



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA DE XANTATOS Y SU  
ACTIVIDAD FRENTE AL ION SUPERÓXIDO ELECTROGENERADO

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. SERGIO JESÚS LÓPEZ JIMÉNEZ

Dr. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE  
INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM, CCIQS UAEMÉX-UNAM



Ciudad de México, Septiembre 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **AGRADECIMIENTOS**

A los técnicos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable involucrados en los análisis de los productos obtenidos:

M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia. Espectroscopía RMN.

M. en C. Alejandra Núñez Pineda. Espectroscopía IR.

M. en C. Lizbeth Triana Cruz. Espectrometría de masas.

Dr. Uvaldo Hernández Balderas. Cromatografía de Gases.

Al Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe por sus consejos, asesoría y apoyo incondicional antes y después del proyecto.

A los integrantes del jurado por su atención y apoyo brindado durante la revisión de este documento:

Dr. Alejandro Cordero Vargas

Dr. Eduardo González Zamora

Dr. Victor Manuel Ugalde Saldivar

Dra. Ana Sofía Varela Gasque

Dr. Fernando Sartillo Piscil

Al programa dirigido a estudiantes de posgrado: Beca CONACYT Nacional No. 464067; y al Programa de Ayudantes de Investigador SIN III, por los recursos con los cuales financié mis estudios.

A mi familia, amigos, maestros, compañeros de laboratorio y demás personas involucradas a lo largo de esta etapa de mis estudios.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS)

## INDICE.

1. Introducción	4
2. Antecedentes	5
2.1. Xantatos	5
2.2. Electrosíntesis	8
2.2.1. Tipos de celdas	9
2.2.2. Tipos de electrólisis	9
2.2.2.1. Electrólisis a corriente constante	9
2.2.2.2. Electrólisis a potencial constante	10
2.2.3. Mediadores electroquímicos	11
2.2.4. Oxígeno como mediador redox	14
3. Objetivos	16
3.1. Objetivos particulares	16
4. Hipótesis	16
5. Resultados y discusión	17
5.1. Síntesis y caracterización electroquímica de xantatos.	17
5.2. Electrólisis directa de xantatos	19
5.2.1. Reducción directa en cátodo de carbón vítreo	19
5.2.2. Oxidación directa en ánodo de carbón vítreo	21
5.3. Estudio electroquímico de oxígeno como mediador redox.	22
5.3.1. Análisis electroanalítico del oxígeno en sistemas no acuosos	22
5.3.2. Estudio electroanalítico de reducción de xantatos con superóxido	23
5.3.3. Electrólisis de xantatos con el ion superóxido electrogenerado	24
6. Conclusiones	25
7. Referencias	26

## 1. Introducción

La generación de radicales libres a partir de xantatos ha sido ampliamente utilizada en la formación de enlaces C-C. Entre las aplicaciones de este grupo funcional, se encuentra la desoxigenación de alcoholes, la polimerización controlada, reacciones radicalarias en cascada y oxidación de anillos aromáticos, entre otras.

Sin embargo el uso industrial de xantatos ha sido escaso debido a las metodologías utilizadas comúnmente, las cuales involucran metales de transición y peróxidos.

En este trabajo se explora la reactividad electroquímica de los xantatos y su posible aplicación como fuente de radicales, utilizando electrólisis potencioestática directa en el electrodo, y probando como mediador el sistema oxígeno/superóxido.

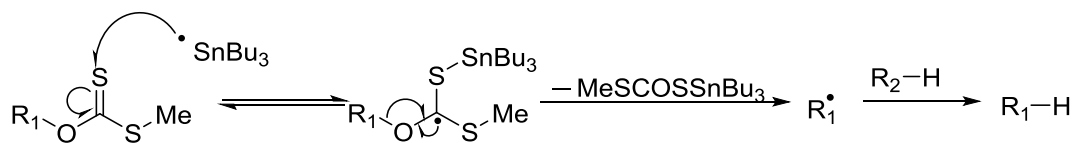
## 2. ANTECEDENTES.

### 2.1. Xantatos.

Los O,S-ditiocarbonatos (xantatos) representan un grupo de moléculas con interesantes aplicaciones y propiedades que los hacen ser dignos objetos de estudio. Tienen importancia industrial como agentes de transferencia radicalaria en la formación de polímeros, han sido extensamente utilizados en síntesis además de ser potenciales compuestos para la remoción de metales en agua.<sup>1</sup>

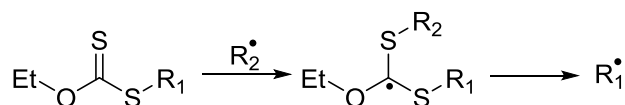
Gran parte del éxito de los xantatos se debe a la facilidad de obtenerlos, además de presentar diferente reactividad dependiendo los grupos que se encuentren unidos en el oxígeno o en el azufre.

En síntesis han sido explotados en la reacción de desoxigenación de Barton-McCombie, (esquema 1) donde mediante la escisión del enlace C-O se genera un radical que se ha de reducir con un donador de átomo de hidrógeno, dando como resultado la desoxigenación.<sup>2,3</sup>



Esquema 1. Desoxigenación de Barton-McCombie.<sup>2</sup>

A demás, este grupo funcional ha tenido gran aceptación y aplicabilidad en reacciones de transferencia de grupo,<sup>4</sup> donde el xantato se fragmenta, pero en la unión C-S generando un radical centrado en carbono como se observa en el esquema 2.



Esquema 2. Radicales centrados en carbono derivados de la ruptura del enlace C-S en xantatos.

La utilidad sintética de mayor interés para los xantatos, es la de generar radicales libres y formar enlaces C-C. Existen trabajos interesantes de la forma en que se pueden aplicar para síntesis complejas, por ejemplo el acoplamiento fotoredox que se lleva a cabo entre un xantato y un compuesto aromático (figura 1).<sup>5</sup>

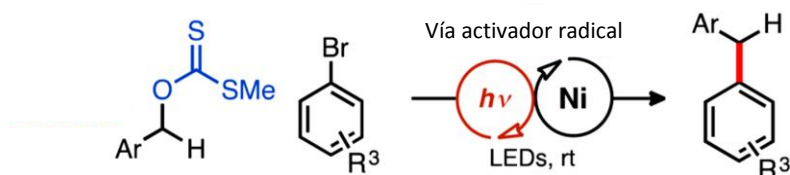


Figura 1. Fotoreducción de xantatos y acoplamiento con compuestos aromáticos.<sup>5</sup>

En otro ejemplo, utilizan xantatos  $\alpha$ -carbonílicos y alil silanos para realizar alilaciones, sin la necesidad de reactivos de estaño (figura 2).<sup>6</sup>

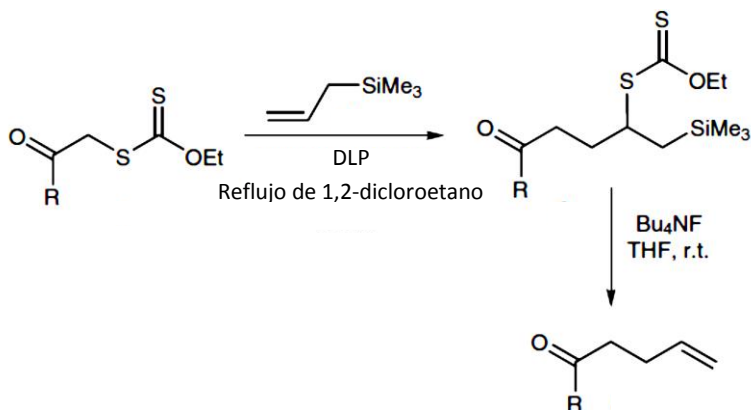


Figura 2. Alilación con xantatos y silil alilos.<sup>6</sup>

También se han llevado a cabo reacciones en cascada utilizando xantatos en la formación de heterociclos (figura 3).<sup>7</sup>

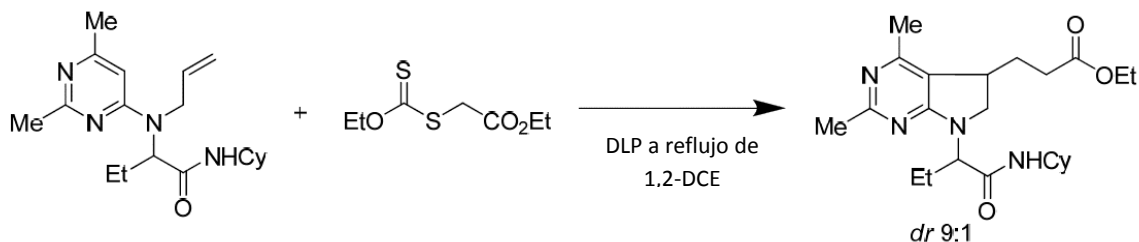


Figura 3. Reacción en cascada para la formación de heterociclos utilizando xantatos.<sup>7</sup>

Los xantatos tienen especial utilidad cuando se trata de acoplamientos con anillos aromáticos, ya que estos son complicados y costosos por otras metodologías, se ha llevado a cabo la síntesis de piperidinas a través de la oxidación de xantatos y acoplamiento con anillos aromáticos (figura 4).<sup>8</sup>

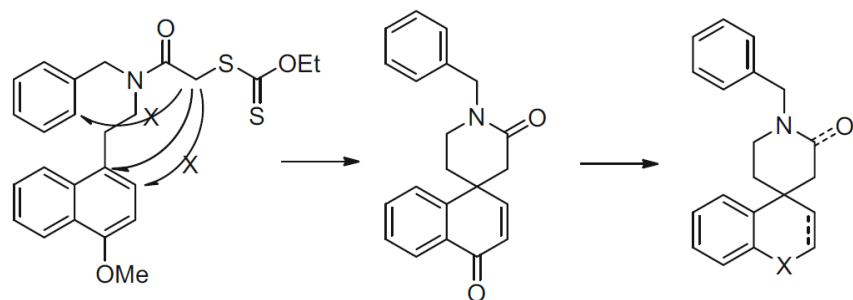


Figura 4. Acoplamiento de xantatos con anillos aromáticos.<sup>8</sup>

En la actualidad muchos grupos de investigación desarrollan metodologías a partir de xantatos, como herramienta para el desarrollo de moléculas complejas (figura 5).<sup>9</sup>

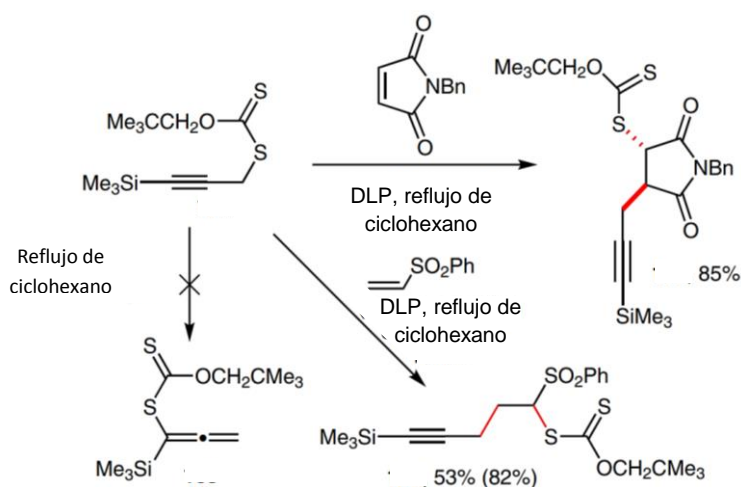


Figura 5. Reacción de acoplamiento entre xantatos y alquenos.

Aunque el uso de xantatos como precursores de radicales sigue en aumento, la iniciación con peróxidos, formación de subproductos y su remoción con reactivos de estaño, sugiere la necesidad de mejorar estos procesos e innovar en esta área, existen muchos trabajos que se enfocan en la iniciación de la reacción, entre éstos por ejemplo, se han hecho desarrollado metodologías con alquil boranos en presencia de oxígeno para generar radicales y que sirven como iniciadores (figura 6).<sup>10</sup>

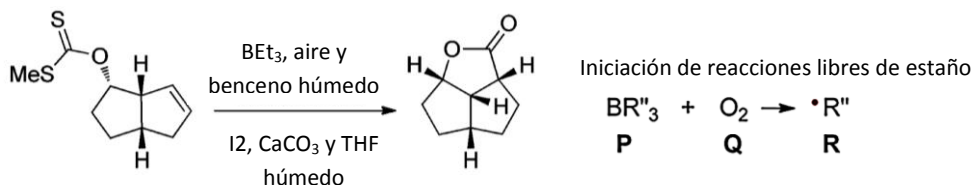


Figura 6. Reacción vía radicales libres a partir de xantatos con trialquil boranos como iniciadores.<sup>10</sup>



Por los inconvenientes que comúnmente presenta la generación de radicales a partir de xantatos, y en aras de desarrollar metodologías compatibles con la química verde, se ha planteado la idea de electrolizar estas moléculas y producir radicales libres, siguiendo un mecanismo que sería similar al planteado en el esquema 2 donde R<sub>2</sub> sería reemplazado por un electrón. Esta metodología busca ser una forma eficiente y limpia de generación controlada de radicales (figura 7).

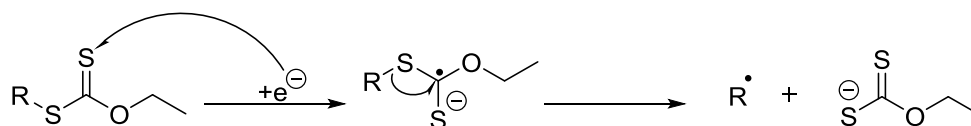


Figura 7. Generación de radicales a partir de xantatos por reducción electroquímica.

## 2.2. Electrosíntesis.

La electrosíntesis desarrolla metodologías para la transformación de moléculas a partir de reacciones de óxido-reducción en la superficie de un electrodo. En este proceso no está asociado la adición de un reactivo de forma estequiométrica, por lo cual los subproductos a retirar son mínimos o nulos, una característica muy atractiva para su implementación.<sup>11</sup>

En la transformación electroquímica de una molécula, existe posibilidad de ajustar las condiciones utilizadas de acuerdo con las características de cada molécula, e incluso de cada grupo funcional. Aun cuando existen solo pequeñas diferencias entre ciertos grupos funcionales, es posible hacer reacciones de forma selectiva.<sup>12</sup>

La versatilidad es tal que se puede invertir la reactividad de un grupo funcional por oxidación o reducción al cambiar la densidad electrónica de éste (umpolung), por ejemplo, cuando se retira un electrón a un grupo funcional rico en electrones se genera un catión radical electrofílico, y cuando se da un electrón a un grupo deficiente en electrones se convierte en un anión radical de carácter nucleofílico.<sup>13</sup>

Es de destacar que por medio de la electroquímica, se puede generar especies muy reactivas en condiciones suaves; éstas a su vez pueden fragmentarse o formar nuevos enlaces. En particular, las reacciones de alto interés para las especies ion-radical son las que involucran la formación de enlaces C-C.<sup>14</sup>

En una electrólisis se requieren mínimo 2 electrodos, esto forma la celda más simple. Sin embargo a continuación se detallan otros arreglos de acuerdo a todo tipo de necesidades.

### 2.2.1. Tipos de celdas.

La elección del tipo de celda a utilizar es de gran importancia en el diseño de una reacción, generalmente las electrólisis orgánicas se desarrollan en celdas tipo Batch (por lote) en donde se cuenta con ánodo y cátodo en el mismo compartimento (figura 8).<sup>15</sup>

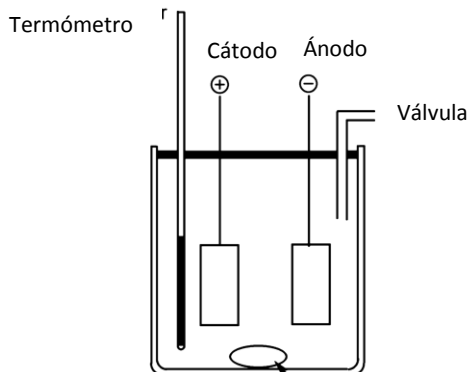


Figura 8. Celda no dividida tipo Batch (por lote).

Sin embargo, cuando la especie generada en un electrodo reacciona en el otro, debe utilizarse una celda tipo H o celda dividida, la cual tiene entre los compartimentos de cada electrodo un separador de vidrio sinterizado o membrana de intercambio iónico; esto previene la mezcla de las disoluciones en cada uno (figura 9).<sup>15</sup>

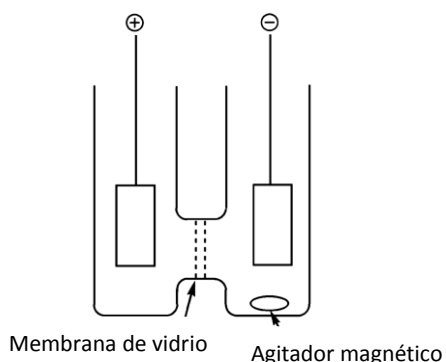


Figura 9. Celda dividida.

### 2.2.2. Tipos de electrólisis

Es posible establecer electrólisis utilizando dos variables, potencial y corriente, una se mantiene constante mientras la otra varía en función de lo que se quiere electrolizar.

#### 2.2.2.1. Electrólisis a corriente constante.

La mas sencilla es la electrólisis a corriente constante, en esta técnica se utilizan solo ánodo y cátodo, y se utiliza una corriente controlada. En este tipo de electrólisis el potencial variará conforme avance la reacción electroquímica.

Es la más recomendable, debido a que se evita el uso de un tercer electrodo de referencia y existe mayor disponibilidad de la fuente de energía (el dispositivo de alimentación de energía eléctrica es más sencillo y de común acceso).

En este caso, la selectividad hacia cualquier reacción electrosintética (oxidación o reducción) se controla con la densidad de corriente y cantidad de carga que pasa. Como la densidad de corriente está relacionada con el potencial aplicado, un cambio en ésta produce una alteración en el potencial de electrodo. En electrólisis prolongadas, donde la concentración de la especie electroactiva cambia, también cambia el potencial del electrodo de trabajo causando que la selectividad de la reacción disminuya. Así, cuando la concentración de sustrato es baja, debe tenerse una densidad de corriente baja y viceversa.<sup>5</sup> Esta técnica se emplea a nivel industrial cuando el tamaño de los electrodos empleados requiere el manejo de altos valores de corriente. En estas condiciones, celdas de flujo o sistemas mediados aseguran el control del potencial.

#### 2.2.2.2. Electrólisis a potencial constante

Cuando se requiere una alta selectividad en reacciones y elucidar como procede la misma, es recomendable realizar la electrosíntesis a potencial controlado. La configuración del sistema en este caso requiere de un electrodo de referencia compatible al disolvente utilizado y un potenciostato.<sup>15</sup> Ésta metodología es ideal para estudios fundamentales a nivel laboratorio pero no se emplea a nivel industrial. Siguiendo esta técnica deberán medirse los potenciales redox del sustrato previamente a la electrólisis.

La diferencia entre mantener la corriente o el potencial controlado puede describirse mejor a través de la figura 10.

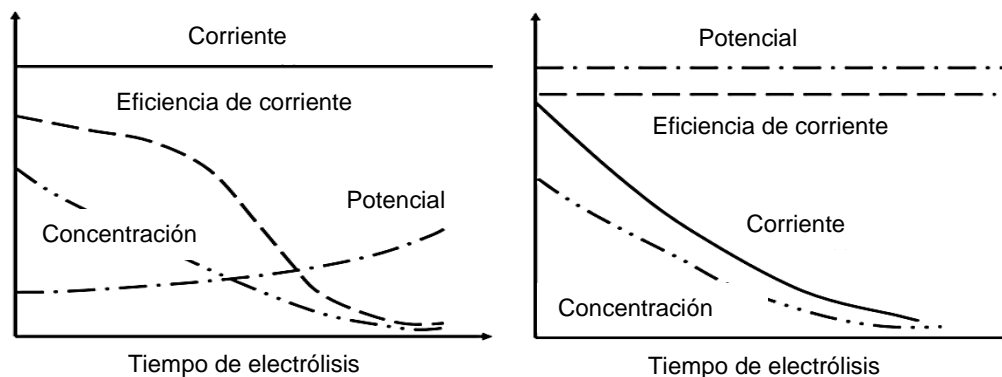


Figura 10. Comparación entre el comportamiento de una electrólisis a corriente controlada (izquierda) y potencial controlado (derecha).

Puede observarse en la figura 10 que conforme avanza el tiempo en una electrólisis a corriente controlada aumenta el potencial mientras que decae la eficiencia de la corriente, sin embargo al controlar el potencial la eficiencia de corriente se mantiene y la corriente decae proporcionalmente a la concentración.

### 2.2.3. Mediadores

Las reacciones electroquímicas pueden clasificarse como directas o indirectas, en una electrólisis directa el producto de interés se genera en la superficie del electrodo. Sin embargo, en una electrólisis indirecta se utilizan mediadores redox, éstos llevan a cabo la transformación de la materia prima en la interfaz o en el seno de reacción. Como se muestra en la figura 3, un mediador A se oxida o reduce más fácilmente que la materia prima B, produciendo la especie activa  $A^*$ , que luego reacciona con B, regenerando la especie A y el producto C. El mediador se selecciona dependiendo del potencial redox del sustrato, si el potencial redox del mediador es mayor que para el sustrato, la electrólisis se realiza en ausencia del sustrato solo para regenerar la especie activa (figura 11).<sup>15</sup>

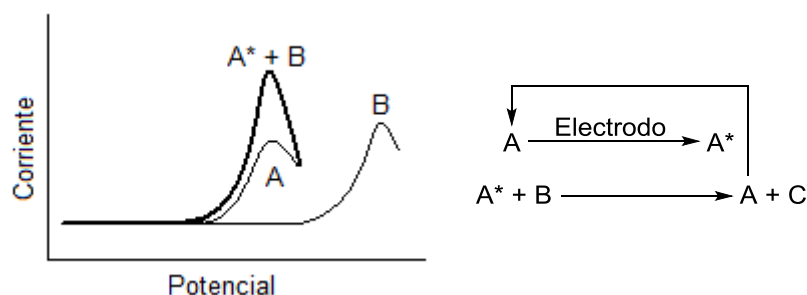


Figura 11. Curva de corriente vs potencial, de un mediador y su sustrato para realizar una electrólisis indirecta.<sup>15</sup>

La utilización de mediadores oxidantes ha sido la más estudiada. Su función es realizar oxidaciones en potenciales menores a los del sustrato, con una cantidad catalítica del compuesto mediador y mejor selectividad que al realizar una electrólisis directa.

Normalmente los mediadores oxidantes son utilizados para introducir átomos de oxígeno, sin embargo, existen trabajos donde se han empleado para generar radicales, propiciando reacciones interesantes bajo condiciones controladas y limpias. Por ejemplo se han ocupado sales de  $Mn^{3+}$  para llevar a cabo el acoplamiento de compuestos carbonílicos con alquenos, a través de la generación de radicales  $\alpha$ -carbonílicos (figura 12).<sup>16</sup>

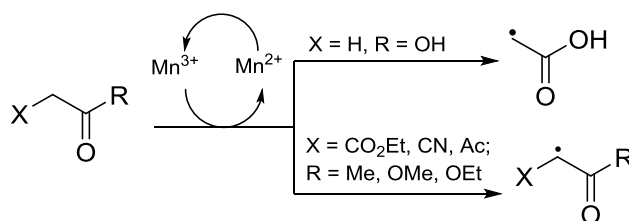


Figura 12. Generación de radicales a partir de compuestos carbonílicos y sales de  $Mn^{3+}$ .<sup>16</sup>

Por otra parte, existen reacciones donde se generan radicales inorgánicos los cuales a su vez reaccionan con compuestos orgánicos como alcanos, alquenos, éteres y aldehídos (figura 13).<sup>16</sup>

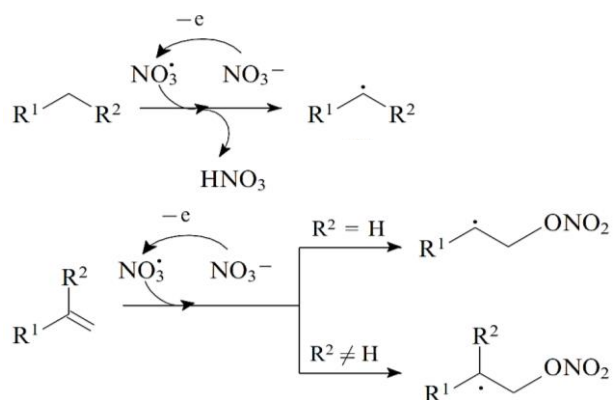


Figura 13. Generación de radicales a partir del ión nitrato.<sup>16</sup>

Los mediadores también pueden ser orgánicos, como se ejemplifica en la reacción de desulfuración-halogenación, mediada por arilaminas (figura 14).<sup>16</sup>

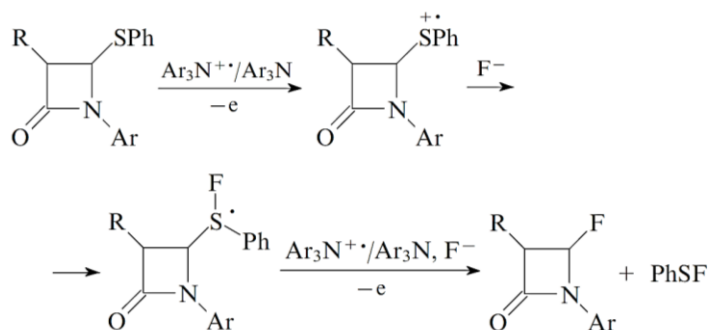


Figura 14. Desulfuración-halogenación mediada por arilaminas.<sup>16</sup>

También existen ejemplos importantes de mediadores reductores. Por ejemplo, el uso de dibenzofurano (DBF) en la deshalogenación electroquímica de clorobenceno, donde se observa reducción del compuesto aromático a potenciales menos negativos en presencia del mediador (figura 15).<sup>17</sup>

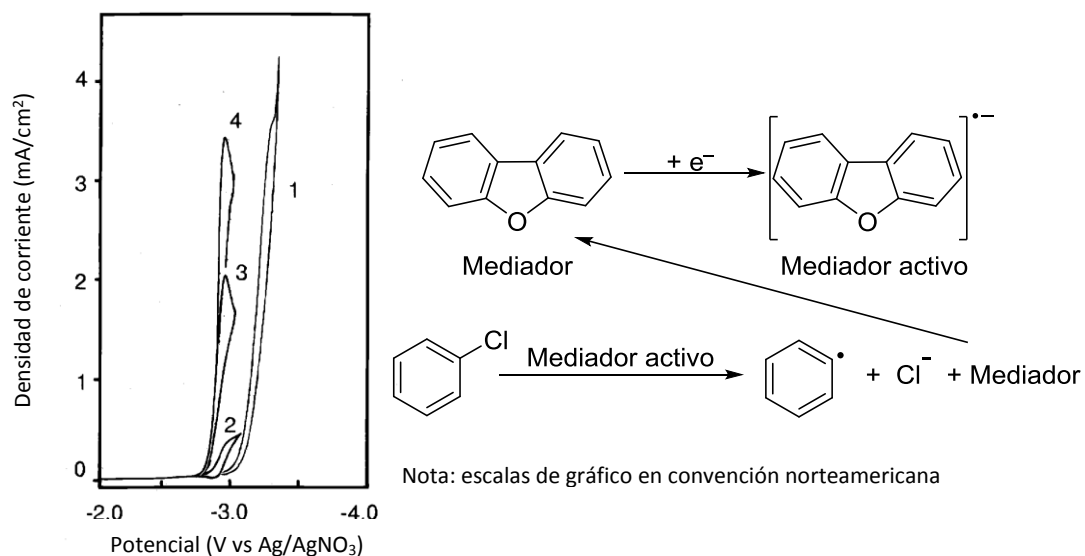


Figura 15. Voltamperograma de reducción de PhCl mediada por dibenzofurano. PhCl (1), mediador DBF (2), PhCl + mediador baja concentración (3), PhCl + mediador alta concentración (4).<sup>17</sup>

Los mediadores reductores también han sido utilizados para fines sintéticos, como en la expansión de anillos mediada por la reducción del cobalto en la vitamina B<sub>12</sub>. En este ejemplo, el cobalto se reduce de Co<sup>3+</sup> a Co<sup>1+</sup> con lo cual se deshalogena el sustrato y se genera un carbanión que termina por expandir el anillo (figura 16).<sup>18</sup>

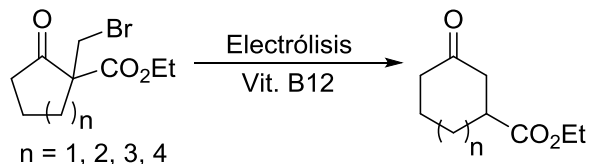


Figura 16. Expansión de anillos por reducción mediada por vitamina B<sub>12</sub> de halogenuros alicíclicos.<sup>18</sup>

La generación de radicales a partir de mediadores redox también puede ser a través de su reducción. Por ejemplo el dicloruro de titanoceno (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>) se reduce de Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup>, reacciona con halogenuros de bencilo y resulta el correspondiente radical (figura 17).<sup>19</sup>

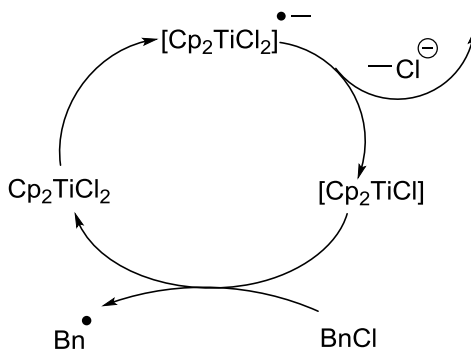


Figura 17. Reducción electroquímica de halogenuros mediante dicloruro de titanoceno como mediador.<sup>19</sup>

#### 2.2.4. Oxígeno como mediador redox.

Aunque existen muchas especies que pueden asumir la función de ser mediadores redox, se han explorado pocas posibilidades. Por ejemplo, la reducción de oxígeno genera el par redox oxígeno-superóxido ( $O_2/O_2^{\cdot-}$ ) el cual se ha utilizado en la síntesis de nanopartículas de oro utilizando soluciones 1.5 mM de AuCl en DMF, 8.33 g/L de PVP en Bu<sub>4</sub>NCl (0.1 M) como electrolito, en la cual el anión-radical actúa como reductor de Au<sup>1+</sup> (figura 18).<sup>20</sup>

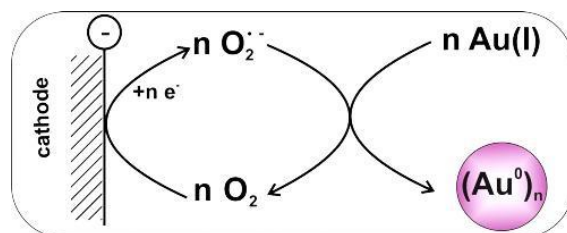


Figura 18. Reducción de oro mediante oxígeno/superóxido como mediador.<sup>20</sup>

Aunque el ejemplo anterior se refirió a nanopartículas metálicas, se tiene en entendido que pudiera trasladarse su efecto a la síntesis electroquímica. Sin embargo, lo observado frente a cetonas, es que en su mayoría genera productos de oxidación (figura 19).<sup>21</sup>

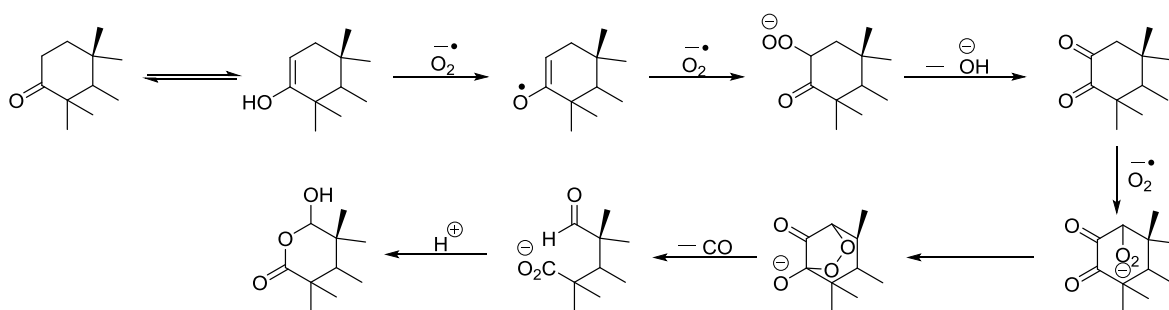


Figura 19. Formación de lactoles a partir de cetonas en presencia de superóxido de potasio.<sup>21</sup>

Si bien no se han realizado estudios de actividad catalítica para reducción de xantatos, la reversibilidad del sistema  $O_2/O_2^{\cdot-}$  (figura 20),<sup>20</sup> podría ser posible en condiciones específicas usarse como reductor, planteándolo como un mediador accesible y ecológicamente compatible frente a este grupo funcional.

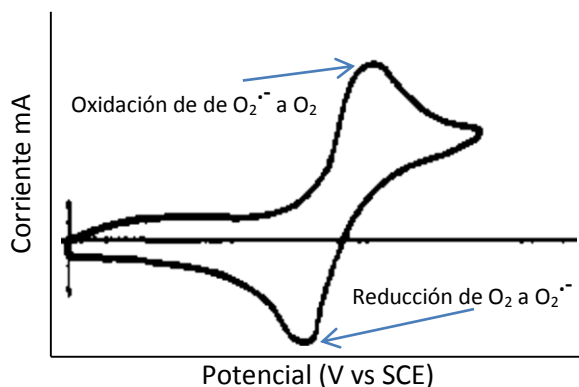
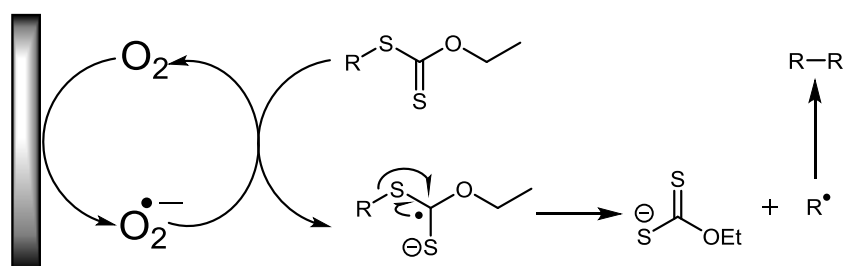


Figura 20. Reversibilidad del sistema oxígeno/superóxido ( $O_2/O_2^{\cdot-}$ ) en DMSO 0.1 mol/L, TBAP, WE: Pt. <sup>20</sup>

El hecho de que un mediador redox sea reversible, significa que puede oxidarse y reducirse en un potencial muy similar, lo que le permite cumplir su función de forma catalítica, ya que una vez que ha transformado al sustrato, vuelve a reaccionar electroquímicamente y puede continuar así por mucho tiempo dependiendo de que tan reversible sea el sistema. Además, la reversibilidad permite observar por voltamperometría cíclica si existe actividad mediadora. Cuando existe adición de sustrato al medio, debería aumentar el pico de la reacción deseada y disminuir el pico de la reacción inversa del sistema redox del mediador, como se observa para el ejemplo presentado en la figura 15.

Se tiene la idea de probar el ion superóxido electrogenerado como mediador redox en la reacción de reducción de xantatos para producir radicales de forma limpia evitando residuos por intervención de sustancias como los peróxidos orgánicos (esquema 3).



Esquema 3. Propuesta de dimerización de xantatos a través de su reducción mediada por el sistema oxígeno/superóxido.



### 3. Objetivo general:

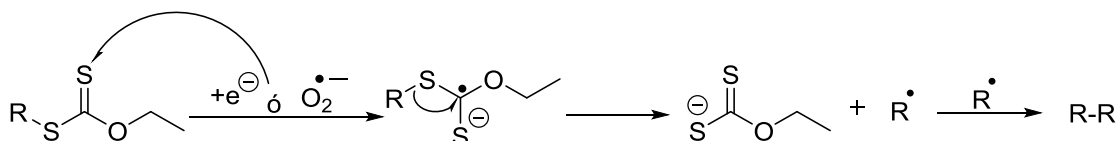
- Aplicar una metodología limpia y novedosa para la generación y dimerización de especies reactivas de carbono tipo radicales libres, a través de la electrólisis directa e indirecta de xantatos.

#### 3.1. Objetivos particulares:

- Sintetizar diferentes tipos de xantatos (alifáticos, bencílicos, aromáticos y carbonílicos).
- Realizar mediante voltamperometría cíclica los análisis electroanalíticos de los xantatos sintetizados para poder encontrar las mejores condiciones de electrólisis.
- Llevar a cabo la electrólisis de xantatos de diferente tipo en condiciones de reducción.
- Realizar la electrólisis de xantatos de diferente tipo en condiciones de oxidación.
- Llevar a cabo estudios electroanalíticos del sistema oxígeno/superóxido para evaluar su factibilidad como mediador redox.
- Realizar una reacción electroquímica de reducción de xantatos en presencia del ion superóxido electrogenerado
- Comparar el comportamiento de un xantato en presencia de superóxido de potasio con la prueba electroquímica de generación de iones superóxido *in situ*.

### 4. Hipótesis

Si los xantatos se reducen química o electroquímicamente generando un anión-radical será posible su fragmentación hacia el ión xantogenato y un radical centrado en carbono que evolucionará hacia el dímero correspondiente (esquema 4).



Esquema 4. Reducción electroquímica de xantatos para la obtención de radicales libres y su evolución hacia la dimerización.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Síntesis y caracterización electroquímica de xantatos.

Se hizo una selección de cuatro familias diferentes de xantatos, alquil xantatos (**3a-3b**), fenil xantatos (**3d-3f**), bencil xantatos (**3g-3i**) y xantatos derivados de acetofenona (**3j-3l**), para evaluar el comportamiento electroquímico del grupo O,S-ditiocarbonato y poder analizar estructuralmente los factores que afectan la reactividad del grupo funcional. A continuación se presentan las condiciones generales de síntesis y los rendimientos obtenidos (tabla 1).

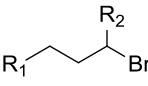
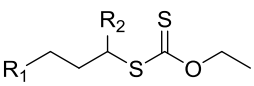
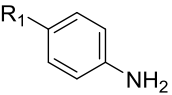
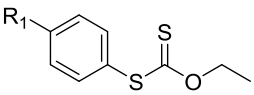
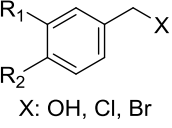
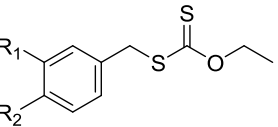
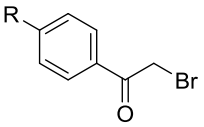
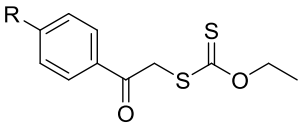
Tipo de sustrato	Condiciones de reacción	Tipo de producto	Producto/Rendimiento
	KSCSOEt, Acetona, T. ambiente 24 hr.		<b>3a:</b> R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =H 99% <b>3b:</b> R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> =H 94% <b>3c:</b> R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> 90%
	1. HCl, NaNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, 0°C 2. KSCSOEt, 90°C 1 hr.		<b>3d:</b> R <sub>1</sub> =H 32% <b>3e:</b> R <sub>1</sub> =MeO 21% <b>3f:</b> R <sub>1</sub> =CN 22%
 X: OH, Cl, Br	KSCSOEt, Acetona, T. ambiente 24 hr.		<b>3g:</b> R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =H 95% <b>3h:</b> R <sub>1</sub> =NO <sub>2</sub> R <sub>2</sub> =H 80% <b>3i:</b> R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =OMe 46%
	KSCSOEt, NaI 10%, Acetona, T. ambiente 2 hr.		<b>3j:</b> R=H 95% <b>3k:</b> R=OMe 78% <b>3l:</b> R=F 85%

Tabla 1. Preparación de xantatos de diferentes tipos.

El estudio de los potenciales redox se hizo mediante voltamperometría cíclica (VC). En la figura 21 se muestra un ejemplo típico del voltamperograma de un xantato. Se analizaron los compuestos en un medio no acuoso (MeCN-TBAPF<sub>6</sub>), para observar cómo influye la densidad electrónica en el potencial redox (tabla 2).

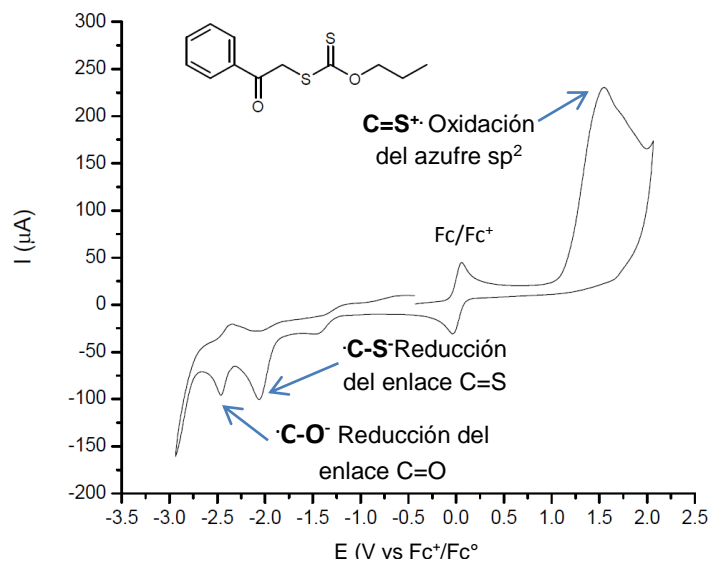


Figura 21. Voltamperometría cíclica del xantato **3j**.

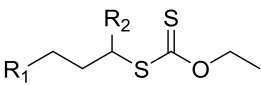
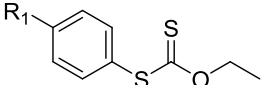
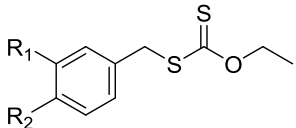
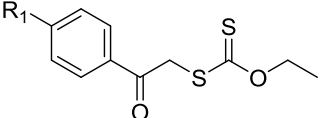
Familia	Compuesto	Potencial de oxidación.	Potencial de reducción.
	<b>3a:</b> R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =H	1.72 V	-2.78 V
	<b>3b:</b> R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> =H	1.64 V	-2.64 V
	<b>3c:</b> R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub>	1.76 V	-2.86 V
	<b>3d:</b> R <sub>1</sub> =H	1.57 V	-2.56 V
	<b>3e:</b> R <sub>1</sub> =MeO	1.37 V	-2.58 V
	<b>3f:</b> R <sub>1</sub> =CN	1.75 V	-2.33 V
	<b>3g:</b> R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =H	1.69 V	-2.57 V
	<b>3h:</b> R <sub>1</sub> =NO <sub>2</sub> R <sub>2</sub> =H	1.55 V	-2.52 V
	<b>3i:</b> R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =OMe	1.71 V	-2.48 V
	<b>3j:</b> R=H	1.52 V	-2.05 V
	<b>3k:</b> R=OMe	1.51 V	-2.19 V
	<b>3l:</b> R=F	1.48 V	-2.14 V

Tabla 2. Potencial redox de xantatos (MeCN, TBAPF<sub>6</sub> 0.1 mol/L, WE: GC, CE: Pt, RE: Ag/AgNO<sub>3</sub>, 100 mVs<sup>-1</sup>).

Puede destacarse en la tabla 2 que los xantatos tienen potenciales redox distintos, dependiendo de la densidad electrónica asociada a su estructura general. Por ejemplo, los xantatos carbonílicos **3j-3l**, son deficientes en electrones y son más fáciles de reducir respecto a las otras familias de xantatos. Tienen un potencial de reducción menos negativo y por tanto más fácil de alcanzar.

Es más clara la tendencia en los derivados aromáticos **3d-3f**, en los cuales a menor densidad electrónica mayor potencial de oxidación y reducción.

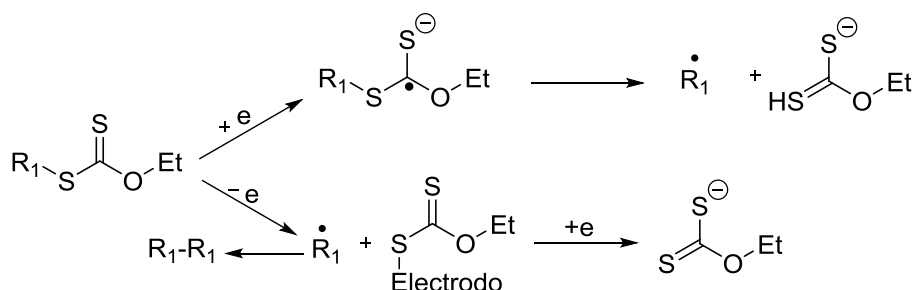
Los procesos asociados a estos potenciales se proponen como la pérdida de un electrón en el azufre del doble enlace C=S (oxidación) y la ruptura de dicho enlace para formar un anión radical al reducirse (figura 21).

En los derivados bencílicos (**3g-3i**) y derivados de acetofenona (**3j-3l**), la diferencia en el potencial redox es muy poca, probablemente debido a que no hay efectos de resonancia que afecten al grupo xantato.

La obtención y análisis de esta información nos sirve para establecer que tan selectiva puede llegar a ser una reacción electrosintética, aun entre moléculas con el mismo grupo funcional. Además de poder establecer hipótesis acerca de los resultados obtenidos al realizar la electrólisis de estas moléculas.

## 5.2. Electrólisis directa de xantatos.

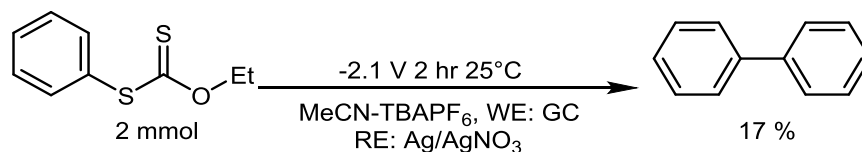
Se realizó la electrólisis de xantatos, buscando que la reducción u oxidación pudieran generar especies radicalarias como cuando se hacen reaccionar con peróxidos. La idea de la posibilidad de generar radicales a partir de la electrólisis de xantatos se basa en la ruptura del enlace C-S, la cual podría ser llevada a cabo siguiendo los mecanismos propuestos (oxidación o reducción), que se muestran en el esquema 5.



*Esquema 5.* Propuesta de electrogeneración de radicales a partir de la reducción (arriba) y oxidación (abajo) de xantatos.

### 5.2.1. Reducción directa en cátodo de carbón vítreo.

La reducción potencioestática de los xantatos se llevó a cabo con el compuesto base de cada familia, en las condiciones utilizadas en los experimentos de voltamperometría cíclica de la tabla 2 (MeCN anhidro, TBAPF<sub>6</sub>, WE: GC, CE: Pt, RE: Ag/AgNO<sub>3</sub>). Un ejemplo de reacción se muestra en el esquema 6, con tiempos de electrólisis de 2 a 3 horas, utilizando el xantato base de cada familia.



*Esquema 6.* Reacción modelo en reducción electroquímica de xantatos.

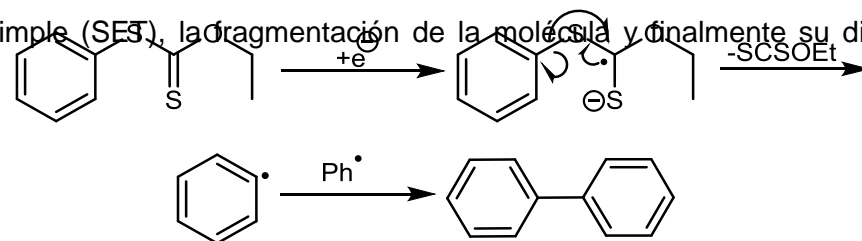
En esta reacción se generaron los dímeros deseados, sin embargo, el rendimiento no es bueno (tabla 3).

	Sustratos	Productos	Rendimiento
<b>3b</b>		<b>5a</b>	6% (2 impurezas)
<b>3d</b>		<b>5b</b>	17% (2 impurezas)
<b>3g</b>		<b>5c</b>	3% (7 impurezas)
<b>3j</b>		<b>5d</b>	10% (6 impurezas)

*Tabla 3.* Reducción de diversos xantatos. MeCN, TBAPF<sub>6</sub> 0.1M, WE: GC o Pt, CE: Pt, RE: Ag/AgNO<sub>3</sub>

Se piensa que el producto principal de reacción es todos los casos es el proveniente de la reducción a dos electrones, en este caso el producto indicado sería el benceno; esto apoyado por los rendimientos obtenidos de acetofenona (40%) en la electrólisis de **3j**.

Para este tipo de reacción se propone un mecanismo basado en la transferencia electrónica simple (SET), la fragmentación de la molécula y finalmente su dimerización (esquema 7).

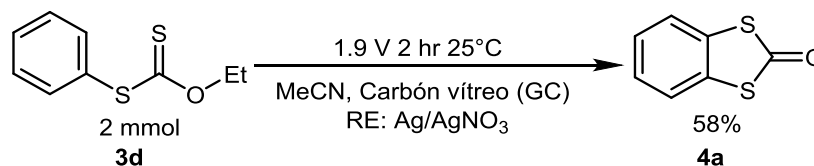


*Esquema 7.* Mecanismo propuesto para la dimerización de xantatos vía reducción electroquímica.

A pesar de haber logrado la dimerización, los rendimientos aún distan de ser buenos, la reacción genera muchos subproductos y se utiliza más del doble de carga que la teórica necesaria, por lo cual se deberán probar otras condiciones (electrodos, disolventes, etc).

### 5.2.2. Oxidación directa en ánodo de carbón vítreo.

La electrooxidación se realizó en las mismas condiciones que la reducción pero en el potencial de oxidación obtenido en los experimentos de VC de la tabla 2. En el esquema 8 se muestra un ejemplo representativo de las oxidaciones anódicas de xantatos.



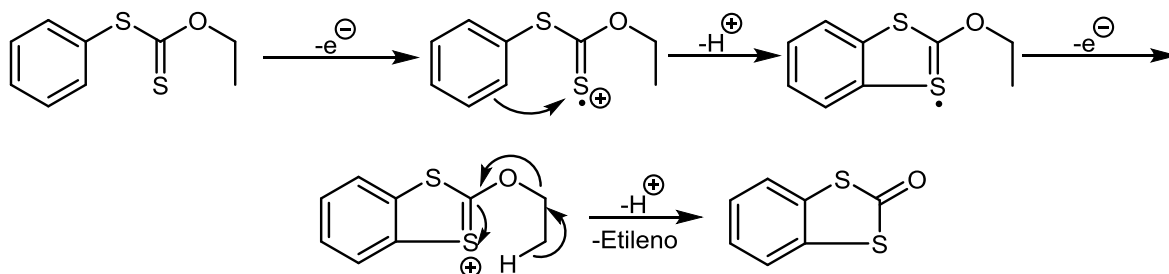
Esquema 8. Reacción modelo en oxidación electroquímica de xantatos.

La electrooxidación resultó de interés, pues aunque no se dio la dimerización deseada, se obtuvieron S,S-ditiocarbonatos en rendimientos moderados (tabla 4).

Sustrato	Productos	Impurezas
	<b>4a</b> 58%	5 impurezas
	<b>4b</b> 53%	2 impurezas
	<b>4c</b> 10% <b>4d</b> 4%	3 impurezas

Tabla 4. Oxidación de diversos xantatos. MeCN, TBAPF<sub>6</sub> 0.1M, WE: GC o Pt, CE: Pt, RE: Ag/AgNO<sub>3</sub>

En la electrólisis no se observan los dímeros esperados. En cambio, se da la formación de S,S-ditiocarbonatos en las cuales el etilo unido a oxígeno se ha perdido. Se ha planteado un posible mecanismo de acuerdo con las observaciones experimentales (esquema 9).



Esquema 9. Mecanismo propuesto para la formación de S,S-ditiocarbonatos a partir de xantatos aromáticos.

Este mecanismo operaría para la conversión de los distintos tipos de xantatos, en el cual el paso inicial es la pérdida de un electrón centrado en el azufre  $sp^2$  (esquema 09); después de la formación del ciclo, se propone la pérdida de etileno, que se sugiere por el aumento en el volumen de gas en el compartimento correspondiente de la celda.

La mayoría de los productos obtenidos por oxidación electroquímica, tienen valor sintético como precursores de tetratíafulvalenos (conductores moleculares y superconductores), por ejemplo, a continuación se muestra un ejemplo de la síntesis de estos compuestos, para remarcar la importancia de obtenerlos en buenos rendimientos y a partir de materias primas sencillas (figura 22).<sup>22</sup>

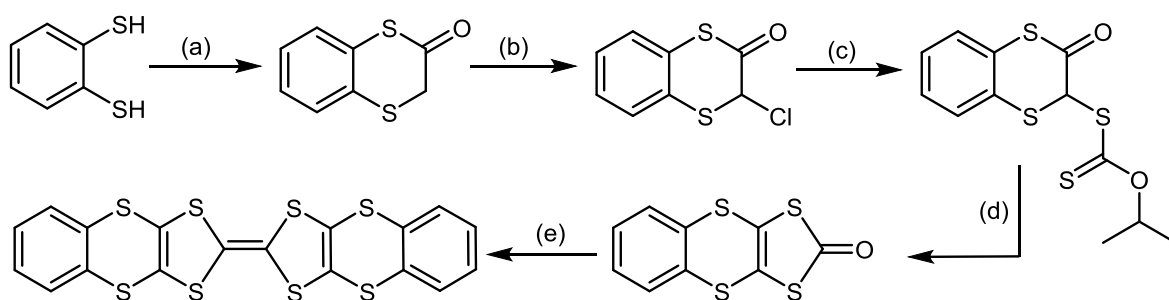


Figura 22. Síntesis de tetratíafulvalenos con propiedades superconductoras. (a)  $\text{ClCOCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (b)  $\text{NCS}$ ,  $\text{CCl}_4$ ; (c)  $\text{KSCSOPr-I}$ ; (d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (e)  $\text{P(OEt)}_3$ .<sup>22</sup>

### 5.3. Estudio de electroquímico de oxígeno como mediador redox.

Se planteó el uso del sistema oxígeno/superóxido como mediador redox, para estudiar la posible SET ante sustratos orgánicos como los xantatos, pudiendo dar así una mayor selectividad y rendimiento.

Se estudió en VC el sistema reversible oxígeno/superóxido bajo diferentes condiciones de disolventes y sales, para optimizar su generación electroquímica (tabla 5).

#### 5.3.1. Análisis electroanalítico del oxígeno en sistemas no acuosos

Disolvente	Electrolito	Corriente catódica (mA)	Corriente anódica (mA)	Reversibilidad <sup>a</sup>	Potencial red-ox (V) <sup>b</sup>
MeCN	$\text{LiClO}_4$	49	0	N/A	-1.05
MeCN	$\text{TBABF}_4$	20	12.5	0.63	-1.21
MeCN	$\text{TBAPF}_6$	20	15	0.75	-1.22
THF	$\text{LiClO}_4$	24	0	N/A	-1.59
THF	$\text{TBABF}_4$	23	17	0.73	-1.32
THF	$\text{TBAPF}_6$	30	27	0.9	-1.37

Tabla 5. Parámetros redox del sistema oxígeno/superóxido analizados por VC (WE: GC, CE: Pt, RE:  $\text{Ag/AgNO}_3$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ). a)  $I_{pa}/I_{pc}$ , b)  $(E_{\text{ox}} - E_{\text{pred}})/2$

Con los resultados obtenidos se eligió al MeCN como disolvente y a la sal TBAPF<sub>6</sub>, porque en conjunto se observa una reversibilidad adecuada (0.75) con un potencial más bajo que en THF, pero principalmente porque puede mantenerse anhidro más fácilmente y por más tiempo.

### 5.3.2. Estudio electroanalítico de reducción de xantatos con superóxido

Para evaluar la actividad catalítica del sistema O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup>, se estudió su reversibilidad electroquímica en presencia de diferentes xantatos, así se determinó que existe actividad solo con los derivados de acetofenona (**3j**) y aromáticos, puesto que la reversibilidad del sistema disminuye conforme se adiciona sustrato. (figura 23).

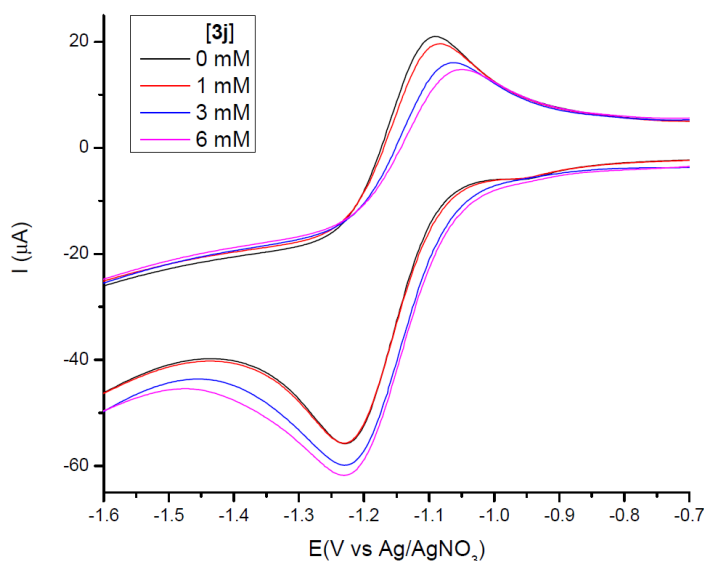


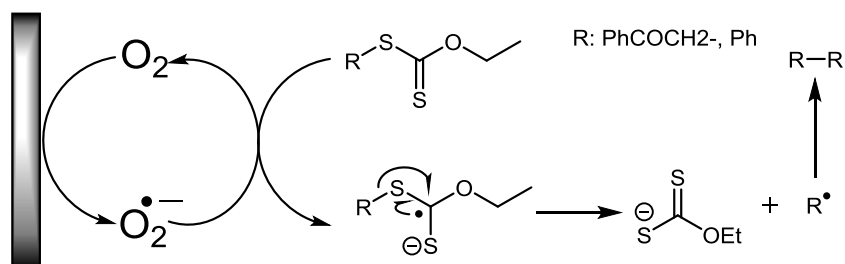
Figura 23. Actividad catalítica de reducción del xantato **3j** por el sistema oxígeno-superóxido.

En la figura 23 puede notarse que a medida que se adiciona sustrato, el pico catódico aumenta y el anódico disminuye. La relación entre los picos de diferentes concentraciones nos sugiere que la electrocatálisis es lenta, ya que por lo general los cambios de corriente catalítica son mucho más evidentes. Aun analizadas estas características del sistema, se decidió explorar la transformación en estas condiciones, para comprobar el carácter que tiene el sistema oxígeno/superóxido como mediador en reducciones monoelectrónicas.

Puesto que el superóxido formado en la superficie del electrodo reduce al xantato, se regenera oxígeno y éste se vuelve a reducir en el electrodo, por lo cual la concentración de oxígeno durante el análisis es mayor en comparación a cuando no ocurre la reacción.



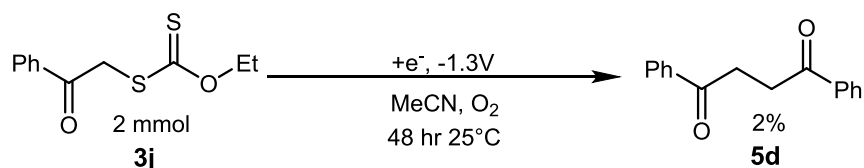
Si esta reducción monoeléctrica genera las especies radicalarias propuestas en el esquema 4, entonces podrán obtenerse los dímeros correspondientes (esquema 10).



Esquema 10. Reducción *in situ* de xantatos mediante el ión superóxido electrogenerado.

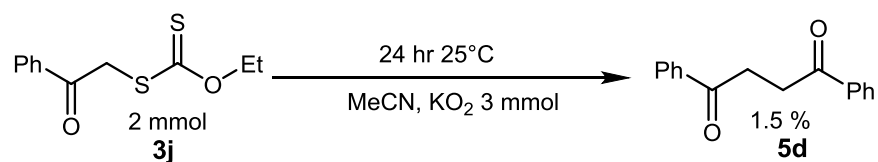
### 5.3.3. Electrólisis de xantatos con el ion superóxido electrogenerado

La generación electroquímica del ion superóxido y su reacción con el derivado **3j** fue analizada por cromatografía de gases. Pudo observarse y cuantificarse el dímero de la acetofenona, con rendimiento de 1.5%. Se saturó el disolvente con oxígeno durante 30 min previos a la electrólisis y se utilizaron las condiciones encontradas en la sección 5.3.1. El tiempo de reacción fue de 48 horas (esquema 11).



Esquema 11. Reducción de xantatos mediada

Se realizó una prueba entre ion superóxido (dióxido de potasio) y el xantato de la acetofenona, para evaluar su reactividad, selectividad y rendimiento (esquema 12).



Esquema 12. Reacción modelo de dimerización del xantato de acetofenona por reducción con el ion superóxido.

Además del producto cuantificado, se observan muchos derivados oxidados de la acetofenona y del dímero. Es de resaltar que la especie superóxido muestra carácter oxidante y reductor en este tipo de condiciones, conjuntando propiedades observadas en reducciones y oxidaciones realizadas con esta especie.<sup>20, 21</sup>

## 6. Conclusiones.

En este trabajo se logró observar por primera vez la dimerización de xantatos electroquímica mediante una metodología libre de metales, peróxidos orgánicos u otros reactivos tóxicos que pudieran generar subproductos indeseables. Se realizó la dimerización por electrólisis directa (en el electrodo) e indirecta (mediada por oxígeno/superóxido), generando posiblemente radicales libres. Esto abre la puerta a estudios posteriores para mejorar rendimientos y expandir aplicaciones.

La síntesis y caracterización electroquímica de los xantatos no tuvo inconvenientes. Ésta última se realizó en acetonitrilo anhidro, con electrodo de trabajo de carbón vítreo con el que fue posible observar de forma definida señales de oxidación y reducción entre -3 y 2V vs Fc<sup>+</sup>/Fc.

La reducción directa de xantatos generó los dímeros deseados, pero en rendimientos bajos (6-17%).

La oxidación electroquímica no generó los dímeros esperados, sin embargo se obtuvieron rendimientos moderados (10-58%) de S,S-ditiocarbonatos de interés en síntesis y materiales.

Después de encontrar las mejores condiciones de operación para el sistema oxígeno/superóxido, se realizó la reducción de **3j** en presencia de superóxido electrogenerado en MeCN y TBAPF<sub>6</sub> obteniendo rendimientos de 2% para el dímero. Resultado similar a la prueba hecha con superóxido de potasio en similares condiciones (1.5%). Probablemente esto explique la lenta catálisis observada en la figura 23, pues la mayoría de los productos muestran señal de haberse oxidado.

## 7. Bibliografía.

1. Zuluaga F.; Grande D. *Rev. Iberoam. de Pol.* **2010**, 11, 339-359.
2. Togo H. Advanced Free Radicals Reactions on Organic Synthesis, *Elsevier*, **2004**, 1-257.
3. Crich D.; Quintero L. *Chem. Rev.* **1989**, p.p. 1423-1432.
4. Zard S. Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 672-685.
5. Molander G. A. Vara B. A. Patel N. R., *ACS Catal.* **2017**, 7, 3955-3959.
6. Zard S. Z.; Briggs M. E. *Synlett*, **2005**, 2, 334-336.
7. Kaïm L. E.; Grimaud L.; Pravin P. *Molecules*, **2011**, 16, 9261.9273.
8. Miranda L. D.; Gordillo R.; Ibarra T.; Gómez-Montaña R. *Monatsh Chem.*, **2015**, 6, 1-10.
9. Zard S. Z. *Synthesis*, **2019**, 51,1006-1020.
10. Wulff J. E.; Davy J. A.; Mason J. W.; Moreau B. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6332-6339.
11. Chang. R. Química, *McGraw-Hill*, México, **2007**, 819-820.
12. Baran P. S.; Horn E. J.; Rosen B. R. *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 302-308.
13. Little R. D.; Moeller K. D. *Interface*, **2002**, 11, 36-42.
14. Yoshida J.; Kataoka K.; Horcajada R.; Nagaki A. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2265–2299.
15. Fuchigami T.; Atobe M.; Inagi S. Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry: Synthesis, Materials, Devices, *John Wiley and Sons*, **2015**, 1, 33-43.
16. Ogibin Y. N.; Elinson M. N.; Nikishin G. I. *Russ. Chem. Rev.*, **2009**, 78, 89-140.
17. Kargina O.; MacDougall B.; Wang L. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3715-3721.
18. Hisaeda Y.; Takenaka J.; Murakami Y. *Electrochem. Acta*, **1997**, 42, 2165-2172.
19. Magdesieva T. V.; Graczyk M.; Vallat A.; Nikitin O. M.; Demyanov P. I.; Butin K. P.; Vorotyntsev M. A. *Electrochem. Acta*, **2006**, 52, 1265-1280.
20. Yanilkin V. V. Nastapova N. V. Nasretdinova G. R. Fazleeva R. R. Osin Y. N., *Russ. J. Electrochem.* **2017**, 54, 307-326.
21. Freire R.; Cosme G. F.; Álvarez E.; Hernández R.; Salazar J. A.; Suarez E., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1986**, 42, 1523-1526.
22. Abbaz T.; Bendjeddou A.; Gouasmia A.; Villemin D.; Shirahata T., *Int. J. Mol. Sci.*, **2014**, 24, 4550-4564.