faraday Soc*, 1967, 63, 1171-1180.
42. Eggins, B. R., Chamberst, J. Q. **Proton Effects in the Electrochemistry of the Quinone-Hydroquinone System in Aprotic Solvents.** *J. Electrochem. Soc.* 1970, 117, 186-192.
43. Hammerich, O., Parker, V. D. **The Oxidation of Hydroquinone by Protonated Quinone.** *Acta Chem. Scand. B.* 1982, 36, 63.
44. Given P.H and Peover M.E. **Polarographic Reduction of Aromatic Hydrocarbons and Carbonyl Compounds in Dimethylformamide in the Presence of Proton Donors.** *J. Chem. Soc.*, 1960, 385-393.
45. Aguilar-Martínez, M.; Macías-Ruvalcaba, N. and González, I. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2000, 44, 74-81.
46. Amatore, C. and Seavéant, J. M. **ECE and Disproportionation. Part VI. General Resolution. Application to Potential Step Chronoamperometry.** *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 102, 21-40.
47. Amatore, C., Capobianco, G., Farnia, G., Sandonà, G., Savéant, J. M., Severin, M. G., Vianello, E. **Kinetics and Mechanism of Self-Protonation Reactions in Organic Electrochemical Processes.** *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1815-1824.

48. Gupta, N., Linschitz, H. **Hydrogen-Bonding and Protonation Effects in Electrochemistry of Quinones in Aprotic Solvents.** *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6384-6391.
49. Pahn, E.M; Molina Portela, M.P. and Stoppani, A.O.M. **Efecto de Quinonas y Nitrofuranos sobre *Trypanosoma mega* y *Crithidia fasciculata*.** *Rev. Argen. Microb.* **1988**, *20*, 107-118.
50. Alarcon Aguilar, F.J.; Roman Ramos, R.; Jimenez Estrada, M.; Reyes Chilpa, R.; Gonzalez Paredes, B. and Flores Saenz, J. L. **Effects of three Mexican Medicinal Plants (*Asteraceae*) on Blood Glucose Levels in Healthy Mice and Rabbits.** *J. Ethnopharmacology* **1997**, *55*, 171-177.

51. José Antonio Bautista Martínez. *Propiedades Electroquímicas de Anilino y sus Derivados en Medios Apróticos a Diferentes pH, Usando Técnicas Electroanalíticas*. 1998, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
52. Rüssel, C. and Jaenicke, W. **Heterogeneous Electron Exchange of Quinones in Aprotic Solvents. Part III. The Second Reduction Step of p-Benzoquinone and its Dependence on the Supporting Electrolyte.** *J. Electroanal. Chem.* 1986, 199, 139-151.
53. Bard, A.J. and Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Ed. John Wiley & Sons Inc. USA, 1980.
54. Evans, D.H. and Lehman, M.W. **Two Electron Reactions in Organic and Organometallic Electrochemistry.** *Acta Chim. Scand.* 1999, 53, 765-774.
55. Lehman, M.W and Evans, D.H. **Effect of Comproportionation on Voltammograms for Two-Electron Reactions with an Irreversible Second Electron Transfer.** *Anal. Chem.* 1999, 71, 1947-1950.
56. Hansch, C.; Leo, A. and Taft, W. **A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters.** *Chem. Rev.* 1991, 91, 165-195.
57. Kissinger, Peter T., Heineman, William R. **Cyclic Voltammetry** *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 9.
58. Mabbott, G.A. **An Introduction to Cyclic Voltammetry.** *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 697.
59. Kissinger, P.T. **Cyclic Voltammetry.** *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 702.

60. Van Benschoten, J. J.; Lewis, J. Y.; Heineman, W. R.; Roston, D. A.; Kissinger, P. T. **Cyclic Voltammetry Experiment.** *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 772.