



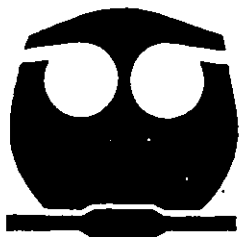
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO SISTEMATICO DE LOS PROCESOS DE REACCION EN ELECTROQUIMICA ANALITICA, DOS EJEMPLOS: OXIDACION DE GLUTATION EN MEDIO ACUOSO Y REDUCCION DE NITRODERIVADOS EN ACETONITRILO A pH IMPUESTO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
JOSE LUIS ORTIZ APARICIO

L



MEXICO, D.F.

2000.

Handwritten signature or stamp



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Prof. Rebeca Ugalde Vargas
VOCAL	Prof. Luz Elena Vera Ávila
SECRETARIO	Prof. José Alejandro Baeza Reyes
1 ^{ER} SUPLENTE	Prof. Ma. de Lourdes Ballinas Casarrubias
2 ^º SUPLENTE	Prof. Martha Patricia García Camacho

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA Y EQUILIBRIOS
EN SOLUCIÓN, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR



Dr. José Alejandro Baeza Reyes

SUSTENTANTE



Jose Luis Ortiz Aparicio

ESTADO LIBRE ASOCIADO DE GUAYMAS
FACULTAD DE QUÍMICA

INDICE.

	pág
INTRODUCCIÓN. _____	1
1.0 ANTECEDENTES. _____	3
1.1 Caracterización cualitativa del proceso de adsorción de glutatión sobre mercurio.	3
1.2 Estudio de electrorreducción de nitrocompuestos posible relación estructura-actividad.	7
1.3 Principios de electroanalítica.	11
2.0 PARTE EXPERIMENTAL. _____	38
2.1 Reactivos.	38
2.2 Equipo.	38
2.3 Medio de reacción.	39
2.4 Procedimiento.	40
3.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN. _____	43
3.1 Estudio de formación de monocapa de glutatión sobre una superficie de mercurio.	43
3.2 Análisis de resultados del estudio de formación de monocapa de glutatión sobre una superficie de mercurio.	52
3.3 Estudio de la electrorreducción de nitroderivados en acetonitrilo.	59
3.3.1 Sistema control.	59
3.3.2 Estudio de nitrocompuestos a pH 20	64
3.3.3 Estudio de nitroderivados a pH 26	72
3.3.4 Estudio de la familia de nitroanilinas	75
3.4 Análisis de resultados del estudio de la electrorreducción de nitrocompuestos.	77
4.0 CONCLUSIONES _____	88
Conclusiones Generales.	88
Conclusiones Particulares	89
5.0 BIBLIOGRAFÍA. _____	90

INTRODUCCION.

Uno de los retos en química es la manera en que se pueden abordar los problemas de tipo químico, y en especial aquellos que implicar conocer el comportamiento de un sistema para poder obtener información de éste, por ejemplo cuando se requiere determinar la concentración de un metal se tienen que tener las condiciones adecuadas de tal manera que las posibles interferencias sean mínimas y que el proceso transcurra por el camino que interesa. Por ello cuando se tiene un sistema no estudiado anteriormente, es necesario tener en cuenta los pasos que se deben seguir en general; es decir, establecer cual es el problema, cuales son sus características, como se puede resolver conociendo dichas características mediante la búsqueda de información en la literatura donde se haya abordado previamente un tema similar, después de haber seleccionado un método de resolución se escoge un sistema control bien conocido para ver el tipo de respuesta que se espera obtener y finalmente interpretar los resultados.

Para la resolución de problemas que involucran el empleo de un método electroanalítico, se requiere necesariamente de un proceso básico y sistematizado, independientemente del problema que se tenga para que se pueda generalizarse, tales como: saber cual es el problema, saber si el compuesto en estudio es electroactivo o no lo es, puesto que mediante técnicas electroquímicas sólo se pueden estudiar aquellas especies que sean electroactivas, escoger la técnica electroanalítica adecuada para obtener algún tipo de información, probar previamente un sistema control que sea bien conocido, encontrar las condiciones ideales para obtener una señal debida al sistema problema, éstas pueden ser el medio de reacción, el tipo de electrodo, los parámetros electroquímicos

experimentales (el tipo de perturbación aplicada, tiempo de duración de imposición de la perturbación, etc); posteriormente interpretar los resultados obtenidos generalmente en forma de gráficos.

El presente trabajo busca establecer los pasos que se requieren en general para la resolución de problemas en química analítica y en nuestro caso mediante técnicas electroanalíticas, dependiendo de las características redox de los compuestos. Se dan dos ejemplos de problemas a resolver, un caso en medio acuoso y el otro en medio no acuoso, donde los pasos metodológicos a seguir son en general los mismos, independientemente del problema.

Objetivos generales:

Mostrar que la resolución de problemas mediante técnicas electroanalíticas puede realizarse de una forma similar independiente mente del problema que se tenga.

Objetivos particulares:

Estudiar el proceso de electrooxidación y electrorreducción de glutatión reducido y oxidado.

Estudiar los procesos de electrorreducción de nitroderivados m-nitrofenol, p-nitrofenol y la familia de nitroanilinas.

Establecer una posible correlación estructura-actividad para los nitroderivados.

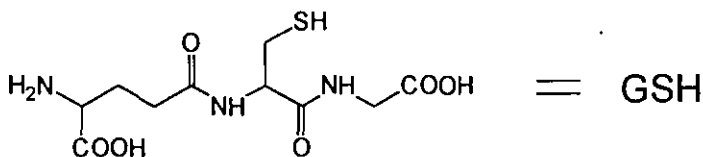
1.0 ANTECEDENTES

1.1 Primer sistema modelo.

Caracterización cualitativa del proceso de adsorción de glutatión sobre mercurio.

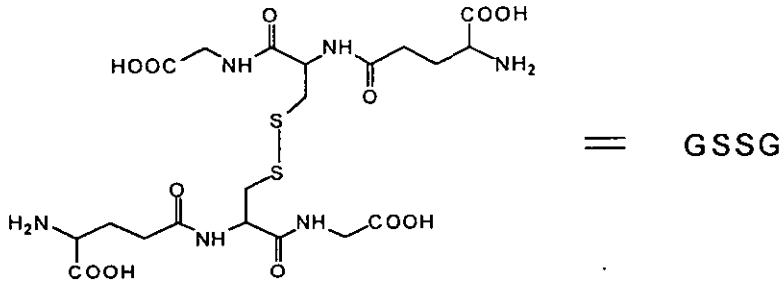
El primer problema a tratar, es la caracterización cualitativa del proceso de adsorción de glutatión sobre electrodos de mercurio en disolución acuosa.

El glutatión es un tripéptido formado por ácido glutámico, cisteína, y glicina, que se encuentra en todas las células de los animales superiores ⁽¹⁾ y que participa en muchas reacciones metabólicas ^(1,2), tales como sistema de transporte de aminoácidos, activador de ciertas proteínas y como protección de lípidos contra la autooxidación ⁽¹⁾.



Éste compuesto es de gran importancia en medicina ya que se considera a la disminución de glutatión reducido como un posible indicador de estrés oxidativo (daño celular) por agentes externos (intoxicación alcohólica, contaminación del aire, etc.) ^(3,4).

El glutatión tiene la característica de formar el disulfuro mediante una reacción redox reversible para formar la especie oxidada, GSSG.

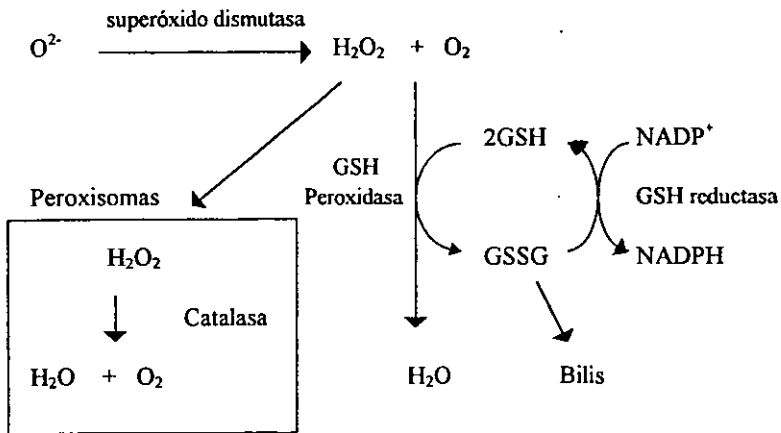


La reacción redox es:



Glutathión reducido Glutathión oxidado

Como se dijo anteriormente, es de gran interés en medicina y es importante determinar la cantidad de glutathión reducido y oxidado (especial) para poder conocer el grado de estrés oxidativo. En la siguiente figura se muestra la participación del glutathión frente a agentes oxidantes en el metabolismo.



Para la determinación de glutatión es necesario conocer su comportamiento redox en las condiciones de reacción adecuadas y la voltamperometría cíclica ha probado ser una opción para el estudio cualitativo rápido de cualquier proceso y por tanto puede ser viable para monitorear de una manera rápida el comportamiento redox del glutatión oxidado y reducido.

Es posible determinar la cantidad total de glutatión por métodos espectrofotométricos convencionales⁽⁵⁾. Por otra parte, en la especiación de glutatión sólo se ha publicado un trabajo en el cual se realizó la determinación por cromatografía de alta resolución con detección óptica (HPLC)⁽⁶⁾. Debido a la necesidad de realizar la determinación *in situ* y para evitar una manipulación excesiva de la muestra, ya que cada una consume una cantidad de tiempo considerable en su tratamiento antes de realizar la determinación, lo que favorece su degradación.

Dadas las propiedades redox del par GSH/GSSG es posible desarrollar una metodología electroanalítica para especiar glutatión, de hecho en trabajos previamente realizados⁽⁷⁾ se ha mostrado la posibilidad de determinar glutatión reducido (GSH) y oxidado (GSSG) por polarografía diferencial de pulsos como una alternativa a la cromatografía⁽⁶⁾. En los resultados se observa que las señales de oxidación de GSH involucra una reacción de oxidación monoelectrónica y posteriormente una reacción de dismutación redox, aunque el intervalo de concentraciones óptimas de trabajo es muy pequeño.

Adicionalmente, se reportó una posible reacción química acoplada posterior a la oxidación polarográfica de GSH, formando un complejo insoluble del tipo GS-Hg⁽⁸⁾ que puede adsorberse en el electrodo, aunque esta reacción acoplada no se ha puesto en

evidencia en los límites impuestos por la ventana de tiempo de la técnica empleada. De acuerdo a los resultados por polarografía, este equilibrio de adsorción no predomina a concentraciones bajas (menores a 2mM).

Es conocida la afinidad de los grupos sulfhidrilo frente a los cationes metálicos y en especial hacia mercurio (de hecho cuando se presenta una intoxicación por mercurio se recomienda tomar cisteína o glutatión ⁽⁹⁾) por lo que es de esperarse que ocurra la formación de complejos.

Adicionalmente, en trabajos anteriores se ha estudiado el comportamiento químico de la cisteína HS-CH₂-CH(NH₂)(COOH), un aminoácido que tiene un grupo sulfhidrilo y que puede formar un puente disulfuro (el cual forma parte también del glutatión), frente a cationes metálicos tales como Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ y Hg²⁺. ⁽¹⁰⁾ También se han hecho estudios por polarografía determinando la formación de complejos con Hg²⁺ en disolución ⁽¹¹⁾ , pero no sobre superficies metálicas sólidas o líquida en el caso del mercurio.

Sin embargo recientemente se han publicado trabajos ⁽¹²⁾ en donde se reporta la formación de monocapas de organosulfuros, RSH, los cuales reaccionen espontáneamente y que han sido caracterizadas por métodos ópticos y electroquímicos. Este tipo de monocapas ha servido para el diseño de biosensores ⁽¹³⁾.

Por lo anterior es necesario caracterizar los procesos de adsorción del glutatión de una manera más controlada para determinar si hay un proceso de adsorción y las condiciones óptimas para poder controlarlo y realizar la determinación de glutatión sin que los fenómenos de adsorción intervengan de manera apreciable.

1.2 Segundo sistema modelo.

Estudio de la electroreducción de nitrocompuestos, posible correlación estructura actividad.

El estudio de los mecanismos de reacción electroquímica de nitrocompuestos es de gran importancia, debido a que los productos de sus reducciones son compuestos clave para síntesis de otros compuestos. En trabajos anteriores se reportan intermediarios con características de radical anión, que es muy reactivo hacia donadores de protones, los cuales pueden estar presentes en el medio de reacción o en grupos dentro de la misma molécula ⁽¹⁴⁾. También se han realizado trabajos en los cuales se estudia la influencia del pH en la disolución, y son trabajos de electroreducción de nitrocompuestos a pH amortiguado en medio acuoso ⁽¹⁵⁾, en DMSO sin amortiguamiento ⁽¹⁴⁾, trabajos de electroreducción de antraceno en medio no acuoso, en este caso el agua sirve como donador de protones ⁽¹⁶⁾, y en mezclas DMSO-H₂O ⁽¹⁷⁾. Por lo que es importante realizar las reacciones en un medio libre de donadores de protones, es decir, en disolventes apróticos. Estos disolventes han tomado mucha importancia debido a que hay muchas reacciones químicas que se pueden realizar y que en medio acuoso simplemente no se llevan a cabo.

Recientemente hemos publicado trabajos ⁽¹⁸⁾, en donde controlando el pH en acetonitrilo se ha podido controlar el mecanismo de electroreducción de un derivado de la benzoquinona: la Horminona. Así mismo, se ha estudiado un sistema más complejo el cual es el o-nitrofenol ⁽¹⁹⁾.

Ya que se pueden controlar las condiciones de electroreducción de o-nitrofenol se puede realizar lo mismo para m-nitrofenol y p-nitrofenol así como la familia de

nitroanilinas. De hecho se ha encontrado que los derivados *orto* y *para* nitrofenoles muestran un comportamiento reversible a pH 20, mientras que el derivado *meta* en esas condiciones muestra un comportamiento irreversible, y se comporta reversiblemente a pH 26⁽³⁷⁾.

Posteriormente se pretende demostrar que existe una correlación entre sustituyentes con respecto a la reducción del grupo nitro en medio alcalino y proponer constantes de Hamett para radicales libres respecto a la electrorreducción de nitrobenzeno en acetonitrilo, ya que en la literatura sólo se manejan este tipo de constantes respecto a ácido benzoico y a propiedades ácido base en medio acuoso^(20,21,23).

Desde la década de los años 30's comenzó a desarrollarse una teoría cualitativa acerca de los efectos de los sustituyentes en los equilibrios químicos y en las velocidades de reacción, la cual fue desarrollada por Hammett. El éxito de su teoría se debe a que puede predecir, de una forma empírica, constantes de equilibrio y de velocidades de reacción para una variedad de familias de reacciones en disolución^(20,22, 23,24).

Se ha aplicado en el estudio de sistemas biológicos, en áreas de bioquímica, farmacia, para el estudio de agentes para el tratamiento de tumores, anestésicos, en toxicología, etc.⁽²⁰⁾

La ecuación de Hammett se muestra a continuación.

$$\log \frac{K_X}{K_O} = \sigma_X$$

K_X es la constante de ionización para el ácido benzoico con un sustituyente en las posiciones *meta* o *para*; K_O es la constante de ionización del ácido benzoico en agua a

25°C; σ_x es la constante de Hammett para el sustituyente X, al que definió a partir del cociente entre la constante de ionización de un derivado del ácido benzoico y la constante de ionización de ácido benzoico como referencia.

En este caso se determinan las constantes de Hammett a partir de una reacción estándar, la cual se escoge arbitrariamente, y la cual se compara (o se correlaciona) con constantes de otro tipo de reacciones que involucren los mismos sustituyentes, se supone que los efectos que los sustituyentes ocasionan a la ionización del grupo carboxilo serán los mismos que se presenten en otro tipo de reacciones. Por tanto la relación entre constantes de ionización y otro tipo de reacciones que involucren a los mismos sustituyentes será :

$$\log \frac{k_x}{k_o} = \rho \log \frac{K_x}{K_o} = \rho \sigma_x$$

donde k_x es la constante de la reacción, que puede ser una constante de hidrólisis de etilbenzoato sustituido, k_o sería entonces la constante de hidrólisis de etilbenzoato, y en este caso ρ es la constante de proporcionalidad específica respecto a la reacción estándar con la que se realiza la correlación.

También se tienen trabajos aplicados a determinar constantes de Hammett en sistemas redox en los que se emplea la polarografía para el cálculo de los valores de σ ⁽²⁵⁾, por medio de $E_{1/2}$ aunque generalmente se trabaja en medio acuoso. También se ha efectuado el cálculo para radicales ⁽²¹⁾, sin embargo presentan dificultades al tratar éste tipo de reacciones. Se han publicado trabajos principalmente para la electroreducción por métodos polarográficos y pocos de oxidación. ⁽²⁶⁾ Una de las aplicaciones importantes que

puede tener esta teoría es la correlación estructura actividad por medio del estudio de la electroreducción de una familia de nitrocompuestos, de ahí la importancia de poder estabilizar los nitroderivados, para obtener parámetros tales como E^0 a partir de un sistema reversible y hacer una correlación a partir de sus propiedades estructurales y predecir su comportamiento sin interferencia de reacciones ácido-base no controladas.

1.3 Principios de electroanalítica.

La **electroquímica analítica** puede definirse como “el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa” con el objetivo de resolver un problema de tipo químico.

Los **procesos de reacción** son todo el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación de tipo eléctrico.

De los procesos de reacción **el evento principal es la reacción electroquímica** y la magnitud de su respuesta dependerá de la magnitud de los demás eventos que acompañan a la reacción electroquímica. Los demás eventos transcurren durante la imposición de la perturbación, y dependiendo del tiempo y la manera en que se mantiene ésta, unos eventos predominarán antes, después o durante la reacción electroquímica y al cesar la perturbación se alcanza un nuevo estado de equilibrio.

De acuerdo al tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará (y el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, su concentración, etc.), si la perturbación es imponiendo una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis, si la perturbación que se impone es una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor-disolución.

En general el tipo de imposición más usado es de potencial, ya que históricamente fué más fácil el diseño de circuitos que mantuvieran una diferencia de potencial controlada, en vez de mantener una corriente controlada.

Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo en la manera en que se realizan las mediciones y éstas son:

- **potenciométrica**; es una técnica estática ($i=0$), donde la información que se obtiene es debida al potencial de un electrodo indicador. Este potencial se establece en condiciones de equilibrio.
- **potenciostática o de potencial controlado**; en ésta técnica las condiciones no están en equilibrio, se basan en condiciones dinámicas y por lo tanto dependen del tiempo, se **provoca una perturbación**, y ésta provoca reacciones redox, una transferencia de electrones en el electrodo en el cual se impone el potencial. La respuesta que se obtiene debido a la transferencia de electrones es un aumento en la intensidad de corriente, este aumento dependerá de la velocidad de transferencia de electrones en la interfase metal-solución. Este tipo de técnicas se aplican a especies electroactivas; es decir, que puedan oxidarse y reducirse, en este caso sí hay reacción redox, pero ésta no es de carácter químico sino electroquímico. Algunas aplicaciones que tiene la electroquímica es para el estudio de mecanismos de reacción, determinación de la concentración de especies electroactivas, etc.

Características fundamentales de la reacción electroquímica.

La reacción electroquímica es una reacción de transferencia de electrones de un par redox a otro, y esto se logra por medio de conductores eléctricos. Las características que tienen este tipo de reacciones son las siguientes:

- **son reacciones en sistemas heterogéneos:** ocurren en una interfase metal disolución, donde la disolución puede ser acuosa, no acuosa, sal fundida, membranales, etc.
- **son reacciones fuera del equilibrio:** dependen del tiempo. Las concentraciones de las especies que participan cambian con el tiempo en las cercanías de la interfase.
- **son unidireccionales:** el intercambio de electrones va de una especie redox a otra, por medio de conductores, y fluyen del ánodo, donde una especie cede electrones (se oxida) al cátodo donde otra especie los recibe (se reduce).
- **son compartimentalizadas:** la interfase electrodo disolución donde ocurre la reacción de interés, debe estar separada de la otra para evitar interferencias. Esto se logra utilizando membranas de vidrio poroso, geles iónicos (puentes salinos), o membranas de polímeros semipermeables. También se pueden usar microelectrodos y una gran separación entre los electrodos utilizando volúmenes grandes.

Celdas electroquímicas

Las celdas en las que interviene una corriente de electrólisis o faradaica se conocen como celdas galvánicas y electrolíticas. Una celda galvánica es aquella en la que la reacción electroquímica ocurre de manera espontánea en los electrodos cuando se conectan externamente por un conductor. La energía química se transforma en energía eléctrica.

Una celda electrolítica es aquella en donde la reacción electroquímica se lleva a cabo mediante la imposición externa de un voltaje más grande que el potencial reversible

de la celda, este tipo de reacciones se emplean para llevar a cabo reacciones químicas por medio de energía eléctrica, tales como síntesis electrolítica, electro refinado, etc. (fig. 1.1)

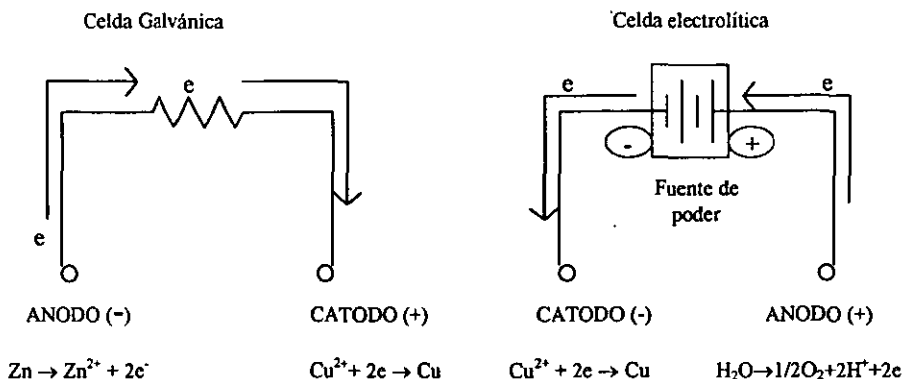


Figura 1.1. Diagramas esquemáticos de una celda galvánica y una celda electrolítica.

Por lo tanto, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de tipo eléctrico y como consecuencia se obtiene una respuesta también de tipo eléctrico, de donde se obtiene información que describe el comportamiento químico del compuesto analizado y los procesos de reacción que suceden en la interfases metal solución que acompañan a la reacción.

Un sistema electroquímico se refiere a un arreglo formado por dos interfases electrodo-disolución, las cuales están compartimentalizadas. La siguiente figura (fig.1.2) representa este arreglo, donde se muestran las semirreacciones electroquímicas que ocurren en cada semicelda.

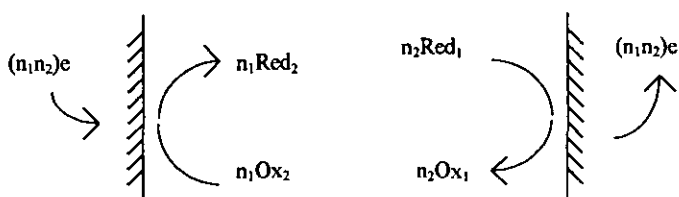


Figura 1.2. Representación esquemática de las reacciones que ocurren al electrodo. Ambos compartimentos en los que se encuentran los electrodos están separados por una membrana semipermeable.

En la práctica sólo se monitorean los procesos que ocurren en una de las interfaces, y es donde se encuentra el analito de interés.

En el sistema electroquímico se utilizan tres electrodos para monitorear una reacción electroquímica: un electrodo sirve para la caracterización de la reacción electroquímica de interés, es el electrodo de trabajo (ET); otro electrodo sirve para cerrar el circuito electroquímico se le llama electrodo auxiliar (EA); como uno de los parámetros que se utilizan para caracterizar una reacción electroquímica es la medición del potencial que se genera en el electrodo de trabajo, es necesario colocar otro electrodo de composición constante y conocida, es decir, un electrodo de referencia (ER).

El sistema electroquímico básico se muestra en el siguiente diagrama (fig. 1.3).

C: celda de electrólisis

— ET, —→ ER — EA

E: Potenciómetro para medir el potencial de ET respecto a ER

I: Microamperímetro o registrador para medir la corriente en la celda.

V: Potenciostato para imponer una diferencia de potencial constante entre ET y EA.

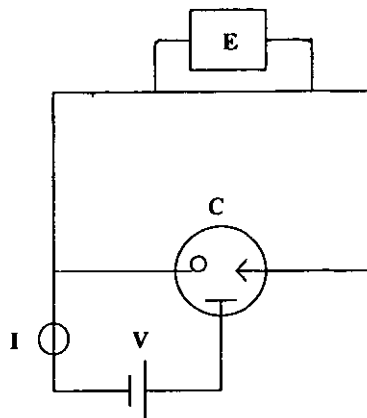


Figura 1.3. Diagrama de un sistema electroquímico para electrólisis.

Los procesos que ocurren generalmente en el electrodo de trabajo cuando se impone un potencial, el cual es diferente el potencial de equilibrio del sistema, se muestran a continuación en la siguiente figura (fig. 1.4):

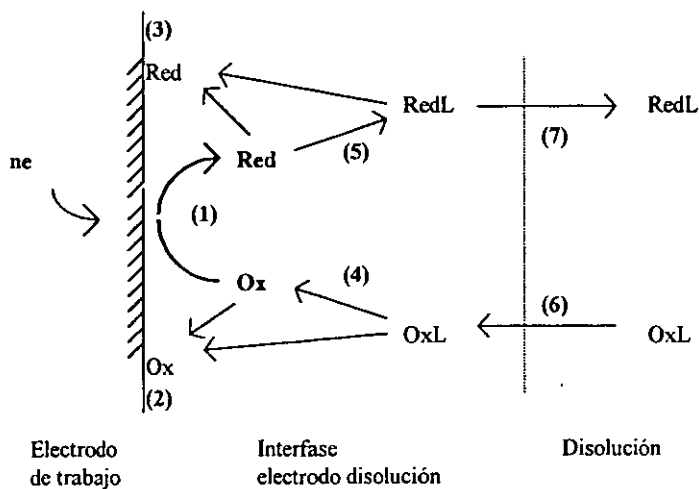
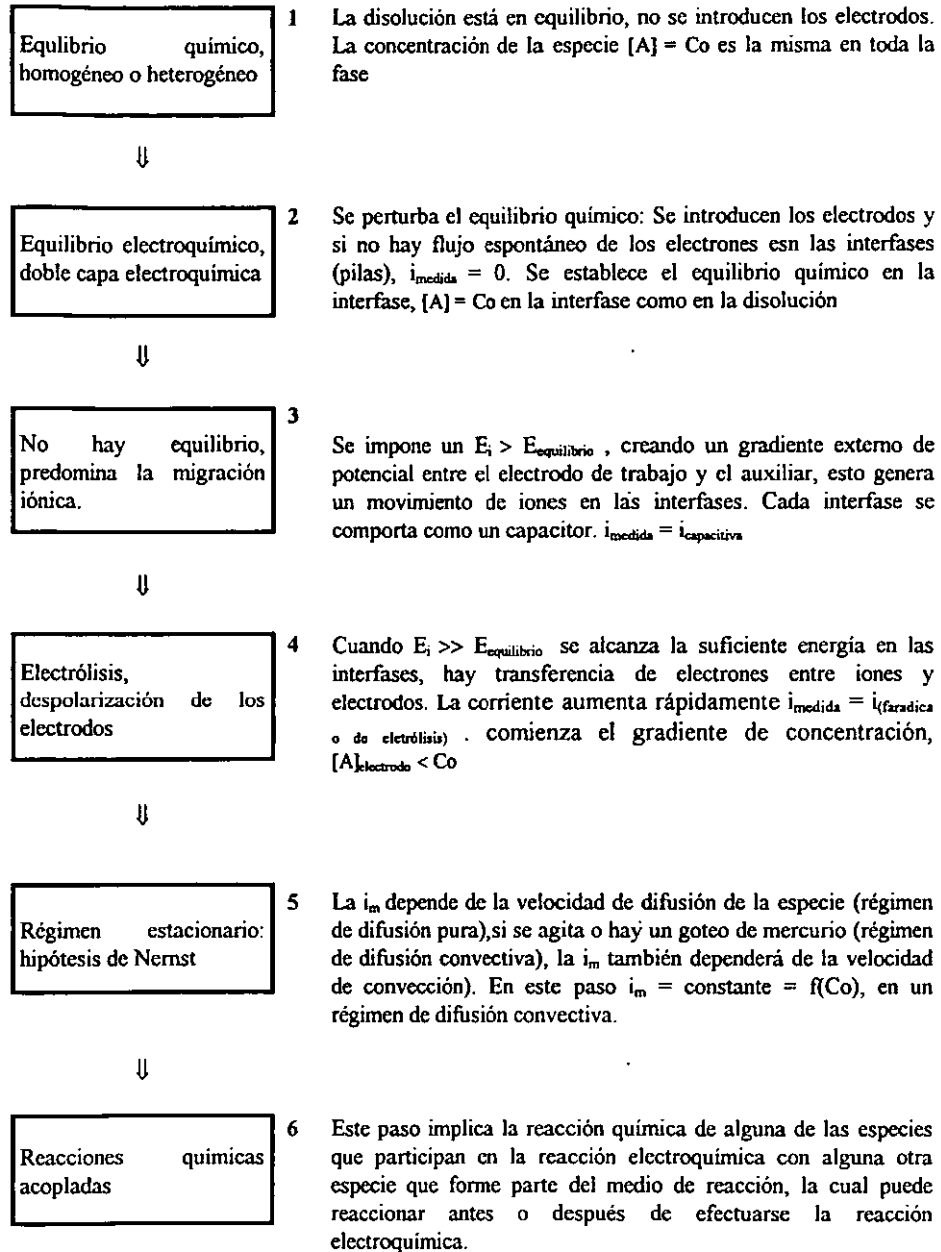


Figura 1.4. Procesos de reacción que ocurren al electrodo al imponer una diferencia de potencial diferente al potencial de equilibrio.

- (1.) reacción electroquímica, en este caso es la reducción de Ox: $Ox + ne^- \rightarrow Red$
- (2.) adsorción del oxidante libre o en forma de OxL, antes de reducirse.
- (3.) adsorción del reductor libre o en forma de RedL, después de producirse por reducción de Ox
- (4.) disociación del complejo formado por el oxidante y la partícula L en solución, antes de que se reduzca
- (5.) formación del complejo RedL (puede ser con cualquier otra partícula además de L) una vez producido el reductor al electrodo.
- (6.) transporte del oxidante complejado del seno de la disolución a la interfase electrodo disolución
- (7.) transporte del reductor complejado de la interfase al seno de la disolución.

Todos los eventos anteriores no necesariamente ocurren en el orden expuesto, si ocurren éstos se llevan a cabo simultáneamente, y tampoco ocurren todos los eventos, a excepción del transporte de masa y el intercambio de electrones, aunque se puede dar una explicación de los fenómenos que pueden ocurrir en general.

A continuación se presenta un esquema fenomenológico que resume los pasos generales de una reacción electroquímica.



Dado que la capa de difusión es muy importante, ya que en ella ocurre la transferencia de carga, se mencionan a continuación algunas de sus características fundamentales.

Doble capa eléctrica. ^(26,27, 28)

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y como hay la influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidos, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor. En la figura 1.5 se muestra este comportamiento.

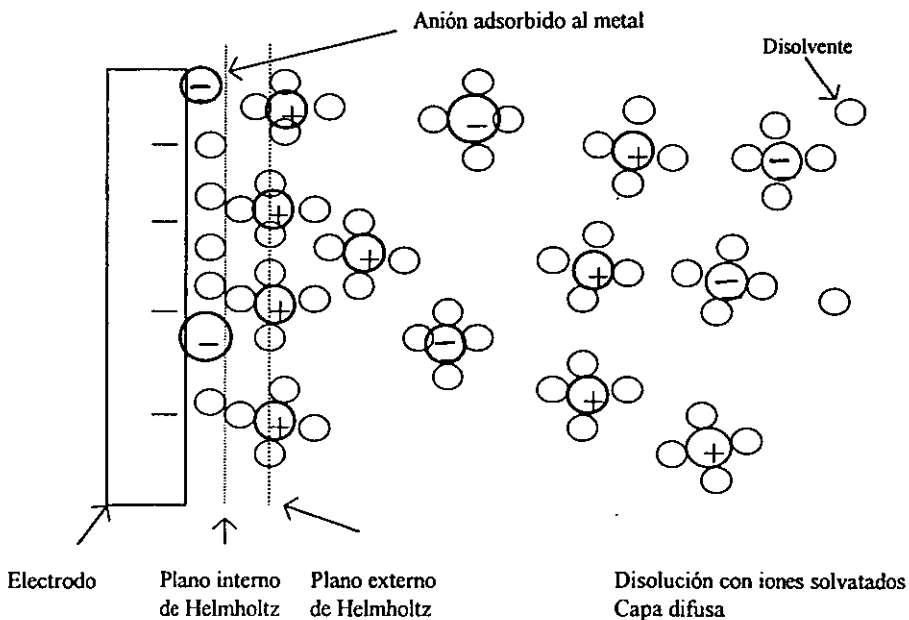


Figura 1.5. Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris , Devanathan y Muller.

Las especies iónicas pueden aproximarse a una distancia x del metal, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. Se forma una capa de iones frente a la superficie polarizado del electrodo y este sistema toma el nombre de "doble capa eléctrica" (Helmholtz fué el primero en suponer su existencia), los iones pueden estar separados entre si por medio de moléculas de solvatación. Las especies iónicas pueden aproximarse una distancia x al metal, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. El modelo de la doble capa de Helmholtz, el primer trabajo es 1850, supone la rigidez de los iones en la doble capa, mientras que Gouy (1910) y Chapman (1913) propusieron su modelo de la capa difusa, en donde los iones son considerados cargas puntuales y tienen una movilidad debido a la temperatura (movimiento térmico). Los iones van del seno de la disolución a la superficie del electrodo, los cuales son simultáneamente atraídos y rechazados en la superficie. Pero los resultados experimentales se ajustan al modelo en un intervalo pequeño. El modelo de Stern involucra a los dos modelos, dando rigidez en la movilidad de los iones en la doble capa y dispersión en el seno de la disolución, supone que los iones pueden llegar a una distancia x del metal "plano de máxima aproximación" la cual está determinada por el radio de hidratación de los iones, por lo que se forman dos regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa.

Graham introduce el concepto de plano interno de máxima aproximación hasta el que pueden llegar los aniones adsorbidos. Esta distancia es menor a la de la capa de cationes los cuales se encuentran en el plano externo de Helmholtz, separados del metal por las moléculas de disolvente que solvatan a los iones.

El modelo de Bockris , Devanathan y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos, los cationes están separados del metal por varias capas de disolvente,

no solamente por las moléculas de solvatación. éste modelo puede explicar la adsorción de algunas moléculas orgánicas.

Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa y de carga.

Durante la serie de eventos que ocurren en una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial.

Cuando se mide la diferencia de potencial no solamente se mide la que se impone entre los electrodos, se miden distintos aportes:

$$\Delta E_{\text{medido}} = (E_i + E_j + IR) - E_{\text{REF}}$$

donde E_i es el potencial que se impone mediante un potencióstato; E_j es el potencial de unión líquida, el cual se forma cuando dos fases iónicas separadas en forma semipermeable se ponen en contacto; IR se debe al aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito (conductores, disolución, etc.) y E_{REF} es el potencial de un electrodo de referencia, donde la composición de éste es constante y conocida, su potencial no variará al menos de manera significativa. En la práctica los valores de IR y de E_j tienen valores muy pequeños si se usan membranas de separación adecuadas o si se usan microelectrodos y si se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución.

Cuando se registra la intensidad de corriente ésta también está constituida por diferentes aportes y éstos son:

$$i_{\text{medida}} = i_{\text{cap}} + i_{\text{faradaica}}$$

donde i_{cap} es la corriente capacitiva que aparece al formarse la doble capa eléctrica, y ésta siempre se forma. La $i_{\text{faradaica}}$ es la corriente faradaica o de electrólisis, la cual es un indicativo de la velocidad de la reacción electroquímica. Esta velocidad de reacción, y por lo tanto la corriente de electrólisis depende de la forma en la que la especie llega al electrodo, de la velocidad de transferencia de el o los electrones, de las reacciones químicas acopladas que ocurren antes o después de la reacción electroquímica, de fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo, que puede ser del medio de reacción o del compuesto estudiado.

Transporte de masa

Los modelos que describen el transporte de masa son los siguientes:

- **difusión:** es el movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración, la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración para finalizar con una concentración homogénea.
- **convección:** aquí el transporte de materia se realiza por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo, etc.
- **migración:** las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial.

todos éstos términos están involucrados en la ecuación de Nernst-Planck⁽²⁶⁾

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - \frac{zFDC}{RT} \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C(x,t)V(x,t)$$

donde el flujo de materia está formado por los diferentes aportes, en primer lugar está el término de transporte por difusión donde $\partial C(x,t)/\partial x$ es el gradiente de concentración a la distancia x y al tiempo t . En segundo lugar el transporte por migración debido al campo eléctrico, z y C son la carga y la concentración de la especie respectivamente. Por último se tiene la contribución convectiva, donde $V(x,t)$ es la velocidad hidrodinámica en la dirección x , F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión de la especie, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura.

Debido a que la corriente eléctrica es proporcional al flujo de materia (J) que llega al electrodo para efectuar una reacción electroquímica, la corriente que se registra estará en función de los aportes de difusión, migración y convección.

$$i = -nFAJ$$

A es el área del electrodo.

Para relacionar el valor de corriente con la concentración de analito o del compuesto de interés, se pueden realizar manipulaciones experimentales a fin de controlar o hacer muy pequeño el transporte por migración (agregando sales iónicas concentradas) y por convección (utilizando una disolución sin agitar o bien agitando constantemente), bajo estas condiciones el flujo de materia estará determinado por difusión.

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

por lo que en este caso la corriente registrada estará determinada por la difusión de la especie y será proporcional al gradiente de concentración de la especie electroactiva.

$$i = nFAD \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

Transferencia de carga.

El otro proceso de la reacción al electrodo incluye la etapa en la que la carga pasa a través de la interfase, este proceso se llama transferencia de carga. La velocidad de transferencia de carga para una reducción y una oxidación se muestran a continuación.

$$v_{Red} = k^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF(E - E^0)}{RT}\right) C_{Ox}^s$$

$$v_{Ox} = k^0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF(E - E^0)}{RT}\right) C_{Red}^s$$

donde k^0 es la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones; n es el número de electrones transferidos; T es la temperatura; F es la constante de Faraday; E^0 es el potencial normal de la especie; E es el potencial aplicado; α es el coeficiente de transferencia de electrones, C_{ox}^s y C_{Red}^s , son las concentraciones del oxidante y reductor respectivamente en la superficie del electrodo C_{Ox}^s .

Para conocer la corriente total se tienen que tomar las contribuciones de corriente catódica y anódica mediante la siguiente ecuación:

$$I_{Total} = nFAk^0(v_{Red} - v_{Ox})$$

donde se puede obtener finalmente una relación de i-E desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de n electrones.

$$I_{total} = nFAk^0 \left[C_{Ox} \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E^0)\right) - C_{Red} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^0)\right) \right]$$

la cual es la ecuación de Eyring.

Si se tienen condiciones de equilibrio la intensidad de corriente total es cero, pues las velocidades de reducción se iguala a la velocidad de oxidación, y al despejar E que será el potencial en condiciones de equilibrio E_{eq} se obtiene la siguiente ecuación:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

la cual es la ecuación de Nernst. Ésta ecuación sólo es válida en condiciones de **equilibrio**, esto es $I_{total} = 0$.

Si se despeja E^0 de la ecuación de Nernst y se sustituye en la ecuación de Eyring se puede obtener lo siguiente:

$$I = I_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta_t\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_t\right) \right]$$

que es la ecuación de Butler-Volmer que describe la relación i-E para reacciones controladas por la velocidad de transferencia de carga. Donde η se llama sobretensión y es $E_{eq} - E^0$ y el valor de I_0 es la corriente de intercambio la cual se presenta cuando $E_{eq} = E^0$ para una señal de corriente, anódica o catódica.

$$I_0 = nFAk^0 (C_{Ox}^S)^{1-\alpha} (C_{Red}^S)^\alpha$$

para valores de $\eta = 0$, el valor de la corriente total es cero cuando la concentración de Ox es igual a la de Red, en éste caso se habla de que las corrientes anódica (de oxidación) y catódica (de reducción) son iguales. Cuando las concentraciones de Ox y de Red son diferentes, la intensidad de corriente en $\eta = 0$ tendrá un valor de $I = I_0$ y en condiciones de equilibrio, el potencial E_{eq} dependerá de las concentraciones de C_{Ox} y de C_{Red} descritas por la ecuación de Nernst.

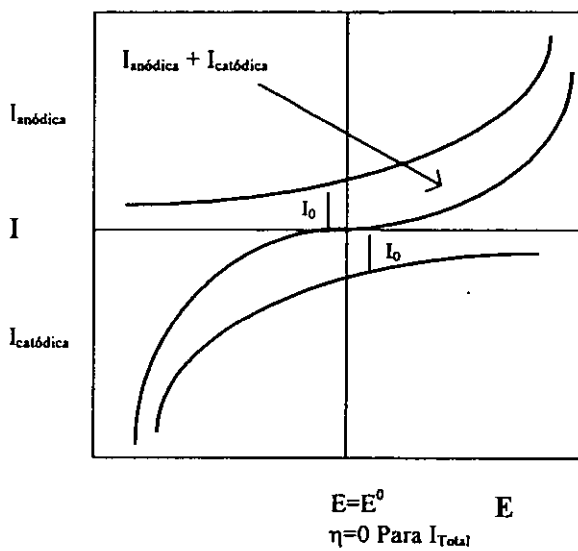


Fig 1.6. Relación de i - E desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de n electrones.

Reversibilidad e irreversibilidad.

En electroquímica se utilizan conceptos de reversibilidad e irreversibilidad, la reversibilidad termodinámica es aquel cambio que puede invertirse (producir un cambio de dirección) por medio de una modificación infinitesimal de una variable. un cuando un proceso se somete a un cambio infinitesimal que ocasiona que el sistema tenga un cambio infinitesimal, y si puede regresar a su estado original con un cambio infinitesimal de signo contrario será un proceso reversible. Si no regresa a su estado original entonces será un proceso irreversible⁽²⁹⁾. Este concepto también se aplica al caso de una reacción electroquímica, que se ve reflejada en la forma de las curvas i - E ⁽³⁰⁾, puesto que la forma ideal se encuentra en el caso reversible, las especies intercambian los electrones rápidamente ⁽³¹⁾, el comportamiento cinético está gobernado por movimiento de los iones hacia el electrodo (control del transporte, por ejemplo: difusión) y no aparecen parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga al electrodo en el paso determinante de la reacción⁽²⁷⁾. Cuando el control cinético depende del proceso de transferencia de carga (la velocidad de transferencia de carga es más lenta que la velocidad de transporte de masa, por ej: difusión) se dice que el proceso es irreversible^(26,27,31) y no se podrá regresar a las condiciones anteriores al invertir el sentido de la perturbación.

Por otra parte, si un sistema electroquímico sigue el comportamiento de la ecuación de Nernst o una ecuación derivada de ella, se dice que la reacción electroquímica es reversible (o nernstiana)⁽²⁶⁾.



$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Sin embargo un proceso puede parecer reversible o irreversible dependiendo de que tan rápido se puedan detectar los procesos, de que tan rápida se haga la perturbación y de que tan rápido se reestablezca el equilibrio.

Métodos de operación electroanalítica.

Programas de perturbación.

Ya se ha hablado anteriormente que para que se lleve a cabo una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación y obtener una respuesta de donde se puede obtener información que permitirá caracterizar a la reacción electroquímica. Experimentalmente se tienen varios tipos de perturbación, los cuales se mencionan a continuación.

Por imposición de un pulso constante de potencial (cronoamperometría), donde se impone una diferencia de potencial mediante un potencióstato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar), a ésta técnica se le llama cronoamperometría. El transporte de masa en éstas condiciones está regido por difusión y la curva i - t refleja la disminución de la concentración en las cercanías del electrodo, y puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell⁽¹⁷⁾.

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2}$$

También puede imponerse una diferencia de potencial hasta un tiempo t (tiempo de inversión), entonces se impone otro valor de potencial.

Por imposición de una corriente constante, en donde se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial, el cual cambia hacia valores de potencial característicos del par redox, la concentración de la especie varía conforme ocurre la transferencia de electrones (reacción electroquímica) necesaria para mantener la intensidad de corriente constante hasta que la especie se acaba en las cercanías del electrodo, es

entonces cuando el potencial cambia hacia valores en que otra especie pueda aportar los electrones para seguir manteniendo la corriente constante. Este método es análogo a una valoración en la que se puede decir que el titulante son los electrones y se obtienen curvas similares a valoraciones potenciométricas. ^(76,30)

Técnicas que involucran la variación lineal de potencial con el tiempo (dE/dt) y a esto se le llama comunmente un “barrido de potencial”, la velocidad de barrido de potencial es constante (también se puede realizar un barrido de corriente). Ésta es una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría, la cual se puede realizar en régimen de difusión pura (sin agitar) o bien en régimen de difusión convectiva, donde se encuentra la polarografía (comunmente se hace girando el electrodo, o manteniendo el goteo de mercurio constante). En la fig. 1.7 se muestra el programa de perturbación y la respuesta obtenida para cada técnica.

Una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que es una técnica que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) ^(18,27,30-36), en la determinación de parámetros termodinámicos, etc.

Como se muestra en la figura 1.7, el programa de perturbación involucra variar el potencial de un valor E_1 a un valor E_2 y posteriormente regresa al valor inicial E_1 , (el ciclo se puede repetir más veces). La figura 1.8 muestra dos voltamperogramas típicos de medio acuoso y medio no acuoso, los cuales se describirán a continuación.

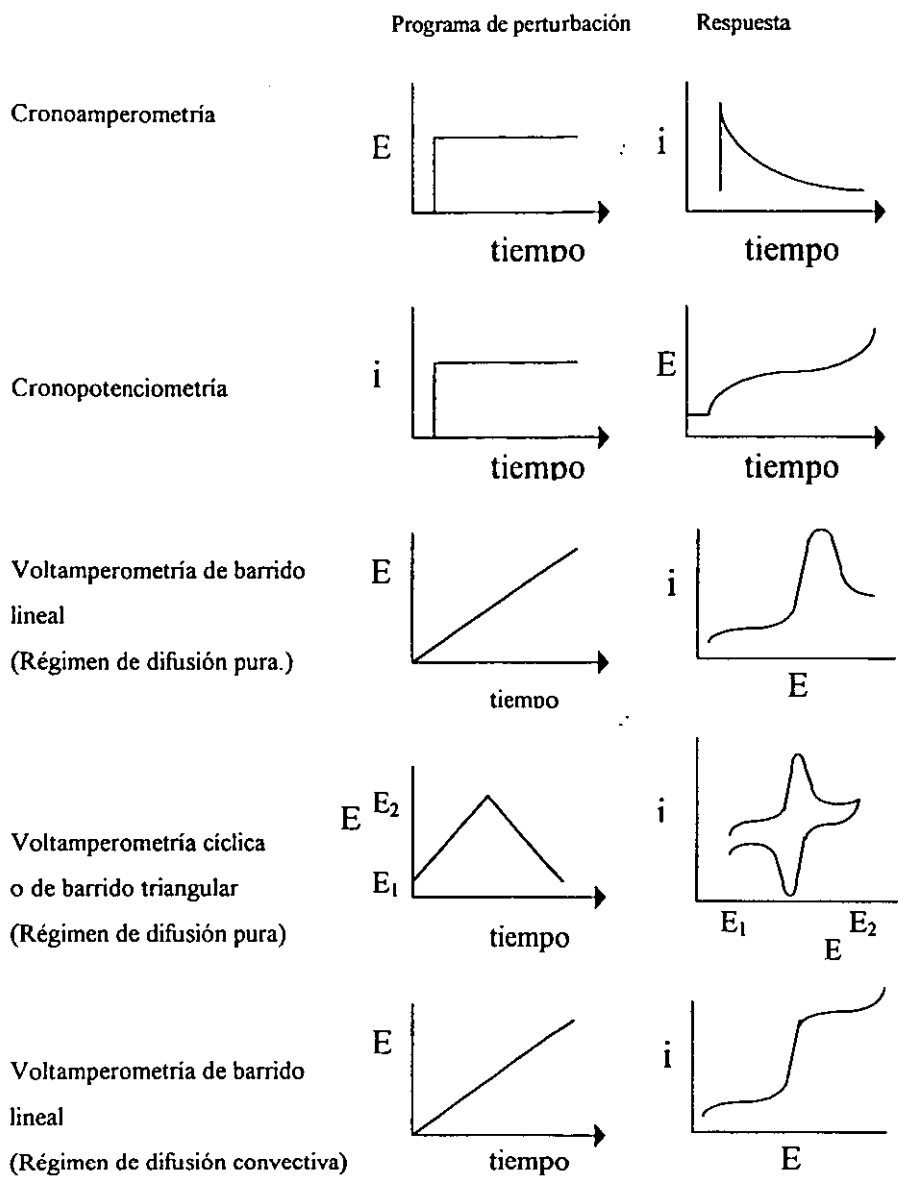


Figura 1.7. Se muestran los diagramas de perturbación así como la respuesta obtenida a las perturbaciones.

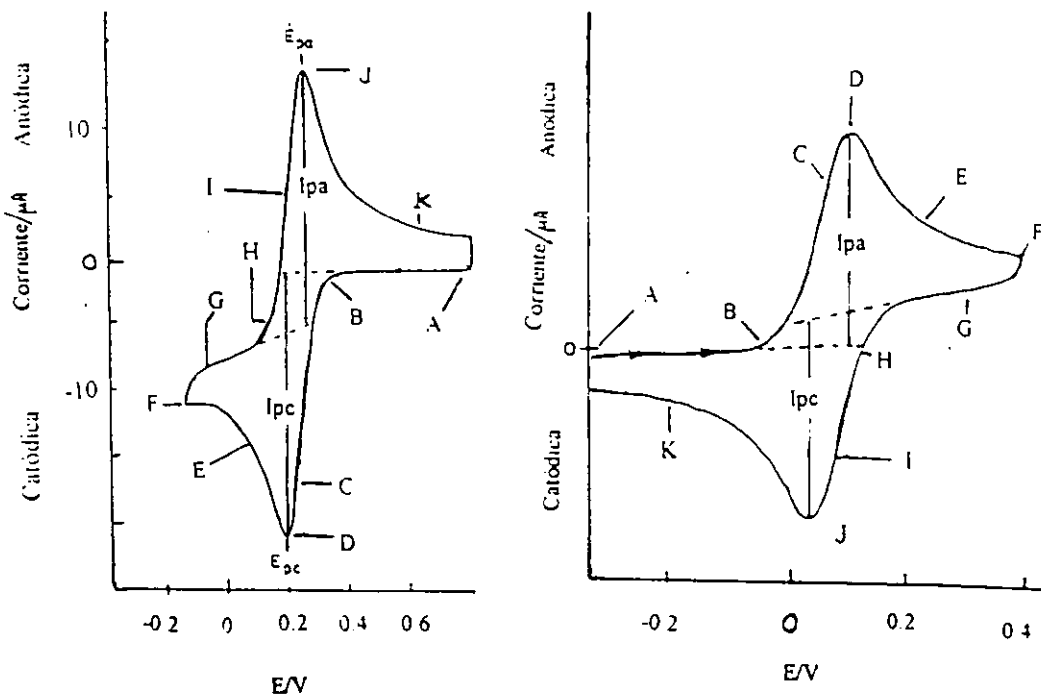


Figura 1.8. Voltamperograma cíclico de reducción de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, en medio acuoso $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ 6mM en KNO_3 1M E vs ECS, 50mV/s, *J. Chem Ed.*, **60** (1983) 702 y de oxidación de ferroceno en acetonitrilo, Ferroceno 1mM en TBAP (perclorato de tetrabutilamonio) 0.1M., E vs $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}(0)$, 250 mV/s, electrodo de trabajo Pt en ambos casos.

El voltamperograma de ferroceno fue obtenido de nuestros resultados experimentales.

Consideremos el ejemplo de la figura 1.8, la reducción de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ a $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Primero se realiza el "barrido de potencial" desde un valor en donde no ocurre la electrólisis (punto A) y se llega a un valor en el que ocurre la electrólisis (B), la corriente ($i_{\text{catódica}}$) crece exponencialmente en este punto (C). Conforme se sigue realizando el barrido de potencial la concentración de la especie en disolución disminuye cerca de la superficie del electrodo y como se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado

Para deducir el posible mecanismo también se utiliza el cociente de intensidad de corrientes de pico, en la figura 1.9a corresponden al pico I y II, en este caso i_{pa}/i_{pc} en función de la velocidad de barrido de potencial.

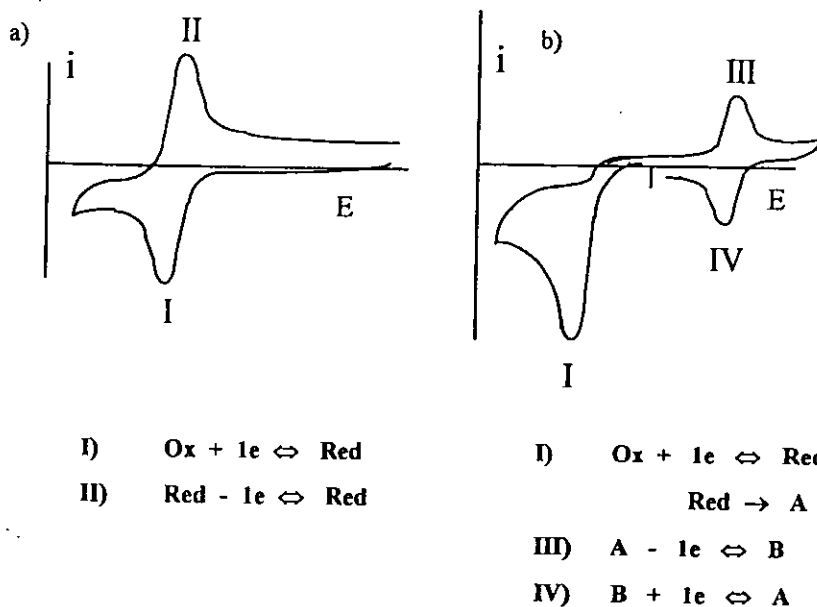


Figura 1.9. Voltamperograma de reducción de un compuesto O, (a) sin reacción química acoplada; (b) con reacción química acoplada: $(R \rightarrow A)$. Se muestra como la reacción química acoplada modifica el voltamperograma de reducción. En éste caso el producto A es electroactivo y presenta una señal reversible.

A continuación se dan los perfiles que puede adoptar esta función de acuerdo al tipo de reacción química acoplada que interviene.

estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión y ésta última es el paso determinante, por lo tanto la concentración de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ se agota y es cuando la corriente llega a un máximo (D)*. Posteriormente, al pasar el máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión la corriente disminuye debido a que no hay más compuesto que pueda llegar a la superficie del electrodo, en este punto la corriente es proporcional a $t^{1/2}$.⁽²⁶⁾

La ventaja de la voltamperometría cíclica es el hecho de que se genera una cantidad significativa del producto cerca del electrodo al hacer el barrido de potencial de E_1 a E_2 . Cuando el barrido de potencial se invierte de E_2 a E_1 (F) la corriente sigue siendo catódica (G) porque está en valores en donde aún puede reducir a $\text{Fe}(\text{III})$, posteriormente se llega a valores en donde comienza ahora la oxidación de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ (H a I), produciendo el compuesto inicial. La corriente se registra hasta que también llega a un máximo (J) y la corriente disminuye (K) conforme la cantidad de $\text{Fe}(\text{II})$ disminuye cerca del electrodo.

* El pico de corriente para un sistema reversible se puede describir por medio de la ecuación de Randles-Sevcic para el primer barrido en el primer ciclo $i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$ donde i_p es la corriente de pico; n es el número de electrones; A es el área superficial del electrodo; D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva; C es la concentración de la especie electroactiva y v es la velocidad de barrido.^(30,32,34)

Con esto se comprueba que esta técnica es capaz de electrolizar una especie y al invertir el barrido de potencial comprobar su formación.

Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son los que se muestran en la figura 1.6 donde E_{pc} es el potencial de pico catódico; E_{pa} es el potencial de pico anódico; i_{pa} es la intensidad de corriente anódica e i_{pc} es la intensidad de corriente catódica. Se puede calcular el potencial normal E^0 para un sistema reversible mediante

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

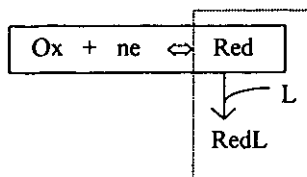
en un sistema reversible se tiene también que el cociente de las señales de corriente anódica y catódica es: $i_{pa}/i_{pc} = 1$ para una reacción de reducción y el cociente $i_{pc}/i_{pa} = 1$ para una reacción de oxidación, donde la corriente debida a la especie que se genera al electrodo se coloca en el numerador del cociente.

Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción.

La voltamperometría cíclica, como se dijo anteriormente, es útil en estudio de mecanismos de reacción, por ejemplo las reacciones químicas acopladas que acompañan a un proceso electroquímico.

Una reacción química acoplada es una reacción química en la que uno de los pares redox participa en el proceso global.

Reacción electroquímica reversible



Reacción química acoplada irreversible

donde Red reacciona con L

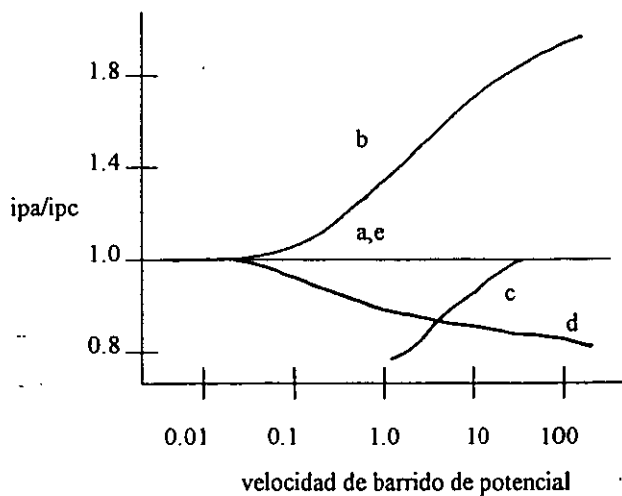
En la literatura se pueden encontrar ejemplos que muestran las aplicaciones de la voltamperometría cíclica así como los perfiles ocasionados por las reacciones químicas acopladas. ⁽³²⁻³⁴⁾

El voltamperograma de la figura 1.7 muestra el perfil de una reacción química acoplada a la reacción electroquímica. Se ve la reducción de Ox al electrodo sin embargo al invertir el barrido de potencial no se observa señal alguna, esto implica que algo le sucedió al producto, en efecto, se debe a una reacción química acoplada en donde al formarse el producto al electrodo éste reacciona con alguna especie presente en el medio por lo que el par redox ya no está presente, esto ocasiona que al realizar el barrido de regreso al valor de potencial de inicio no se observe señal o ésta se presente muy separada de la primera señal, o bien el cociente $i_{pa}/i_{pc} < 1$.

De acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcic para el primer barrido en el primer ciclo la intensidad de corriente para un sistema reversible es:

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

es decir, que aplicando esta función a los datos experimentales, si la relación de i_p es lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido el sistema puede considerarse reversible.



- | | | |
|----|--|---|
| a) | Transferencia de electrón reversible | $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ |
| b) | Reacción química anterior a la reacción electroquímica | $A \rightleftharpoons Ox$
$Ox + ne \rightleftharpoons Red$ |
| c) | Mecanismo Electroquímico-Químico EC (por sus siglas en inglés) | $Ox + ne \rightleftharpoons Red$
$Red \rightleftharpoons A$ |
| e) | Regeneración catalítica | $Ox + ne \rightleftharpoons Red$
$Red + A \rightleftharpoons Ox$ |

Figura 1.10 . Perfil del cociente de corriente de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido.

2.0 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos:

Todos los reactivos empleados son grado R.A., y no se requirió una purificación posterior de éstos, en algunos casos se produjo el compuesto por medio de una reacción química, lo que se mencionará en su oportunidad en el texto. Para los experimentos en acetonitrilo se utilizó hidruro de sodio (NaH) al 60%. Las bases orgánicas utilizadas en los experimentos en acetonitrilo (AN), se secaron en la estufa a 80°C. durante 12 horas antes de realizar los experimentos. El acetonitrilo se usó directamente del frasco del reactivo analítico Aldrich.

2.2 Equipo:

Los voltamperogramas fueron obtenidos por medio de un potencióstato-galvanostato *Radiometer-Tacussel PGP 201*. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de gota suspendida, de un polarógrafo *HMDE Methrom VA Stand 663*, y también un electrodo de capa de Hg recubierta sobre un electrodo de disco giratorio de oro, Au, (Electrodo de capa fina de mercurio) marca Tacussel Electronique CTV101T; como electrodo auxiliar se utilizó una barra de Au y finalmente un electrodo de referencia de Ag(I)/Ag(0), KCl 1M.

Para los experimentos de potenciometría se utilizó un potenciómetro ORION RESEARCH Model 701AI digital IONALYZER.

2.3 Medio de reacción

En medio acuoso se utilizaron los siguientes medios un amortiguador de trihidroxiaminometano (Tris), pH 8.3 y $C_{TBS}=0.1M$; amortiguador de biftalatos pH 4 conc. 0.1M; así como KNO_3 0.1M.

Se prepararon las disoluciones de glutatión reducido, GSH. Las disoluciones de glutatión oxidado, GSSG, se prepararon por oxidación de GSH, R.A. por medio de H_2O_2 y burbujeo de aire. Al terminar la reacción se eliminó el exceso de H_2O_2 agregando catalasa. Otra manera de preparar las disoluciones de GSSG, fué a partir del reactivo analítico, en ambos casos se obtienen los mismos resultados. En todos los casos se trabajó en atmósfera inerte de nitrógeno húmedo.

En acetonitrilo se prepararon disoluciones de Ferroceno, p-benzoquinona, *orto*, *meta* y *para* nitrofenoles así como *orto*, *meta* y *para* nitroanilinas. Los experimentos se realizaron agregando una sal inerte como electrolito soporte: perclorato de tetrabutil amonio, TBAP. Se agregaron amortiguadores ácido base en acetonitrilo, benzoato de sodio anhidro (NaBz), ácido benzoico (HBz) para imponer el nivel de acidez, pH. Los valores de pH se tomaron de lecturas de potenciometría con un electrodo convenientemente calibrado en acetonitrilo, según Kolthof⁽³⁸⁾.

2.4 Procedimiento.

Para los estudios voltamperométricos en medio acuoso y en acetonitrilo se montaron los sistemas, mostrados en las figuras 2.1 y 2.2.

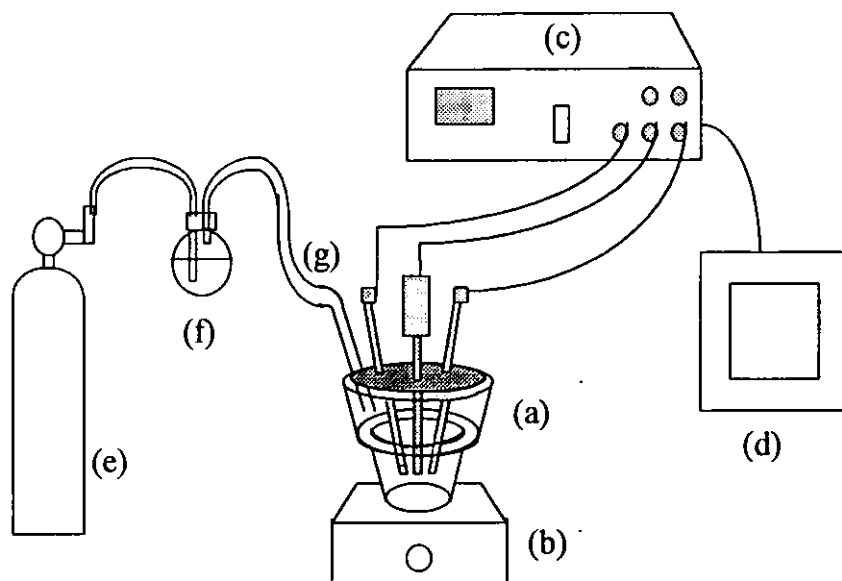


Figura 2.1 Sistema empleado para los experimentos de electroquímica en medio acuoso. Donde (a) es la celda de reacción de 10 mL; (b) es el agitador magnético; (c) es el potencióstato galvanostato; (d) es el registrador o bien la computadora; (e) es el tanque de nitrógeno; (f) es la trampa de agua para humedecer el nitrógeno; (g) el capilar que introduce el nitrógeno a la disolución.

En acetonitrilo el medio de reacción debe permanecer en condiciones anhidras por lo que el sistema cambia un poco, ya que se implementó un sistema mediante el cual el nitrógeno primero se hace pasar por una malla de zeolita para atrapar las posibles trazas de agua que pudieran estar presentes en el gas, posteriormente se hace pasar por una trampa de acetonitrilo para evitar que el nitrógeno arrastre el medio de reacción.

El sistema utilizado para los experimentos en acetonitrilo se muestra a continuación.

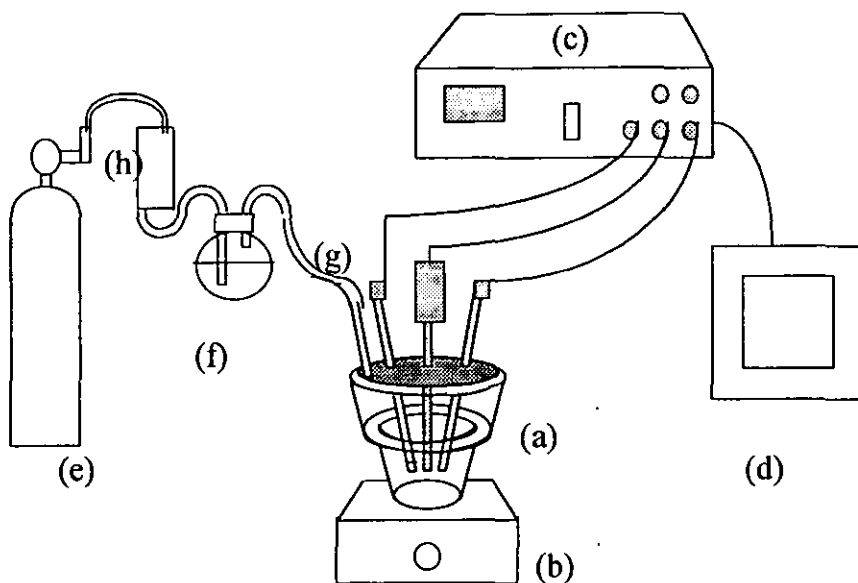


Figura 2.2. Sistema empleado para los experimentos de electroquímica en acetonitrilo. Donde (a) es la celda de reacción de 5 mL; (b) es el agitador magnético; (c) es el potenciostato galvanostato; (d) es el registrador o bien la computadora; (e) es el tanque de nitrógeno; (f) es la trampa de acetonitrilo para humedecer el nitrógeno; (g) el capilar que introduce el nitrógeno a la disolución; (h) es la trampa de zeolita para atrapar trazas de agua.

En la celda electroquímica, como la que se muestra a continuación, se utilizó como electrodo de trabajo una capa de mercurio sobre un electrodo giratorio de oro así como un electrodo de gota pendiente de mercurio en ambos experimentos (para la caracterización de glutatión y para la electroreducción de grupos nitro); como electrodo auxiliar se utilizó una barra de oro o bien una barra de acero inoxidable; como electrodo de referencia en medio acuoso se utilizó una membrana porosa con un alambre de plata en disolución de KCl 1F. y para los experimentos en acetonitrilo se empleó una membrana porosa con un alambre de plata en AgNO_3 0.01F disuelto en AN.

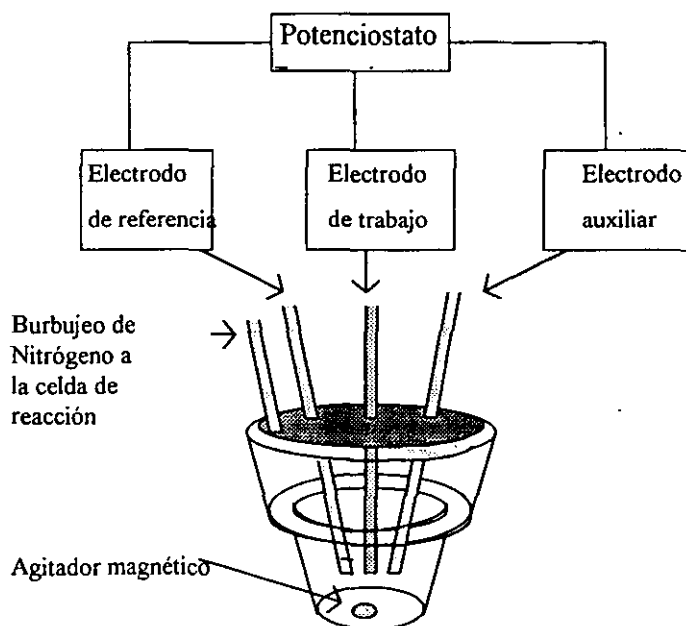


Figura 2.3 Celda para experimentos de estudios electroquímicos donde se muestran los electrodos requeridos: electrodo de trabajo; como electrodo auxiliar se utilizó una barra de oro o bien una barra de acero inoxidable; electrodo de referencia en medio acuoso: membrana porosa con un alambre de plata en disolución de KCl 1F. , para los experimentos en acetonitrilo: se empleó una membrana porosa con un alambre de plata en AgNO_3 0.01F disuelto en AN.

3.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Estudio de formación de manopapa de Glutación sobre una superficie de mercurio:

Mediante la voltamperometría cíclica se obtuvieron las gráficas i/E para el estudio de oxidación de Glutación reducido. En la figura 3.1 se observan los voltamperogramas para la oxidación de GSH, en donde se muestra el dominio de electroactividad, 3.1a. La curva 3.1b muestra el voltamperograma reversible para la oxidación de GSH, en donde se agregaron 0.1mL de una disolución de GSH 0.1F preparada previamente.

Debido al inconveniente de que el glutatión oxidado (GSSG) es un compuesto inestable y además tiene un precio alto, lo conveniente en nuestro caso es sintetizarlo durante el experimento, *in situ*, mediante la oxidación química de glutatión reducido (GSH). La oxidación química de GSH se realiza mediante tratamiento de la disolución con H_2O_2 al 3% y con burbujeo de aire en baño de maría a $60^{\circ}C$ durante 10 min. Al terminar, se agregó una alícuota de enzima catalasa para eliminar el H_2O_2 presente, ya que también es electroactivo, y se burbujó de nuevo nitrógeno. La curva 3.1c muestra el voltamperograma para la reducción del GSSG obtenido por vía química en el cual no se observa la señal que aparece en el voltamperograma reversible. Debido a este comportamiento se agregó otra alícuota de GSH en donde se observa que el potencial de pico anódico para la oxidación se desplaza hacia valores positivos respecto a la curva 3.2b y ya no se observa la señal de reducción reversible como en la curva 3.1b, al agregar otra alícuota de GSH aumenta la señal y tampoco se observa la señal reversible.

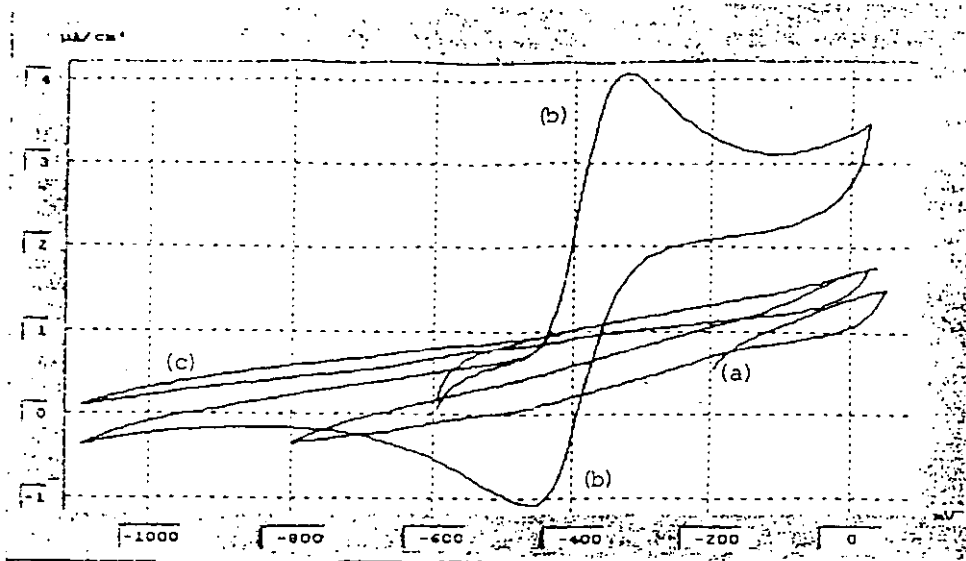


Figura 3.1 Se muestra a) el dominio de electroactividad (10 mL de amortiguador TRIS 0.01F. pH 8.3 en KNO_3 0.1F) burbujando la disolución con nitrógeno para desplazar por densidad al oxígeno, ya que éste último es electroactivo; b) adición de 0.1 mL de GSH 0.1M; $E_i = -600\text{mV}$, $E_\lambda = +20\text{mV}$; c) oxidación química de GSH para dar GSSG. La velocidad de barrido fue de 10 mV/s. Electrodo de trabajo: Hg sobre Au.

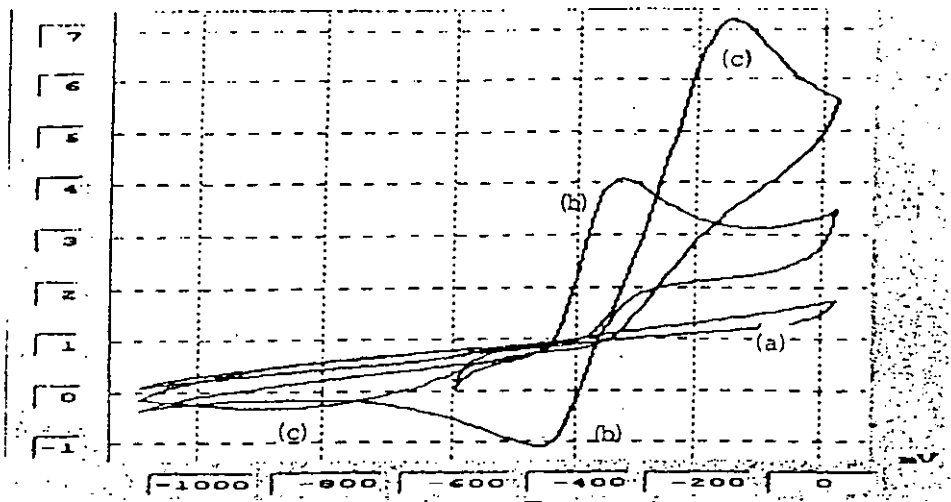


Figura 3.2 Se muestra a) el dominio de electroactividad (10 mL de amortiguador TRIS 0.01F. pH 8.3 en KNO_3 0.1F) burbujando la disolución con nitrógeno para desplazar por densidad al oxígeno, ya que éste último es electroactivo; b) adición de 0.1 mL de GSH 0.1M; c) oxidación química de GSH para dar GSSG. La velocidad de barrido empleada fue de 10 mV/s. Electrodo de trabajo: Hg sobre Au

Estos experimentos se realizaron utilizando una capa de mercurio sobre un electrodo giratorio de oro, el depósito se realizó por simple contacto entre el mercurio y la superficie del electrodo de oro.

Se decidió utilizar como electrodo de trabajo la gota pendiente de mercurio, se cambiaron las condiciones del medio utilizando un amortiguador de biftalatos pH 4 y se utilizó una velocidad de barrido más grande. La figura 3.3 muestra el voltamperograma para la oxidación de GSH en donde se tiene una señal pequeña de oxidación y posteriormente otra más grande. La cual desaparecía a velocidades de barrido mas bajas.

Lo que se decidió hacer fué regresar a las condiciones de amortiguamiento a pH 8 (amortiguador Tris). Se obtuvo un sistema reversible mejor definido para la oxidación de GSH , el que se muestra en la figura 3.4 , del cual se realizaron diferentes velocidades de barrido, utilizando la gota suspendida de mercurio.

A continuación se realizó la oxidación química de GSH mediante el método descrito anteriormente y se trazó el voltamperograma programando el potencial de inversión a potenciales más catódicos. La curva obtenida muestra una señal de reducción a potenciales más catódicos respecto a la reducción del producto obtenido por la oxidación electroquímica de GSH y al invertir el potencial (E_2) aparece una señal de oxidación y de reducción de comportamiento reversible tal como ocurre en la oxidación electroquímica de GSH R.A., al realizar varios ciclos se observa que la primera señal de reducción va desapareciendo mientras que el sistema reversible aumenta, fig. 3.5.

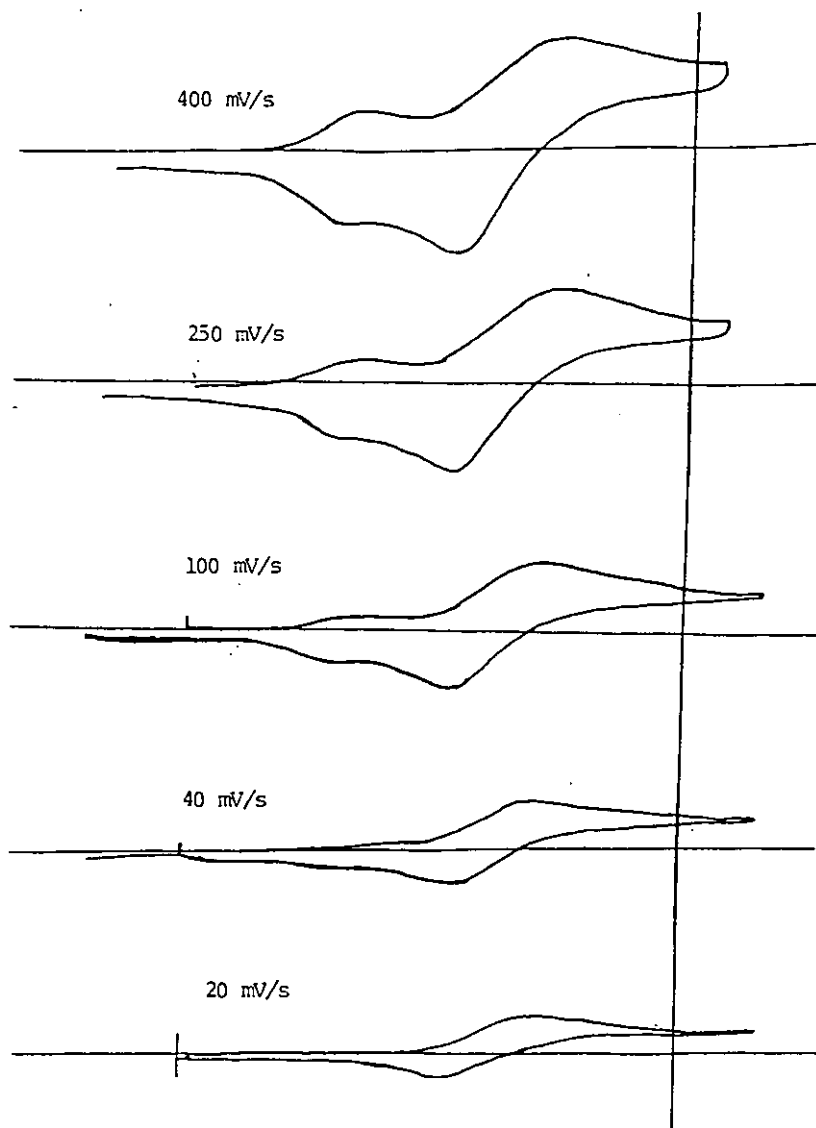


Figura 3.3 Voltamperograma ciclico para la electrooxidación de GSH 0.6 mM en un amortiguador de biftalatos pH 4, se muestra a diferentes velocidades de barrido. Se utilizó como electrodo de trabajo una gota pendiente de mercurio. $E_i = -680\text{mV}$, $E_\lambda = +50\text{mV}$.

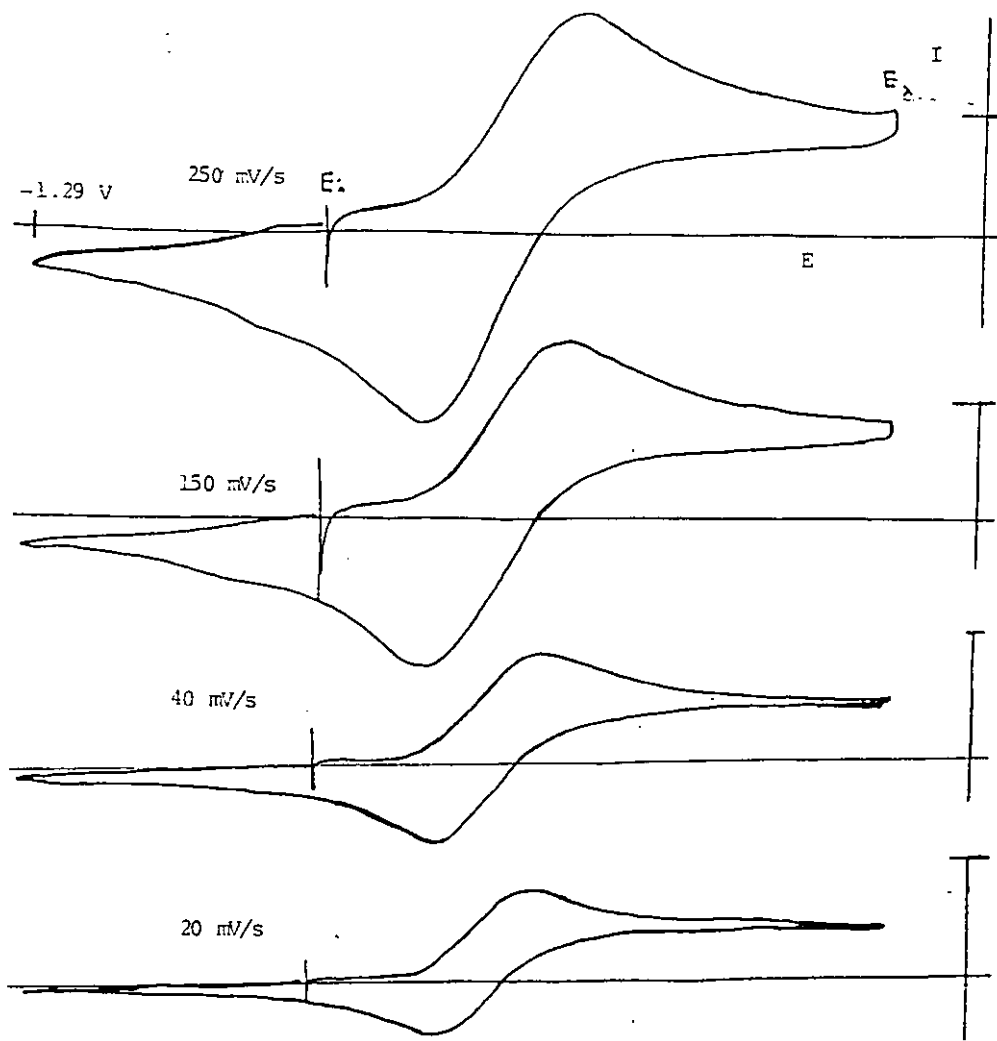


Figura 3.4. Voltamperograma cíclico para la electrooxidación de GSH 0.6 mM en un amortiguador de tris amino metano (Tris) pH 8, se muestra a diferentes velocidades de barrido. Se utilizó como electrodo de trabajo la gota pendiente de mercurio, $E_i = -900\text{mV}$, $E_a = -95\text{mV}$.

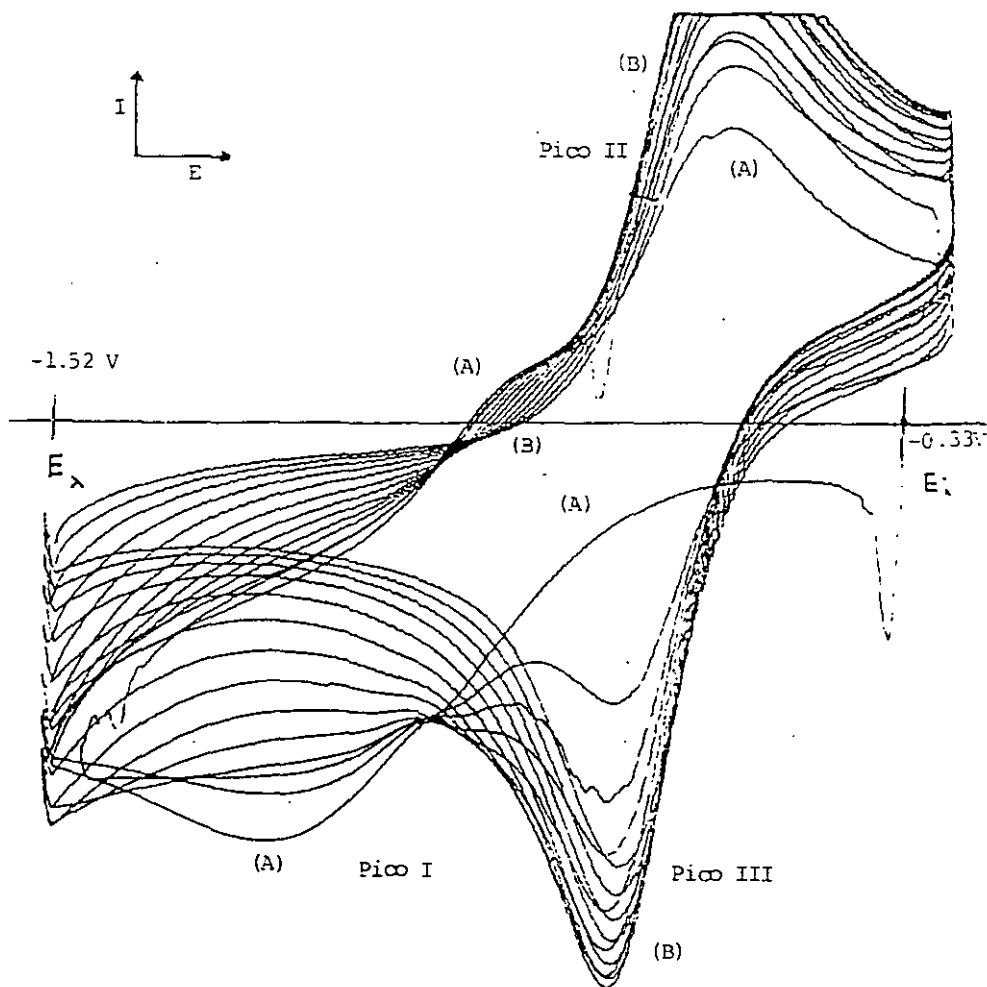


Figura 3.5 Voltamperograma cíclico para la electroreducción de GSSG 0.33 mM generado *in situ* mediante una reacción química con H_2O_2 y con burbujeo de aire en un amortiguador de Tris pH 8, agregando posteriormente una alícuota de enzima peróxido dismutasa para eliminar el exceso de H_2O_2 . Se muestra que la señal de reducción desaparece gradualmente y que el sistema reversible aumenta de tamaño. Se utilizó como electrodo de la gota pendiente de mercurio, velocidad de barrido 500 mV/s, $E_i = -0.33\text{V}$, $E_\lambda = -1.52\text{V}$ a) la onda de reducción; b) después de varios ciclos sucesivos.

Para corroborar los experimentos realizados anteriormente se trabajó con GSSG Aldrich R.A. estudiando su electroreducción en las mismas condiciones que el experimento anterior, obteniéndose un perfil muy similar al anterior, figura 3.5.

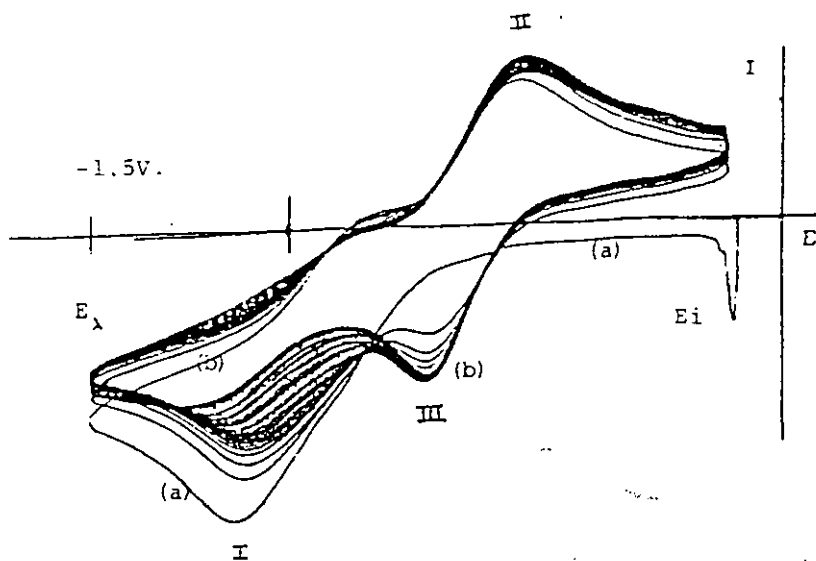


Figura 3.6 Voltamperograma cíclico para la electroreducción de GSSG R.A. 0.82 mM, en un amortiguador de Tris pH 8, se muestra que la señal de reducción desaparece gradualmente y que el sistema reversible aumenta de tamaño. Se utilizó como electrodo de trabajo la gota pendiente de mercurio, $E_i = 95\text{mV}$, $E_\lambda = -1500\text{mV}$. a) la onda de reducción; b) después de varios ciclos sucesivos.

Debido al hecho de que se puede depositar glutatión sobre la superficie del mercurio, puede utilizarse para realizar un electrodo sensible a la concentración de glutatión ya sea oxidado o bien reducido. Se utilizó entonces una amalgama de mercurio sobre oro en lugar de usar la gota pendiente de mercurio, esto se logra al imponer una diferencia de potencial de -0.16 respecto al electrodo $\text{Ag}(0)/\text{AgCl}$ a una disolución de $\text{Hg}(\text{II})$ reduciéndolo a $\text{Hg}(0)$ sobre el electrodo de oro con una velocidad de giro del electrodo de 500 rpm en un medio amortiguado con tris amino metano. Posteriormente con ese electrodo se traza el voltamperograma de GSH 10 mM en el amortiguador Tris donde se corrobora la señal de oxidación de GSH al electrodo. Se deposita GSH al electrodo de una disolución de concentración 0.1M y un potencial impuesto de 100 mV (0.1V) con electrodo girando a 500 rpm durante 20 minutos. Después de ese tiempo se sacó el electrodo de la disolución, se enjuagó con agua destilada y se sumergió en una disolución de Tris libre de glutatión. La figura 3.7 muestra el voltamperograma obtenido donde se observan los picos asociados al GSH adsorbido que corrobora la presencia de la interfase $\text{Au}|\text{Hg}|\text{HgSG}_{\text{ads}}|\text{Amortiguador Tris}$. La curva a muestra el primer ciclo, no hay señal de oxidación y sí se observa la señal de reducción en el cual se forma GSH. La curva b muestra la señal de oxidación de GSH y su respectiva señal de reducción.

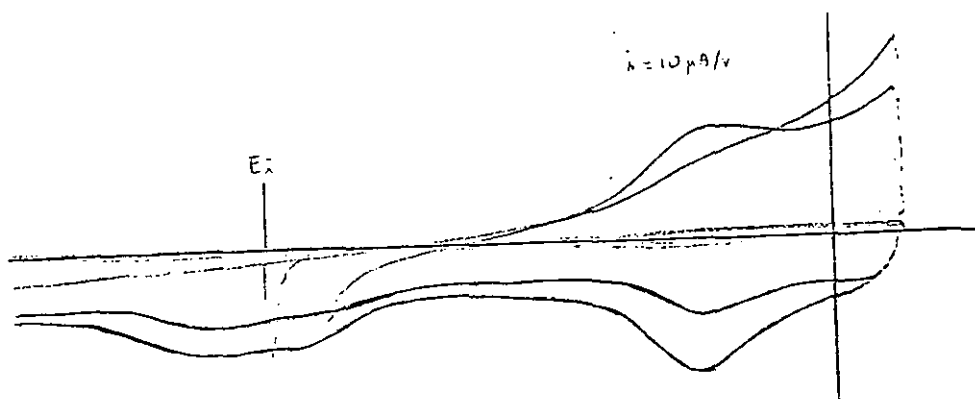


Figura 3.7 Voltamperograma de GSH depositado sobre una capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo giratorio de oro.

Ya obtenida la capa de glutatión sobre la capa de mercurio se procedió a probar su sensibilidad frente a una serie de disoluciones de glutatión a diferentes concentraciones de donde se obtuvo la siguiente gráfica (figura 3.8).

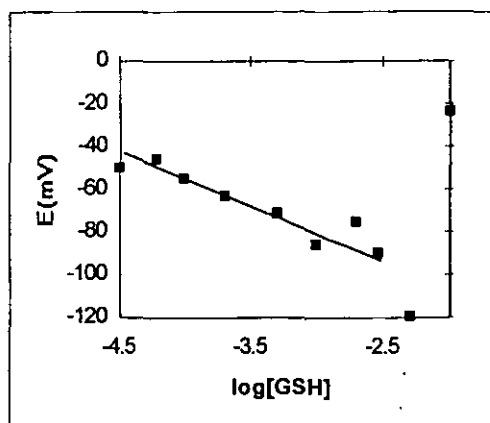


Figura 3.8 Gráfica de concentración de GSH en función del potencial obtenido empleando un electrodo donde se depositó glutatión.

Frente a GSSG la señal obtenida presentó un comportamiento aleatorio.

3.2 Análisis de resultados del estudio de formación de la monocapa de glutatión sobre una superficie de mercurio.

De los resultados de voltamperometría cíclica para la oxidación electroquímica de GSH sobre un electrodo de Hg° amalgamado sobre un electrodo giratorio de oro, se muestra en la figura 3.1b el voltamperograma para la oxidación de éste en un amortiguador de pH 8. Se observa un comportamiento reversible aún a una velocidad de barrido muy baja, 10 mV/s, lo que evidencia la ausencia de reacciones químicas acopladas. Posteriormente al realizar la oxidación química para formar el compuesto oxidado (GSSG) se obtiene el voltamperograma 3.1c, en el cual no se observa la señal que correspondería a la reducción del voltamperograma 3.1b. Se agregaron posteriormente dos alícuotas de GSH para obtener un perfil como el de la figura 3.1b, se obtuvo el voltamperograma 3.2c que muestra la oxidación electroquímica con un desplazamiento del potencial de pico a valores más anódicos y no se obtuvo la reacción reversible, aunque en un valor de potencial de -900 mV aparece una señal de reducción muy tenue. Por ello fué necesario realizar los experimentos cambiando el electrodo a uno de gota suspendida de mercurio para evitar una posible participación de la amalgama oro-mercurio y cambiar a un medio diferente. La figura 3.3 muestra los voltamperogramas para la oxidación electroquímica de GSH en un medio a pH 4, se observa una señal que antecede a la reacción electroquímica y que puede ser debida a una adsorción por parte del reactivo al electrodo de trabajo ⁽⁴²⁾. La figura 3.4 muestra el voltamperograma para la oxidación de GSH en condiciones de amortiguamiento a pH 8, el cual presenta un comportamiento de tipo reversible. Se

graficaron los valores de corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, y se observó un cambio en la pendiente que puede evocar una reacción química acoplada o bien puede ser una contribución capacitiva debido a velocidades de barrido altas, fig. 3.9.

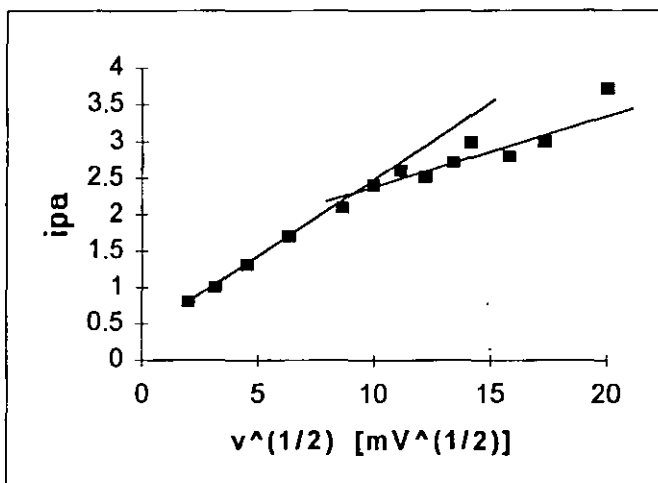


Figura 3.9 . Gráfica $i_p = f(v^{1/2})$ para la reacción de oxidación electroquímica de GSH.

En la gráfica 3.10, $i_{pc}/i_p = f(v)$, se observan valores de i_{pc}/i_p mayores a la unidad, lo cual de acuerdo a la figura 1.10 corresponde a un perfil que involucra una reacción química acoplada anterior a la reacción electroquímica. El perfil correspondería a una reacción química en fase homogénea y no de adsorción, pero a partir de trabajos publicados se demuestra que los grupos -SH llevan a cabo reacciones de adsorción en forma espontánea, el perfil de la gráfica puede de alguna manera estar de acuerdo un

fenómeno de adsorción al electrodo, que ocasiona que la corriente de pico catódico aumente.

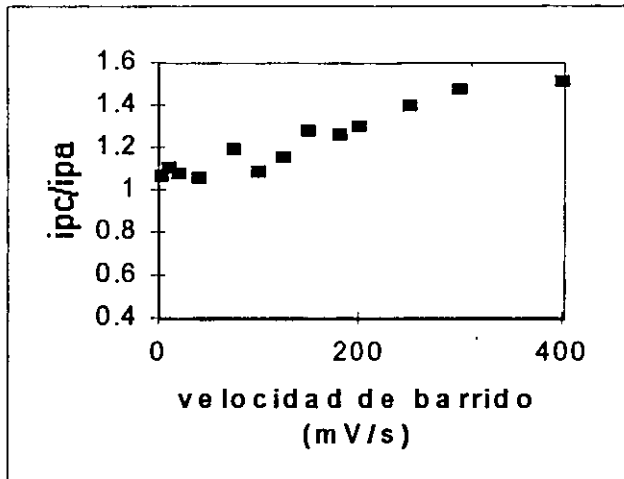


Figura 3.10 . Se muestra la variación del cociente i_{pc}/i_{pa} con la velocidad de barrido para la oxidación electroquímica de GSH., a pH 8

La función $i_{pa}/v^{0.5} = f(v)$ para un sistema reversible es un término constante, y se observa para la oxidación de GSH que hay una variación apreciable lo que corrobora una vez más una reacción química acoplada a la reacción electroquímica.

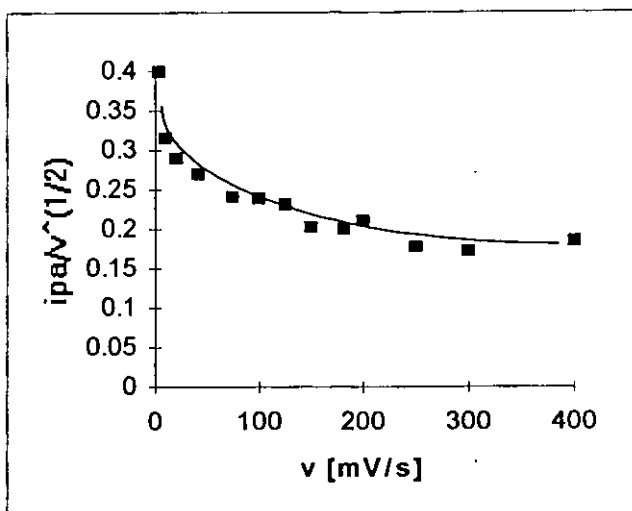


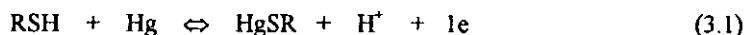
Figura 3.11 . Se muestra la variación del cociente $ip_c/v^{1/2}$ con la velocidad de barrido para la oxidación electroquímica de GSH., a pH 8

El voltamperograma obtenido para la electroreducción de GSSG, figura 3.5, sobre un electrodo de gota pendiente de mercurio (obtenido químicamente *in situ*, fig. 3.5) muestra una señal de reducción de GSSG, $E_{pc} = -1.19V$, al invertir el barrido de potencial no se observa una señal reversible, lo cual evoca a una reacción química acoplada, y se observa una señal que aparece a valores de potenciales más anódicos, $E_{pa}' = -0.57 V$ al realizar el segundo ciclo se observa una señal catódica de reducción (pico III) en $E_{pc}' = -0.82 V$. asociada al pico II. Al realizar varios ciclos sucesivos se observa que la primera señal de reducción de GSSG disminuye, mientras que la señal de oxidación y de reducción del sistema reversible aumenta sucesivamente, lo cual es característico de la formación de capas adsorbidas sobre electrodos sólidos.

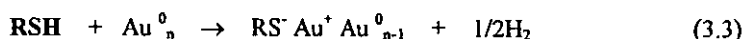
La figura 3.6 muestra el voltamperograma obtenido a partir de GSSG reactivo analítico, donde se muestra el mismo perfil que se obtuvo con GSSG generado por vía química.

De los resultados anteriores y los antecedentes de éste tipo de sistemas se puede proponer un mecanismo de reacción de oxidación electroquímica:

A partir de experimentos con cistina utilizando la polarografía clásica, Kolthoff⁽³⁹⁾ reportó la formación de un complejo cisteína (RSH) con mercurio, para el cual propone un estado de oxidación de (+1) para Hg.



El mecanismo de adsorción de alcanosulfuros, RSH, de cadena larga así como de cisteína sobre una superficie de oro⁽¹²⁾ y de mercurio⁽⁴⁰⁾ reportados son los siguientes:

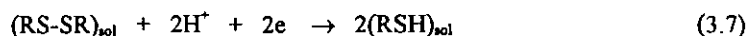


En el trabajo en que se usó mercurio se sumergió una gota pendiente (de Hg) en una disolución con disulfuro (RSSR). Se agitó la disolución de tal manera que la reacción 3.4 se llevó a cabo. Se realizó la electrorreducción, observando una onda debida a la reducción del complejo tiol-mercurio y la ausencia de una señal de oxidación debida a la desorción de las especies reducidas, reacción 3.5.

Se reportó un mecanismo de adsorción de cisteína sobre mercurio ⁽⁴¹⁾ en el cual se presenta la oxidación de mercurio para formar el cisteinato de mercurio adsorbido al electrodo. En este caso el proceso redox es reversible.

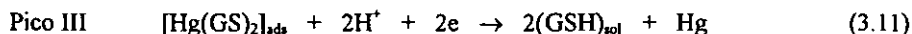
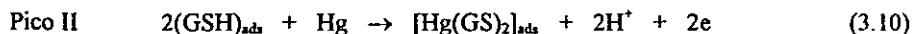
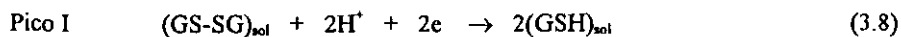


la reducción de RSSR puede ocurrir con el dímero adsorbido o en disolución pero en forma estable, no involucrando como en el caso anterior la formación del complejo a partir de la ruptura del enlace S-S.



Este mecanismo concuerda en general con los resultados obtenidos en las figuras 3.5 y 3.6 , en el cual el pico I corresponde a la reacción 3.7, y el compuesto RSH provoca la oxidación de mercurio para formar el complejo. Al reducir el complejo se obtendría RSH nuevamente , pero ya no se formaría RSSR por lo que esa es la causa de la disminución de la intensidad de corriente del pico I. Al aumentar la cantidad de RSH cerca del electrodo provoca un aumento sucesivo en la intensidad de corriente para el sistema de la reacción 3.6. Probablemente en este caso, el GSH también se adsorbe al electrodo debido al crecimiento sucesivo del pico II.

Las reacciones para cada señal se muestran a continuación:



Posteriormente se depositó GSH sobre una capa de Hg sobre Au, y se presenta el voltamperograma de GSH adsorbido. Este electrodo se utilizó posteriormente para diseñar un sensor selectivo ya sea a GSH o a GSSG.

Al sumergir el electrodo GSH/Hg/Au o bien $[(\text{GS})_2\text{Hg}^0/\text{Hg}/\text{Au}]$ en diferentes disoluciones de GSH y de GSSG en diferentes concentraciones, dentro del intervalo de 10 mM. a 3 mM.. Se registró la diferencia de potencial y se obtuvo una tendencia lineal para GSH, $E = \log[\text{GSH}]$, figura 3.8, esta tendencia lineal corresponde a la ecuación de Nickolski para este sensor. En el caso de GSSG, este no presentó un comportamiento lineal, sino aleatorio.

Aunque el objetivo de la tesis no es la construcción de un electrodo selectivo a GSH, da las bases para su posible diseño.

3.3 Estudio de la electroreducción de nitroderivados en acetonitrilo.

3.3.1 Sistemas control.

De manera similar, mediante la voltamperometría cíclica se obtuvieron las gráficas i/E para el estudio de electroreducción de nitroderivados en acetonitrilo. Para ello se estudia un sistema control para ver su comportamiento electroquímico en éste disolvente. En la figura 3.12 se observan los voltamperogramas para la oxidación de Ferroceno, el cual es un sistema ampliamente conocido como referencia en electroquímica, ya que es un sistema que intercambia un electrón, y no tiene reacciones químicas acopladas a menos que las condiciones del medio sean muy drásticas.

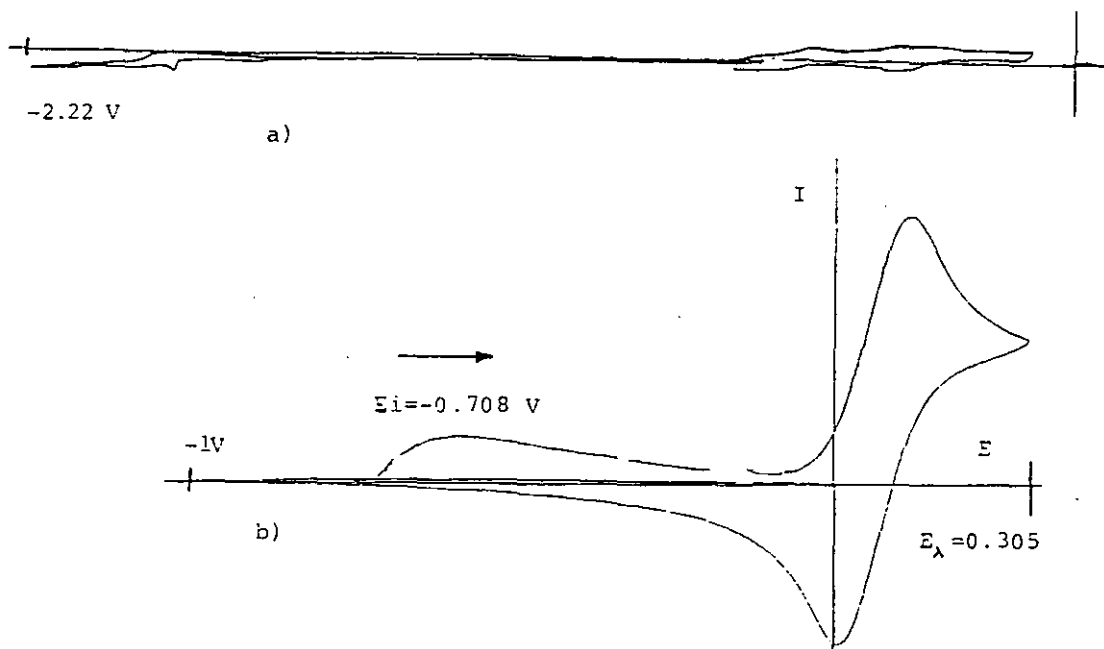


Figura 3.12 a) Se muestra el dominio de electroactividad (5 mL de disolución de perclorato de tetrabutil amonio (TPAP) 0.1F en acetonitrilo.) con burbujeo de nitrógeno a la disolución durante 5 min. para desplazar al oxígeno por densidad. b) Ferroceno 1 mM. Se utilizó como electrodo de trabajo la gota pendiente de mercurio; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0 , $E_i = -0.708\text{V}$, $E_{\lambda} = 0.305\text{V}$.

Otro sistema que se utilizó como sistema control fue la benzoquinona, la cual también es conocida, éste sistema intercambia dos electrones, y el mecanismo de electroreducción depende del nivel de acidez del medio (pH), es por ello que es un sistema interesante para posteriormente realizar el estudio de un sistema más complejo: el grupo nitro.

La figura 3.13 presenta el voltamperograma cíclico de electroreducción de la benzoquinona en diferentes condiciones de acidez, utilizando amortiguadores ácido-base en acetonitrilo. Este tipo de amortiguadores ya han sido empleados anteriormente para imponer el pH en acetonitrilo, se han realizado trabajos en donde se utilizan amortiguadores ácido base en acetonitrilo para dirigir mecanismos de electroreducción^(18,19)

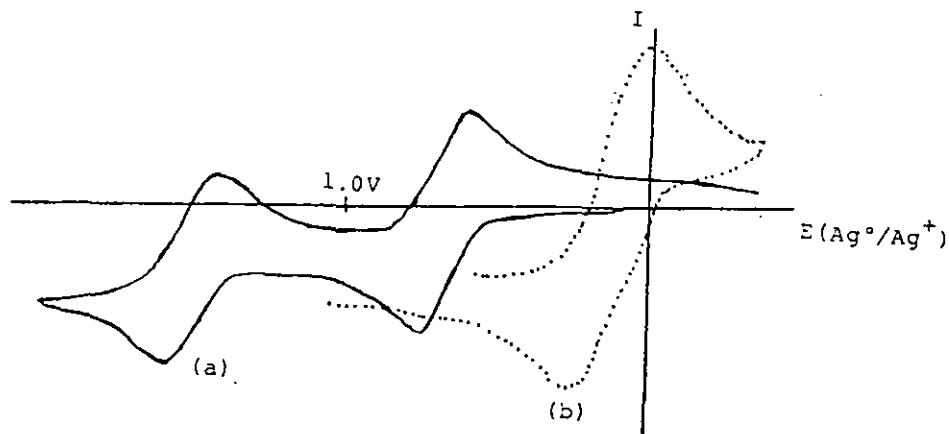


Figura 3.13 Voltamperograma cíclico que muestra la electroreducción de la 1,4-benzoquinona 1mM en dos medios de reacción a) pH 20 y b) pH 16 NaBz/H₂O 20 mM. Se utilizó como electrodo de trabajo la gota pendiente de mercurio; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO₃ 0.01M/Ag⁰. NaBz es el benzoato de sodio

Una de las técnicas que pueden aportar más información acerca del mecanismo de electroreducción de las moléculas que nos interesan es la cronoamperometría, lo cual se realiza para Ferroceno y para benzoquinona en condiciones de amortiguamiento deferentes. Los resultados de cronoamperometría aportan información de intensidad de corriente respecto al tiempo como se muestra en la siguiente figura, en donde lo que se hizo fue imponer una diferencia de potencial a una disolución con ferroceno durante un determinado tiempo y la respuesta obtenida se muestra en la figura 3.14 .

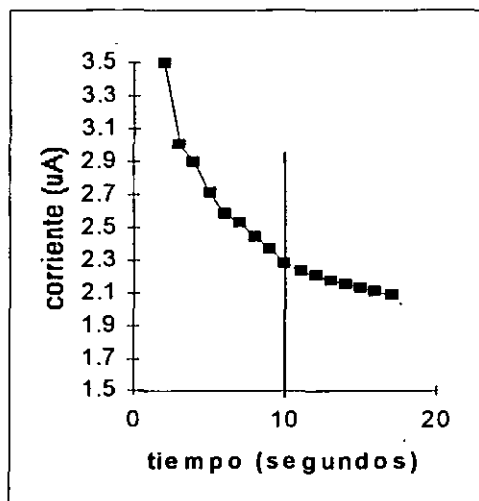


Figura 3.14 Curva de cronoamperometría obtenida para Ferroceno 1mF disuelto en TBAP 0.1F en acetonitrilo imponiendo una diferencia de potencial de 60 mV. Se utilizó como electrodo de trabajo una capa de mercurio amalgamado sobre oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0 .

Para el experimento se impuso una diferencia de potencial para una serie de valores desde -200 a +240 mV, y se tomaron los valores de intensidad de corriente a un tiempo determinado como se muestra en la figura anterior, en este caso 10 segundos, dando como resultado la siguiente gráfica, fig. 3.15.

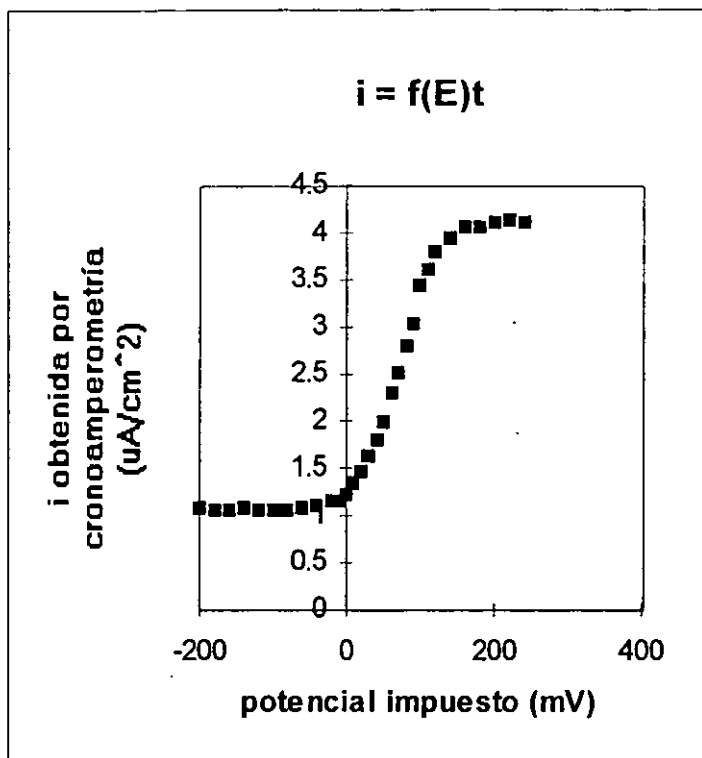


Figura 3.15. Gráfica $i = f(E)t$ obtenida a partir de curvas cronoamperométricas para ferroceno 1mF en TBAP 0.1F en acetonitrilo.

A partir de éstos experimentos, se decidió hacer lo mismo para 1,4-benzoquinona en dos medios de reacción diferentes, uno amortiguado a pH 20 en acetonitrilo y el otro a pH 18. Las gráficas obtenidas se muestran en la figura 3.16.

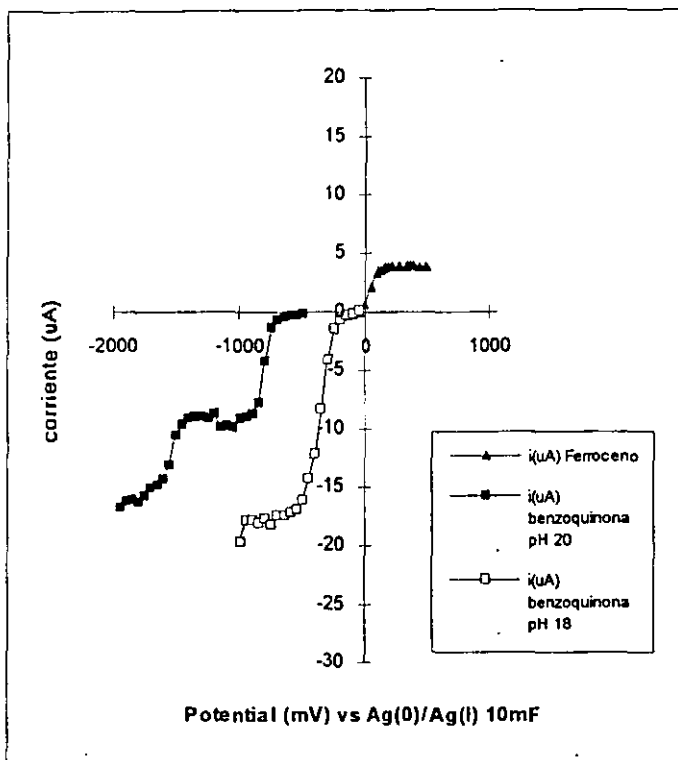


Figura 3.16. Gráfica $I = f(E)$ generada a partir de las curvas cronoamperométricas para una serie de valores de potencial impuestos. Las curvas son para benzoquinona 2mM y para ferroceno 1 mM en TBAP 0.1F en AN. Se agrega benzoato de sodio (NaBz) para imponer un pH de 20 y el para HBz/NaBz para imponer un pH de 18.

Los experimentos anteriores con ferroceno y benzoquinona demuestran que el medio de reacción no presenta contaminantes como (H_2O), por lo que se procedió a efectuar el estudio de los nitrocompuestos.

Como control adicional antes de cada jornada experimental se traza el voltamperograma cíclico de 1,4-benzoquinona para probar el medio de reacción, ya que es

sensible a cualquier traza de agua que pueda estar presente en el medio de reacción y que pueda interferir en la reacción que se estudia, fig. 3.17.

3.3.2 Estudio de nitrocompuestos a pH 20.

El primer nitrocompuesto estudiado fué el nitrobenceno, en la figura 3.18a se presenta el voltamperograma obtenido para la electrorreducción de éste en un amortiguador heterogéneo de benzoato de sodio en acetonitrilo donde posteriormente se agregó una alícuota de ácido benzoico 0.1F disuelto en acetonitrilo para evidenciar el cambio en el mecanismo de reacción debido a un donador de protones. En la figura 3.18 se muestran los perfiles obtenidos en condiciones de amortiguamiento de pH 20 y pH 18.

Posteriormente se realizaron estos experimentos con los nitroderivados: o-nitrofenol (fig. 3.19) y m-nitrofenol (fig. 3.20), los cuales ya habían sido estudiados anteriormente ^(18,19,37). Se obtuvieron voltamperogramas con un comportamiento reversible para la electrorreducción de o-nitrofenol y p-nitrofenol a pH 20, sin embargo el derivado en posición *meta* a pH 20 mostró un voltamperograma de comportamiento irreversible, por lo que se sugiere que el derivado *meta* intercambia 2 electrones al reducirse a pH 20.

A partir de los resultados de estos experimentos que se muestran en la figura 3.20 se puede evidenciar que a pH 20 sí es posible estabilizar el radical anión, aunque se observa una señal que antecede a la señal de la reducción, la cual puede ser debida a la presencia de la especie protonada⁽³⁷⁾. El protón del grupo fenol interviene en la reacción química acoplada puesto que a ese valor de pH puede existir una cantidad apreciable de

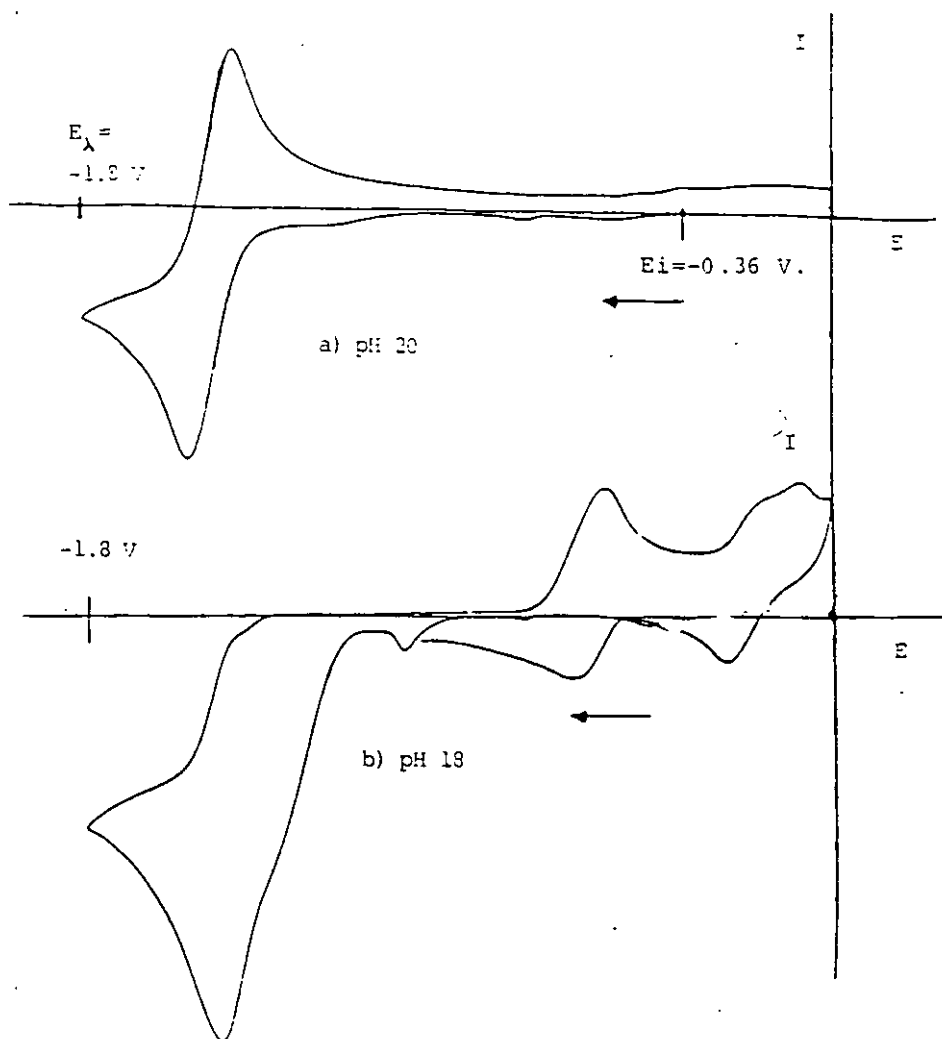


Figura 3.18. a) Se muestra el voltamperograma ciclico para la electroreducción de nitrobenceno 1mM a pH 20 velocidad de barrido 500mV/s ; b) pH 18 Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 , 0.01M/ Ag^0 , $E_i = -0.36\text{V}$, $E_{\lambda} = -1.8\text{V}$.

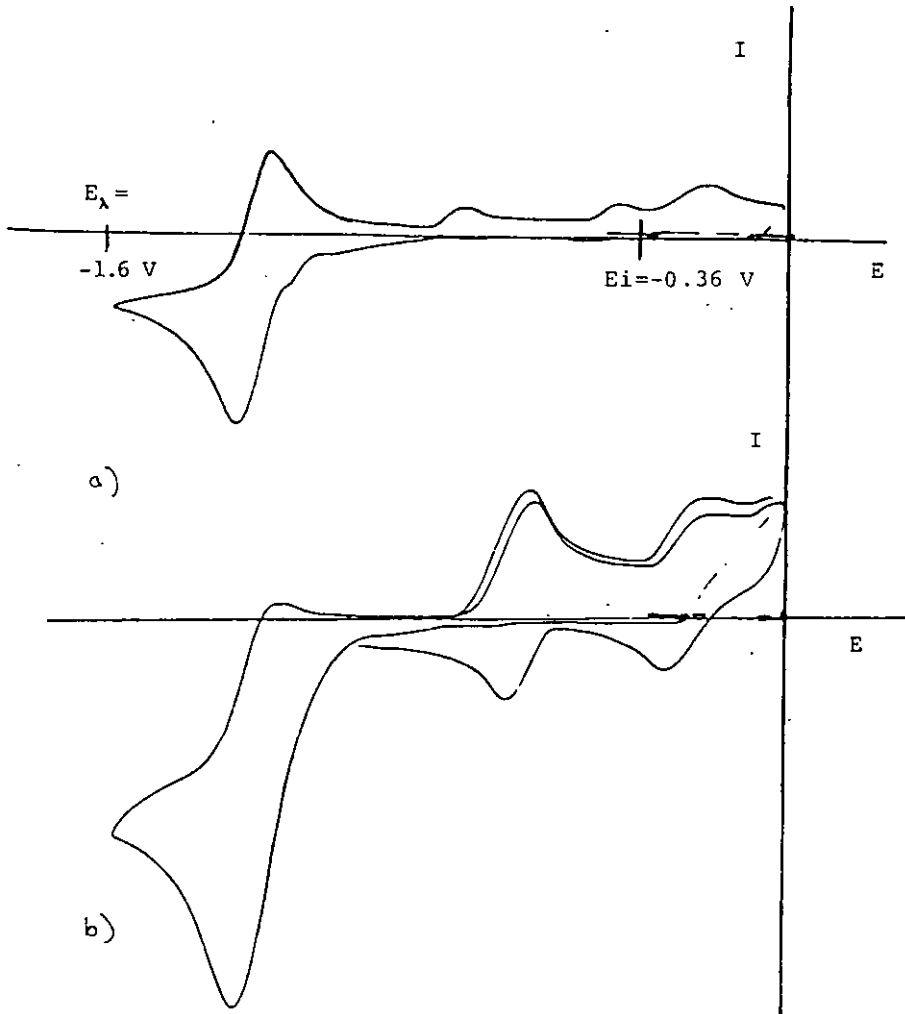


Figura 3.19. a) Se muestra el voltamperograma cíclico para la electroreducción de o-nitrofenol 1mM a pH 20 velocidad de barrido 500mV/s ; b) pH 18 Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0 . $E_i = -0.36\text{V}$, $E_{\lambda} = -1.6\text{V}$.

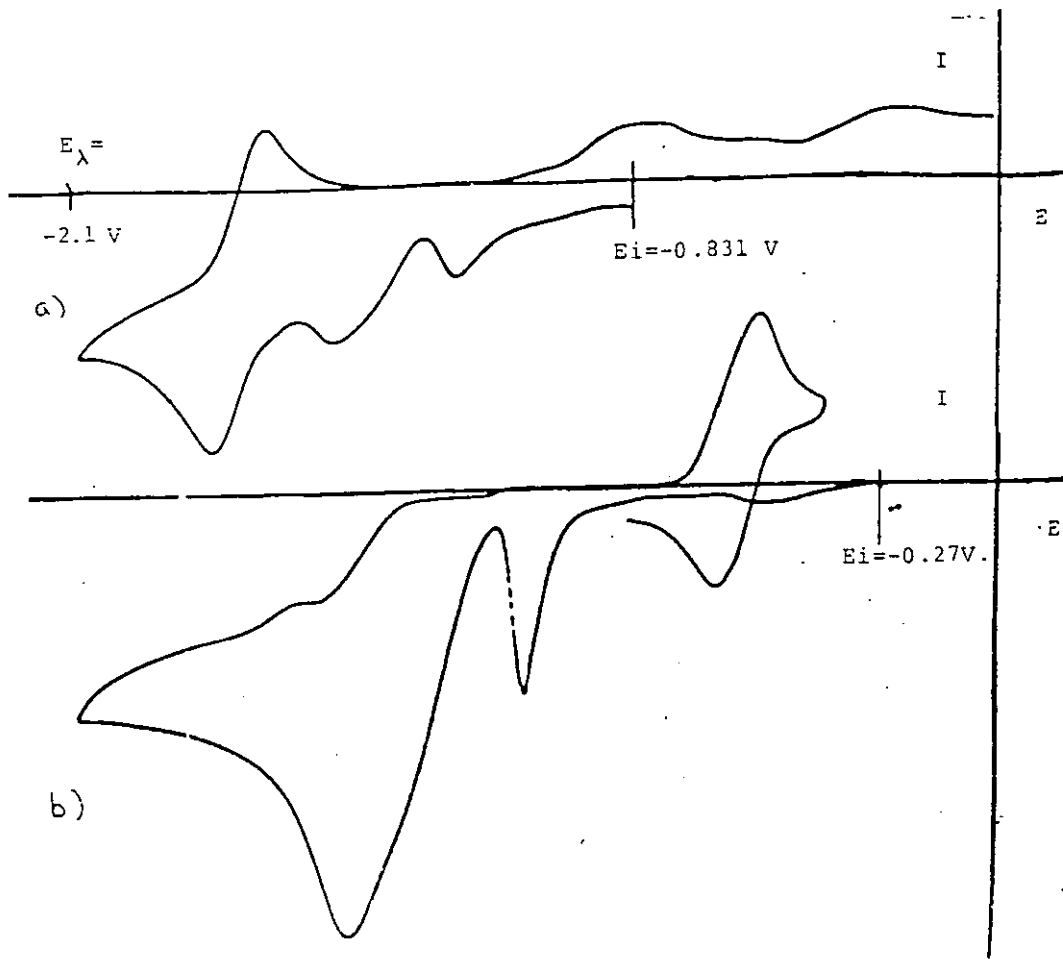


Figura.3.20 a) Se muestra el voltamperograma cíclico para la electroreducción de m-nitrofenol 1 mM a $\text{pH } 20$ velocidad de barrido 500 mV/s ; b) $\text{pH } 18$ Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema $\text{AgNO}_3 \text{ } 0.01 \text{ M/Ag}^0$. $E_{\lambda} = -2.1 \text{ V}$

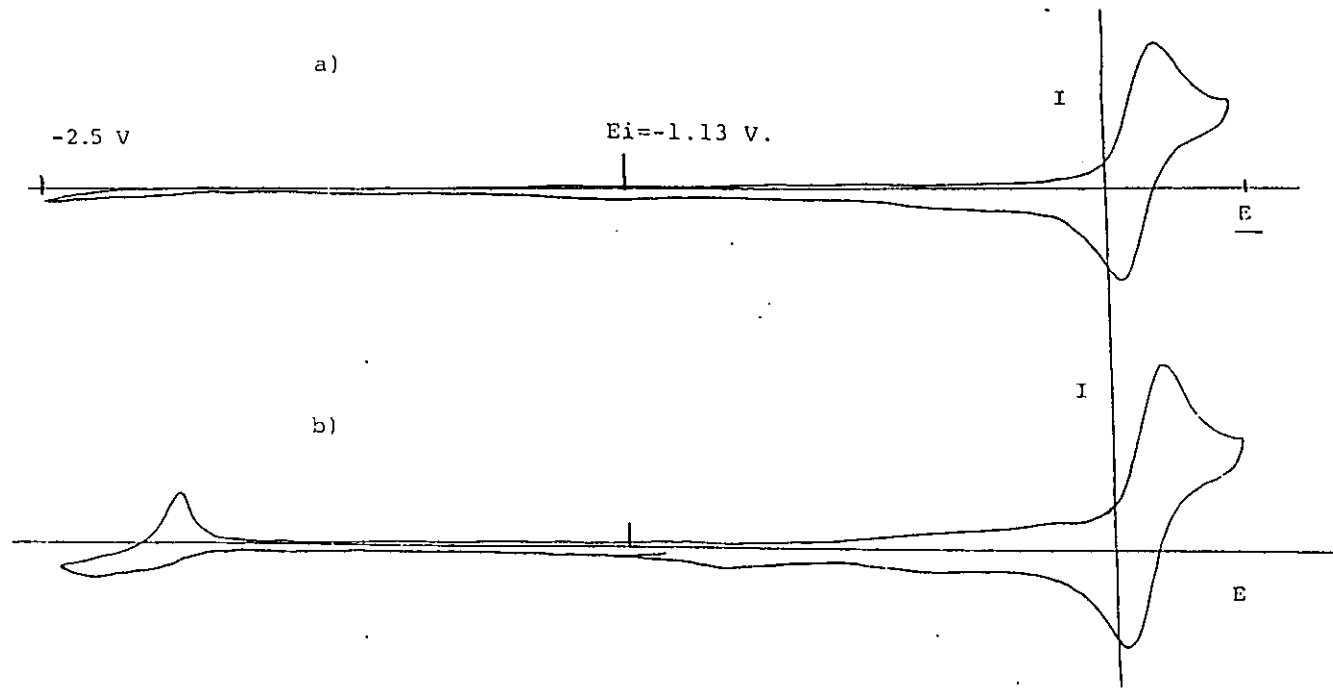


Figura 3.21 . Voltamperogramas cíclicos para ferroceno 1 mM. a) pH libre sin amortiguador: TBAP 0.1F en AN. b) con 12.3 mg de NaH, pH 26. Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0 , $E_i = -1.13\text{V}$, $E_\lambda = 0.31\text{V}$

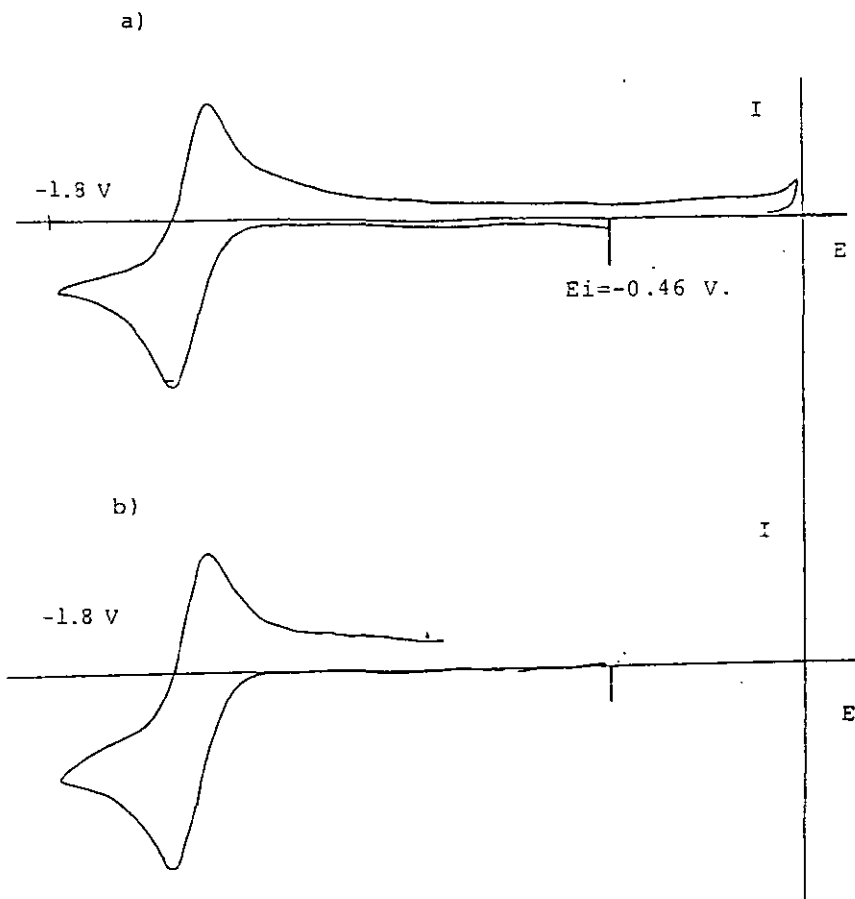


Figura 3.22. Se muestra el voltamperograma ciclico para nitrobenceno 1mM a) pH 20 y b) pH 26 Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0 , $E_i = -0.46\text{V}$, $E_\lambda = -1.8\text{V}$.

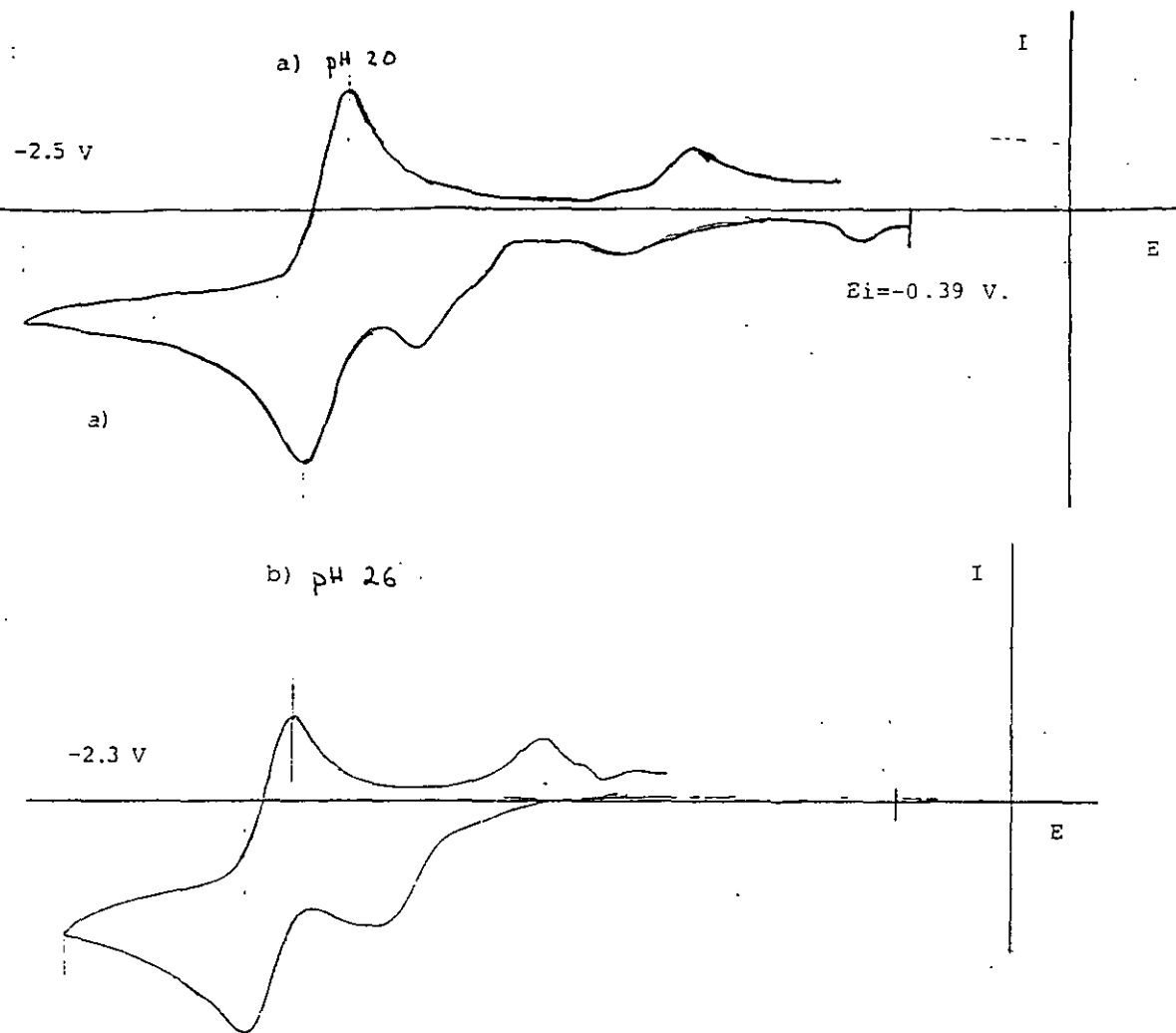


Figura 3.23. Se muestra el voltamperograma cíclico para *m*-nitrofenol 1mM a pH 20 y a pH 26. Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0 , $E_i = -0.39\text{V}$, $E_x = -2.5\text{V}$.

Para descartar la participación del electrodo de oro en la reacción electroquímica, se realizó la electroreducción con un electrodo de gota pendiente de mercurio donde el perfil obtenido también es similar (fig. 3.24b).

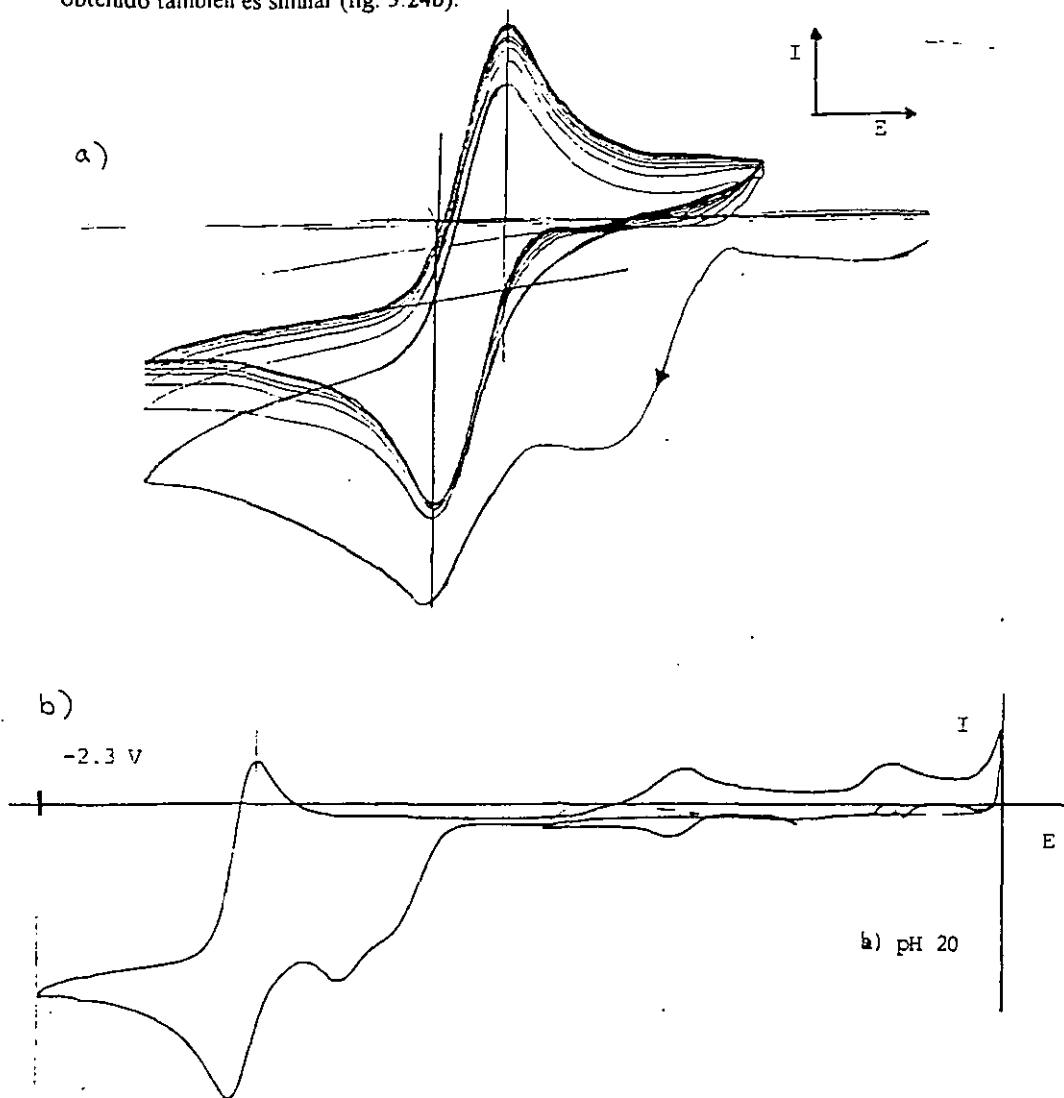


Figura 3.24. Voltamperograma cíclico para la electroreducción de *m*-nitrofenol 1mM a pH 26 a) con varios ciclos sucesivos; b) utilizando un electrodo de gota pendiente de mercurio.

3.3.3 Estudio de nitroderivados con hidruro de sodio, pH 26.

Posteriormente, se realizaron estos experimentos en condiciones aún más alcalinas, en donde se utilizó hidruro de sodio (60%). Al agregar el reactivo al acetonitrilo se observó el desprendimiento de un gas (hidrógeno) el cual se obtiene al reaccionar el hidruro con un protón ácido del acetonitrilo, se burbujeó Nitrógeno a la disolución hasta que ya no se observó desprendimiento de gas. Se utilizó ferroceno como control del medio de reacción, en la figura 3.21 se muestran los voltamperogramas cíclicos para la oxidación electroquímica de ferroceno en diferentes condiciones, a pH libre (sin utilizar amortiguadores) y en presencia de NaH (pH 26), de donde se puede observar que el dominio de electroactividad a pH 26 presenta un buen comportamiento. Se realizaron los mismos experimentos para la electrorreducción de nitrobenceno en las condiciones de reacción descritas anteriormente: a pH 20 y a pH 26, los voltamperogramas obtenidos se muestran en la figura 3.22.

Ya que se conoció el comportamiento en este medio de reacción se realizaron los experimentos con m-nitrofenol, a pH 20 y a pH 26 . En la figura 3.23 se muestran los voltamperogramas obtenidos. Se observa un comportamiento similar en estas condiciones de reacción, aparece una señal que antecede la señal de reducción de m-nitrofenol, figura 3.23a y 3.23b, la cual desaparece cuando se realizan ciclos sucesivos como se muestra en la figura 3.24a. El valor de i_{pa}/i_{pc} en este caso es alrededor de 1.

Al cambiar la trampa de zeolita por otra secada en la estufa durante 24 horas a una temperatura de 80°C, se pudo obtener un voltamperograma como se muestra en la figura 3.25, directamente a pH 20.

Finalmente se realizó el experimento para derivado p-nitrofenol, en condiciones de amortiguamiento de pH 20 y pH 26, figura 3.26.

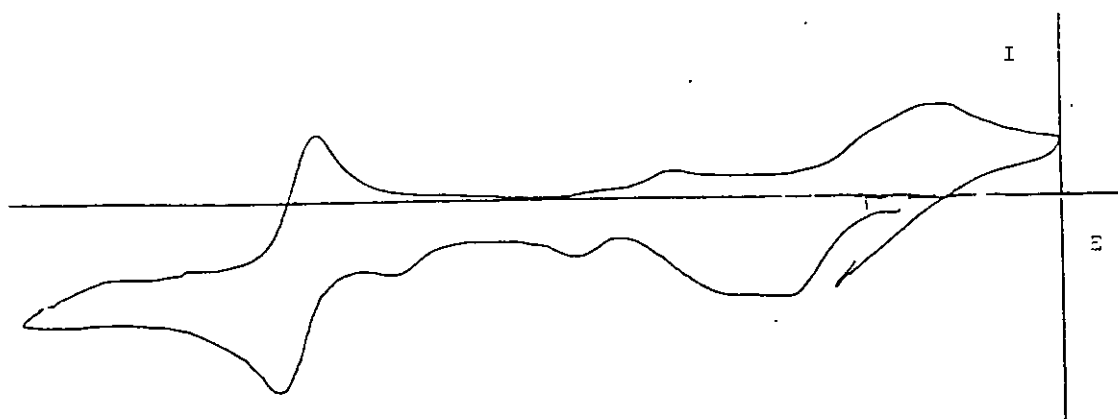


Figura 3.25 . Cambiando la trampa de zeolita. Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0

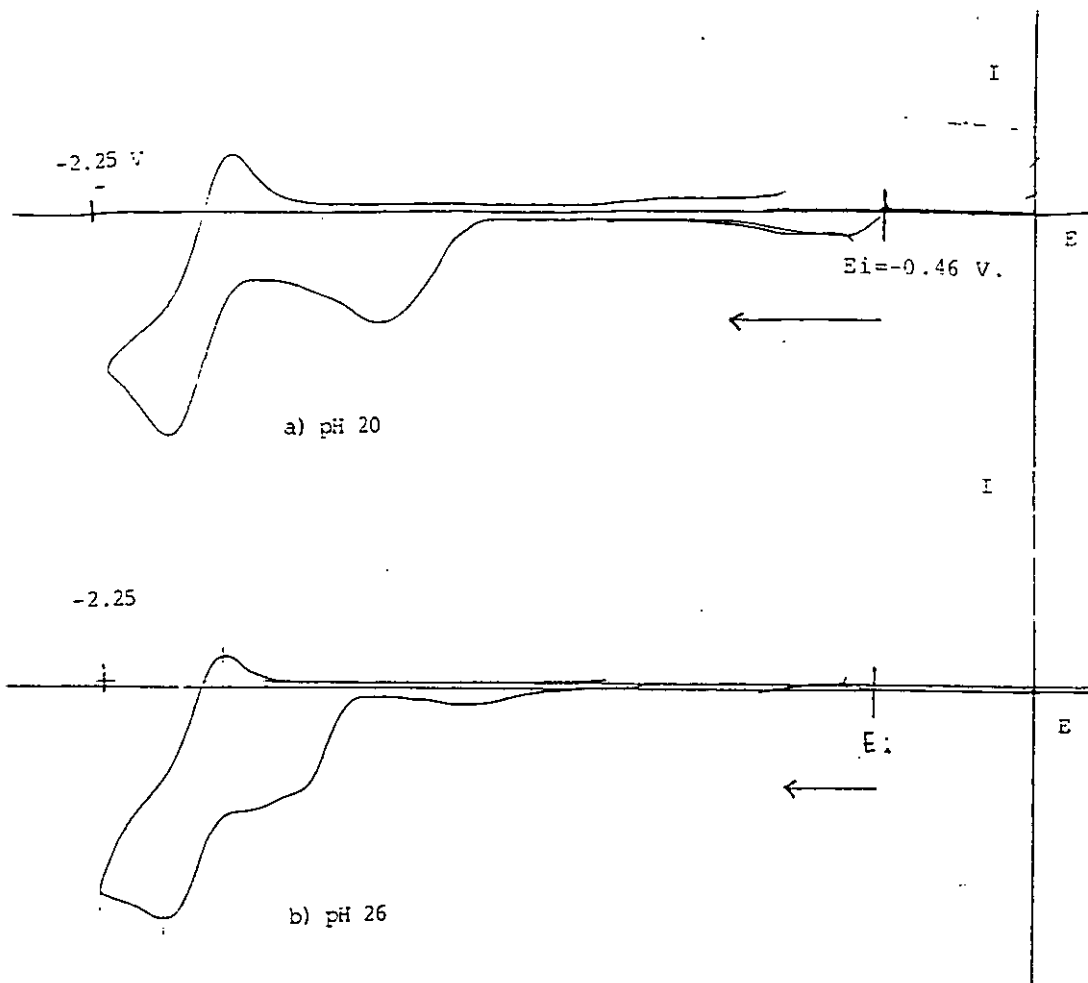


Figura 3.26. Se muestra el voltamperograma cíclico para p-nitrofenol 1mM. a) pH 20 y b) pH 26 Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0

3.3.4 Estudio de la familias de nitroanilinas

Ya que se han tenido resultados en el control del mecanismo de electroreducción de la familia de nitrofenoles se procedió a extenderlo a la familia de las nitroanilinas. Se muestran los voltamperogramas obtenidos para o-nitroanilina, m-nitroanilina y p-nitroanilina a pH 20 (figura 3.27, figura 3.28 y figura 3.29). Se observa que a pH 20 se puede estabilizar el radical anión, puesto que en todos los casos aparece una señal reversible.

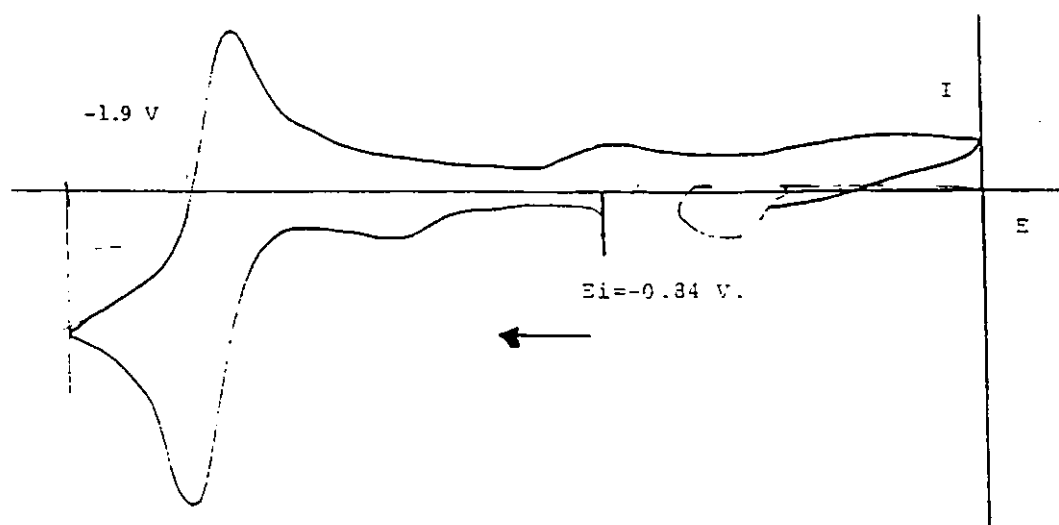


Figura 3.27. Voltamperograma cíclico para o-nitroanilina 1mM. a pH 20. TBAP 0.1M en AN con un amortiguador heterogéneo de benzoato de sodio anhidro. velocidad de barrido 500 mV/s. Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^+ . $E_i = -0.84\text{V}$. $E_\lambda = -1.9\text{V}$.

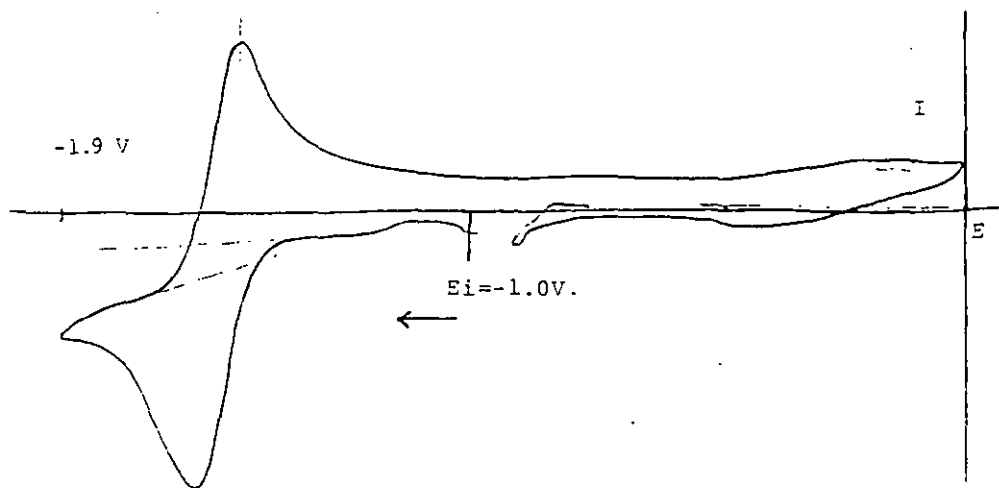


Figura 3.28. Voltamperograma cíclico para m-nitroanilina 1mM a pH 20. TBAP 0.1M en AN con un amortiguador heterogéneo de benzoato de sodio anhidro. velocidad de barrido 500 mV/s. Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0 . $E_i = -1\text{V}$, $E_A = -1.9\text{V}$.

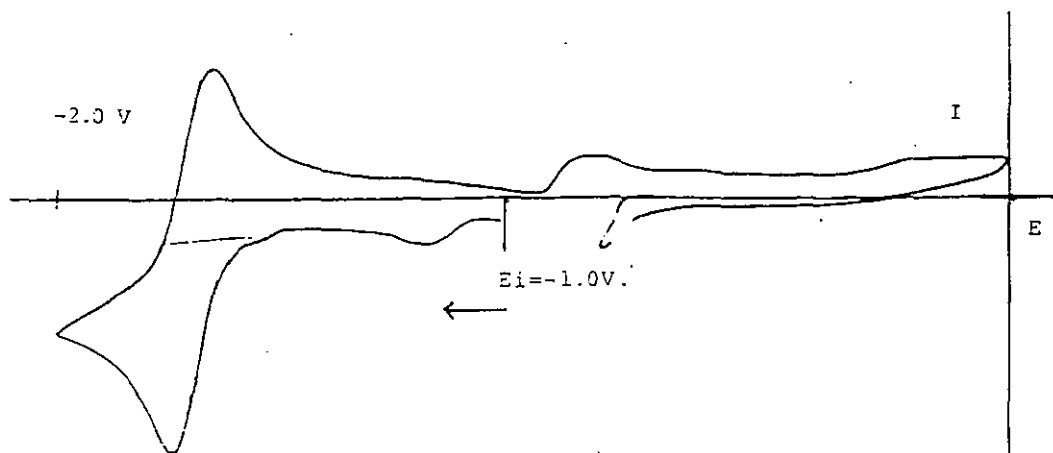


Figura 3.29. Voltamperograma cíclico para p-nitroanilina 1mM a pH 20. TBAP 0.1M en AN con un amortiguador heterogéneo de benzoato de sodio anhidro. velocidad de barrido 500 mV/s. Como electrodo de trabajo se utilizó capa de mercurio amalgamada sobre un electrodo de oro; como electrodo auxiliar una barra de oro y como electrodo de referencia una membrana porosa con el sistema AgNO_3 0.01M/ Ag^0 . $E_i = -1\text{V}$, $E_A = -2\text{V}$.

3.4 Análisis de resultados del estudio de la electroreducción de nitrocompuestos.

La figura 3.12 muestra el voltamperograma cíclico para el dominio de electroactividad en el medio de reacción sin el analito, así como el voltamperograma cíclico para la oxidación de Ferroceno (el cual es un sistema reversible que se utiliza frecuentemente en disolventes no acuosos y que en este caso nos sirve de sistema control en acetonitrilo) a diferentes velocidades de barrido.

La figura 3.30 se presenta la función $i_{pa} = f(v^{1/2})$, la cual tiene un comportamiento lineal, que muestra que la reacción está controlada por difusión. Aunque a velocidades de barrido muy altas (1 V/s) no hay un adecuado registro de la señal por lo que se presenta una deformación del voltamperograma que hace más difícil su medición.

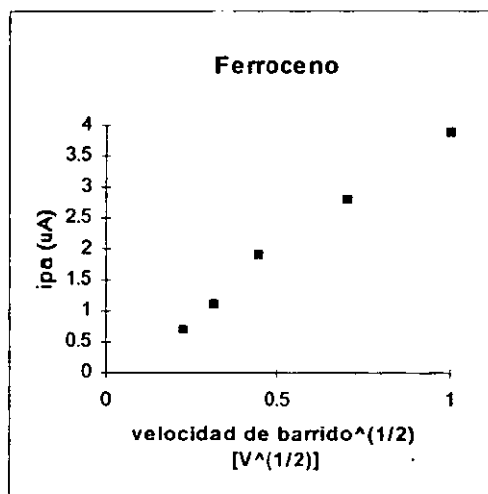


Figura 3.30 . Gráfica $i_{pa} = f(v^{1/2})$ para la oxidación de ferroceno 1 mM en acetonitrilo.

La función $i_{pc}/i_{pa} = f(v)$, fig. 3.31, muestra que a cualquier velocidad de barrido el cociente tiende al valor de 1, por lo que se puede decir que no hay reacciones químicas acopladas que intervengan en la reacción electroquímica.

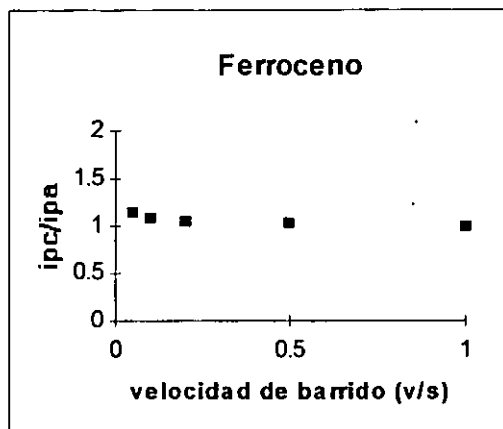


Figura 3.31 . Gráfica $i_{pc}/i_{pa} = f(v)$ para la oxidación de ferroceno 1 mM en acetonitrilo.

Posteriormente se realizó el gráfico de la función $i_{pa}/v^{1/2} = f(v)$, donde se muestra una tendencia a un valor constante, una vez más se corrobora que no hay reacción química acoplada.

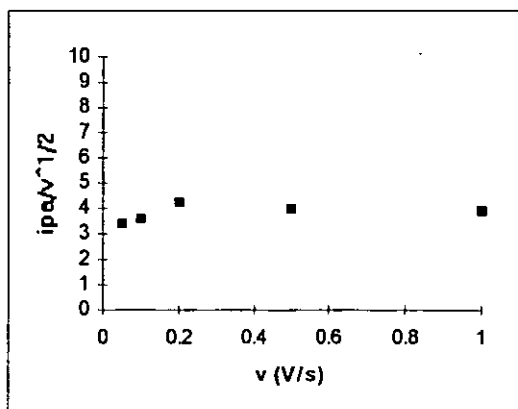


Figura 3.32 . Gráfica $i_{pc}/i_{pa} = f(v)$ para la oxidación de ferroceno 1 mM en acetonitrilo.

La figura 3.13 muestra el voltamperograma cíclico obtenido para la reducción electroquímica de 1,4-benzoquinona en acetonitrilo. Los experimentos se realizaron en diferentes condiciones de amortiguamiento midiendo el pH de la disolución con electrodos calibrados adecuadamente según la literatura ⁽³⁸⁾.

La figura 3.14 muestra la gráfica cronoamperométrica $i-t$, para la oxidación electroquímica de ferroceno de la cual se generó la gráfica $i-E$ de la figura 3.15 que muestra una onda de oxidación similar a las obtenidas por polarografía.

Con esta técnica se obtuvieron resultados favorables para el estudio de benzoquinonas en diferentes condiciones de amortiguamiento, figura 3.15.

En la figura 3.18 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para la electroreducción de nitrobenzono a pH 20 y a pH 18, en donde se observa un cambio en el mecanismo de reacción debido a la incorporación de un donador de protones

La figura 3.19 muestra el voltamperograma cíclico para la electroreducción de *o*-nitrofenol, el cual ya ha sido estudiado (19), de esta forma se pudo estabilizar el radical anión generado.

Para *m*-nitrofenol se muestra el voltamperograma obtenido a pH 20 y 18, fig. 3.20. Se puede observar en la curva 3.20a un sistema que tiene un comportamiento reversible, a diferencia del reportado anteriormente ⁽³⁷⁾ en el cual al usar estas mismas condiciones de amortiguamiento (pH 20) se observa un sistema irreversible que intercambia 2 electrones y solo en condiciones de amortiguamiento más alcalinas se logra estabilizar el radical anión. Esto implica que se puede estabilizar el radical anión para el derivado *meta* en condiciones de amortiguamiento a pH 20. La figura 3.20a muestra una onda que aparece antes de la onda de reducción lo cual puede ser debido a la especie protonada. Para evidenciar esto se

decidió trabajar en condiciones de amortiguamiento con NaH el cual ya había sido empleado para el estudio del mecanismo de electroreducción de m-nitrofenol⁽³⁷⁾.

Debido a que NaH es una base muy fuerte se requiere de experimentos control. La figura 2.21 muestra el voltamperograma cíclico para la oxidación electroquímica de Ferroceno en condiciones de amortiguamiento a pH 20 y a pH 26 (NaH), donde se muestra que no hay un cambio apreciable en el perfil del voltamperograma de Ferroceno.

La figura 3.22 muestra los voltamperogramas cíclicos para la electroreducción de nitrobenzeno en estas condiciones de reacción donde se observa el mismo perfil en ambos casos, el NaH en este caso no interviene en la reacción química acoplada.

La figura 3.23 muestra los voltamperogramas cíclicos para m-nitrofenol en condiciones de amortiguamiento a pH 20 y pH 26 donde se sigue observando el mismo perfil de la figura 3.20a, en la figura 3.24a se muestra que cuando se realizan varios ciclos sucesivos se llega a un estado estacionario, en este caso el perfil del voltamperograma es el típico de una reacción electroquímica reversible.

La figura 3.24b muestra el voltamperograma para m-nitrofenol a pH 20 utilizando un electrodo de gota pendiente de mercurio, para descartar la posible participación del electrodo de oro, y se observa el mismo comportamiento. La figura 3.25a muestra el voltamperograma obtenido para el derivado meta después de cambiar el sistema de secado de nitrógeno. El perfil obtenido puede indicar la reactividad hacia trazas de agua presentes en el medio.

La figura 3.26 muestra los voltamperogramas cíclicos para la electroreducción de p-nitrofenol en condiciones de pH 20 y pH 26.

En el caso de la familia de las nitroanilinas, figuras 3.27, 3.28 y 3.29 a pH 20 se observa un comportamiento reversible, ya que a diferencia de los fenoles que es un grupo donador de protones, el grupo amino es una base y no intervienen reacciones de autoprototonación.

Para determinar E^0 es necesario que la reacción electroquímica sea reversible, por ello se aplican los criterios de diagnóstico mediante las funciones que se utilizaron en el caso del Ferroceno. Se puede observar a partir de las figuras 3.33, 3.34, 3.35, 3.36 y 3.37 que la reacción electroquímica para nitrobenceno, m-nitrofenol a pH 20 y 26 y p-nitrofenol a pH 20 y 26, son reacciones electroquímicas limitadas por difusión.

Para la familia de nitroanilinas, figuras 3.38, 3.39 y 3.40, se puede observar el mismo perfil, por lo que en condiciones de amortiguamiento a pH 20 se presenta un sistema limitado por difusión. En ambos casos se puede calcular E^0 , mediante:

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

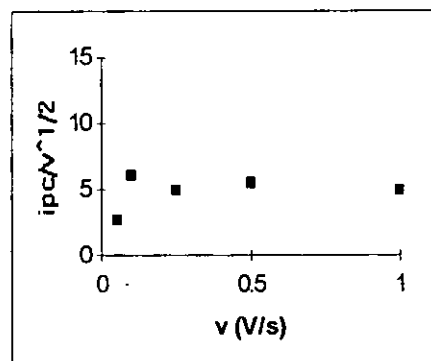
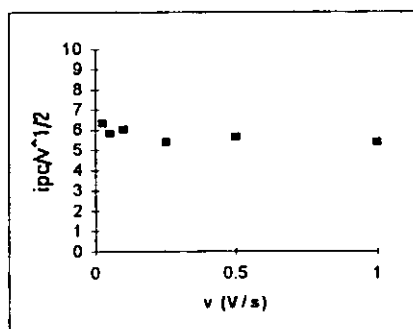
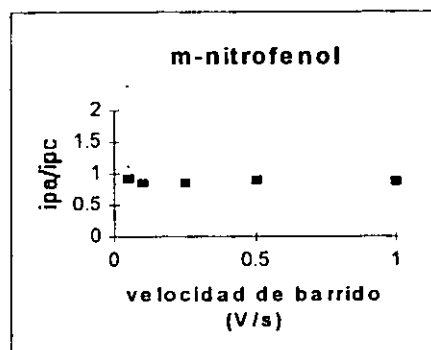
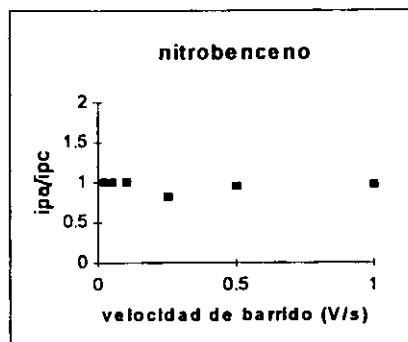
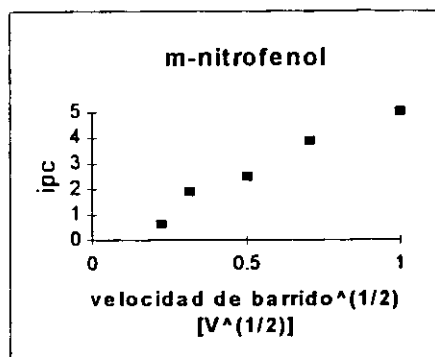
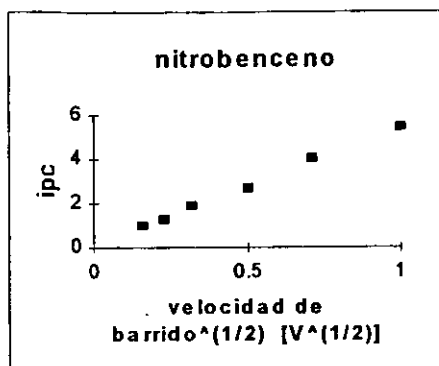


Figura 3.33 . Funciones para los resultados de voltamperometría cíclica para la electroreducción de nitrobenzene.

Figura 3.34 . Funciones para los resultados de voltamperometría cíclica para la electroreducción de m-nitrofenol a pH 20

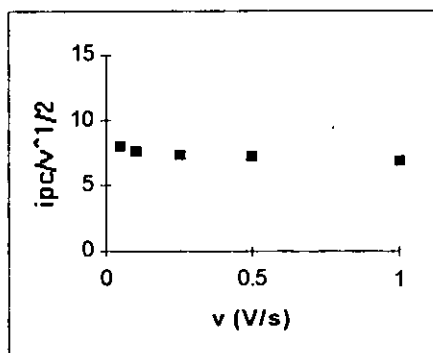
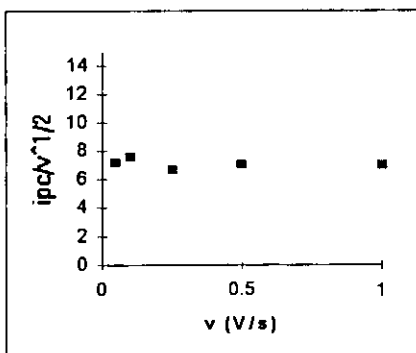
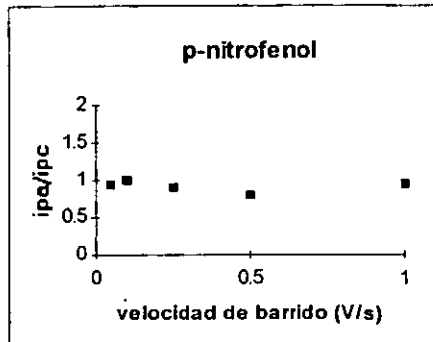
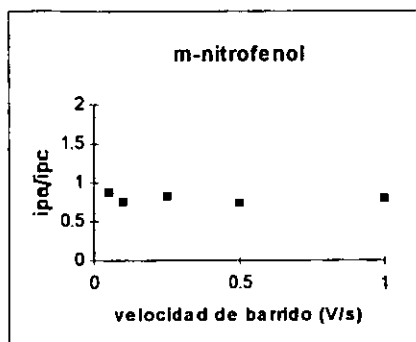
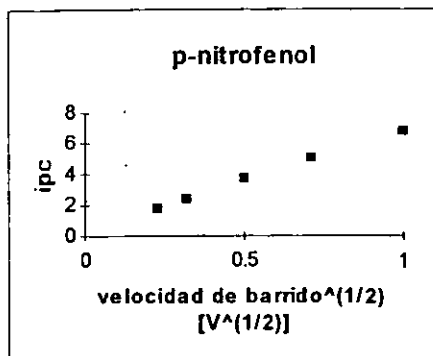
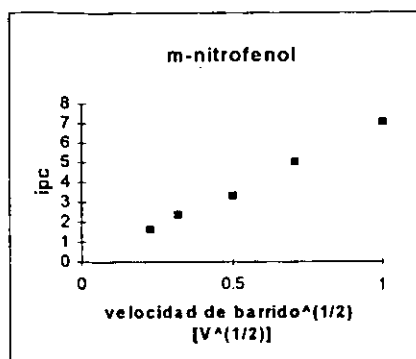


Figura 3.35 . Funciones para los resultados de voltamperometría cíclica para la electroreducción de m-nitrofenol a pH 26.

Figura 3.36 . Funciones para los resultados de voltamperometría cíclica para la electroreducción de p-nitrofenol a pH 20.

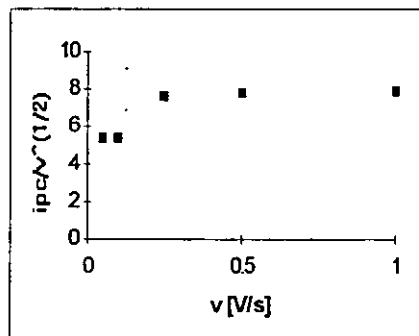
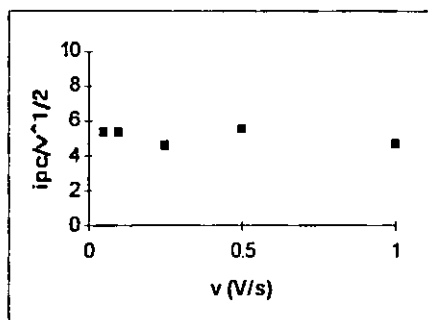
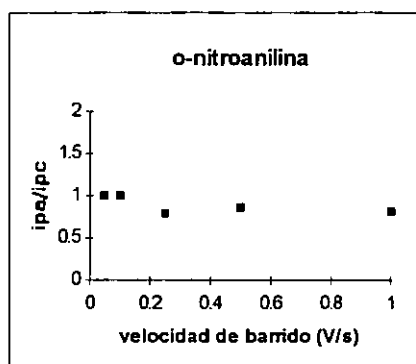
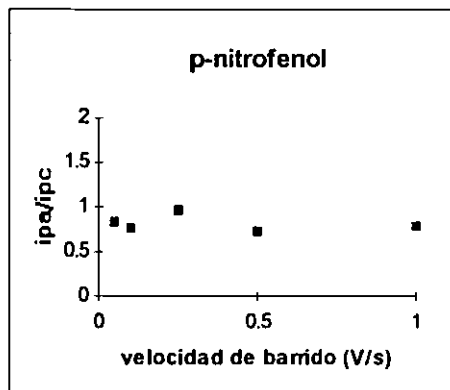
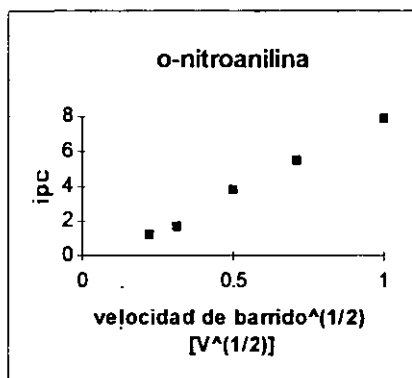
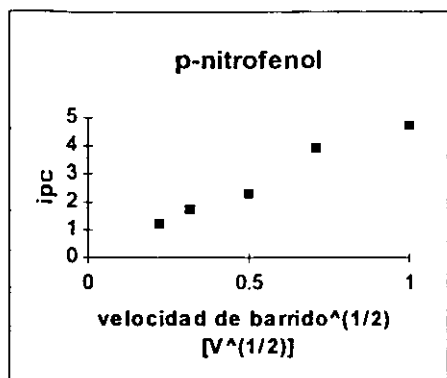


Figura 3.37. Funciones para los resultados de voltamperometría cíclica para la electroreducción de p-nitrofenol a pH 26.

Figura 3.38. Funciones para los resultados de voltamperometría cíclica para la electroreducción de o-nitroanilina a pH 20.

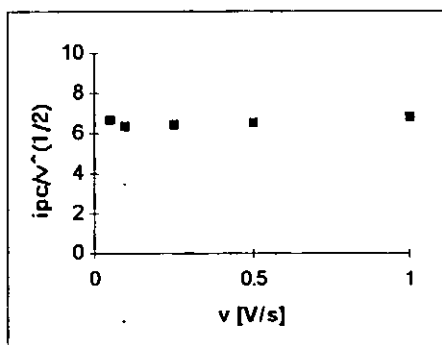
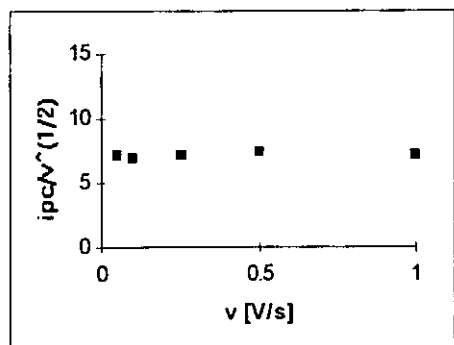
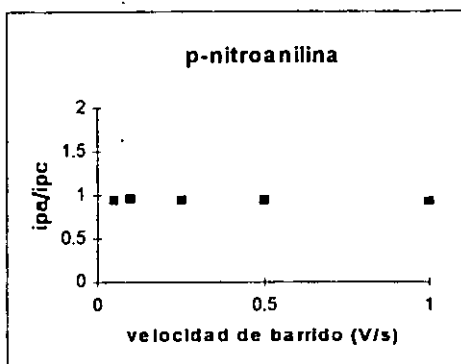
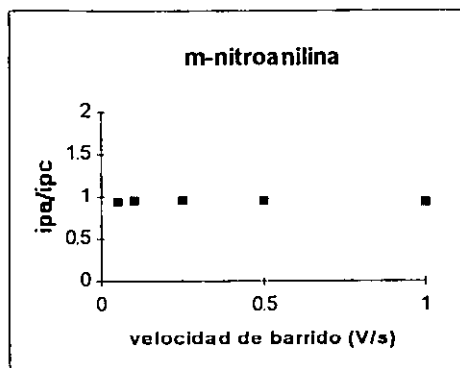
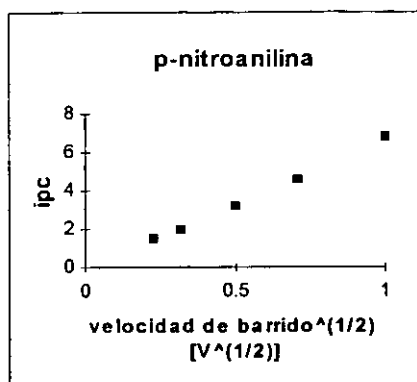
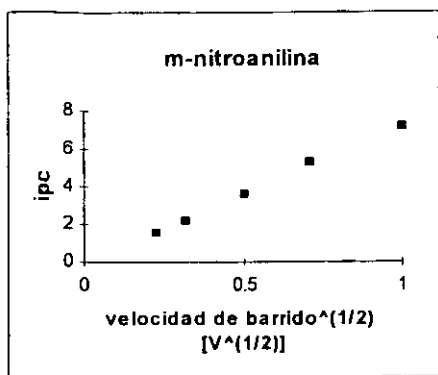


Figura 3.39 . Funciones para los resultados de voltamperometría cíclica para la electroreducción de m-nitroanilina a pH 20

Figura 3.40 . Funciones para los resultados de voltamperometría cíclica para la electroreducción de p-nitroanilina a pH 20

Ya que uno de los objetivos particulares de esta tesis es proponer una correlación estructural, se presentan los valores de E^0 para este fin, siempre y cuando las reacciones químicas acopladas estén controladas.

A continuación se dan los valores de E^0 obtenidos de los voltamperogramas cíclicos para la familia de nitrofenoles y nitroanilinas.

Compuesto	E^0 (mV) vs Ag^+/Ag^0
nitrobenceno	-1476
o-nitrofenol	-1276
m-nitrofenol	-1775
p-nitrofenol	-2021
o-nitroanilina	-1606
m-nitroanilina	-1570
p-nitroanilina	-1730

El valor de la constante de la semirreacción $Red \rightleftharpoons Ox + ne$, mediante la siguiente relación:

$$pK = E^0/0.06$$

posteriormente se calcula la relación $\log [K/K_0] = pK_0 - pK = \sigma_{NO_2}$, donde K_0 es la constante referida a nitrobenceno y K se refiere a un nitroderivado.

En la siguiente tabla se dan los valores obtenidos de pK , $\log [K/K_0]$, así como constantes de Hammett, σ , reportadas para sistemas redox en agua⁽²⁵⁾. Al graficar la relación $\log [K/K_0] = f(\sigma)$, o bien $\sigma_{NO_2} = f(\sigma)$ se tiene la siguiente gráfica 3.41.

Compuesto	σ_{NO_2} (Obtenido experimentalmente)	σ (Reportado en la literatura)
m-nitrofenol	4.98	-0.71
p-nitrofenol	9.08	-0.92
m-nitroanilina	1.57	-0.16
p-nitroanilina	4.23	-0.66

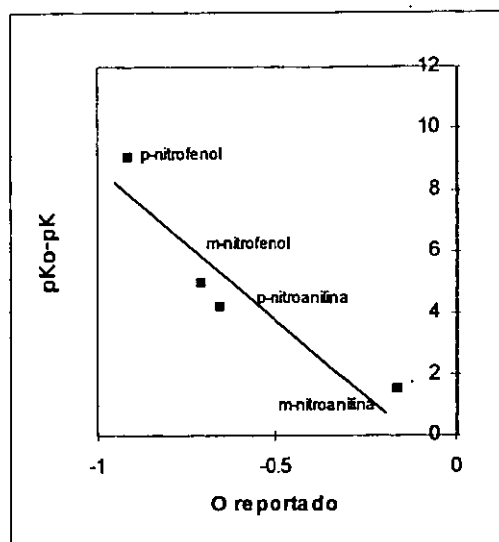


Figura 3.41. Relación de $\log(K/K_o)$ en función de constantes de Hammett reportadas en la literatura.

Los derivados en posición *orto* presentan comportamientos anómalos debido a interacciones electrostáticas directas entre los grupos debido a su cercanía. Por ello no es común que tengan buena correlación o bien, es necesario realizar correcciones que tomen en cuenta éstas interacciones.

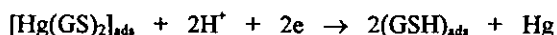
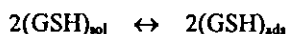
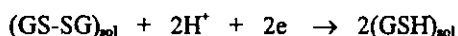
La gráfica de la figura 3.41 muestra una correlación entre los valores obtenidos experimentalmente en acetonitrilo y valores reportados en la literatura en medio acuoso, aunque solamente se trata de dos familias de nitroderivados. Aunque se observa una tendencia lineal, se podría tener más información con más compuestos en futuros estudios. Esta tendencia lineal valida en principio nuestros parámetros σ derivados en acetonitrilo a pH impuesto.

4.0 CONCLUSIONES.

4.1 Particulares:

Caracterización cualitativa del proceso de adsorción de glutatión sobre mercurio.

1) Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se obtuvo el comportamiento electroquímico del sistema GSH/GSSG en donde se presenta el siguiente mecanismo como el que probablemente esté ocurriendo de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos:



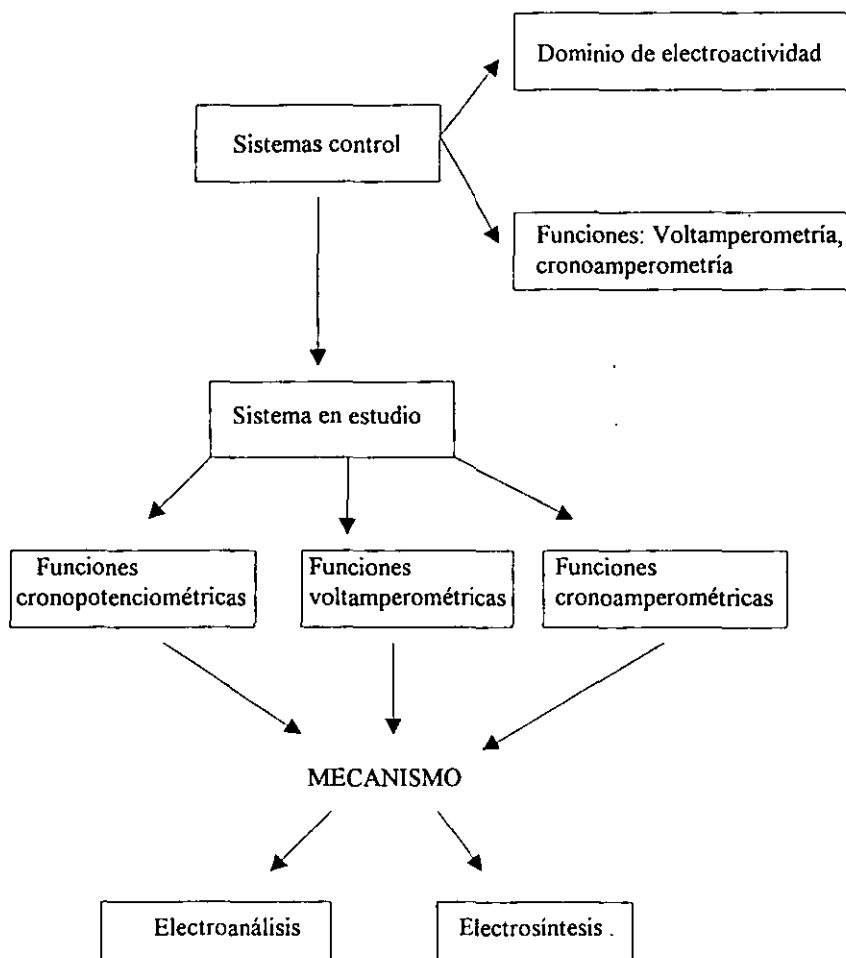
2) Utilizando el fenómeno de adsorción se diseñó la construcción de un sensor selectivo a GSH, depositando GSH sobre Hg, obteniendo una respuesta lineal de $E=f(\log C)$ para GSH.

Estudio de la electroreducción de nitrocompuestos, posible correlación estructura actividad.

- 1) Se pudo estabilizar el radical anión de *m*-nitrofenol en acetonitrilo a pH 20
- 2) Se estabilizaron los radicales anión de la familia de nitroanilinas
- 3) Comparando los datos experimentales en acetonitrilo con los datos reportados en medios acuosos se pudo comprobar una correlación para los derivados *meta* y *para* tanto para nitrofenoles como para nitroanilinas y se propone una serie de parámetros de Hammett, σ , en medio no acuoso.

4.2 Generales:

Se ha demostrado que la resolución de problemas mediante técnicas electroanalíticas puede hacerse mucho más clara conociendo todos los fenómenos que ocurren en el sistema y si se aborda el problema con una metodología analítica general.



5.0 BIBLIOGRAFÍA.

1. Lehninger, Biochemistry 2nd ed., Worth Publishers, INC., New York, 1981.
2. F. Leuthardt y S. Edlbacher, Tratado de química fisiológica, 2a ed., Ed Aguilar, 1962.
3. Sies H. and Cadénas E., "Oxidative stress: Damage to intact cells and organs" *phylos. Trans. Soc. London*, **311** (1995)617.
4. R. Nordman, C. Ribiere and H. Rouach, *Free Rad. Biol. Med.*, **12** (1992) 219.
5. *Methods in Enzymology* **186** (1990) 752.
6. M. Asensi, J. Sastre, F.V. Pallardó, J. García, J.M. Estrela and J. Viña, *Analyt. Bioch.*, **217** (1994) 323.
7. H. Prado, A. Baeza, A. Rocha, M. Zentella, "Determinación de glutatión en muestras biológicas " Memorias del XI congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica, Jalapa, Ver. (1996) pp. 92-96.
8. C.A. Mairesse-Ducarmonis, G.L. Patriarche et J.L. Vandenbalck, *Analyt. Chim. Acta*, **76** (1975) 299.
9. F.A., Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México, 1988
10. J. P. Greenstein and M. Winitz, Chemistry of the aminoacids, John Wiley & Sons, INC, New York, 1961
11. I.M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (1953) 5673.
12. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1553.
13. Z. Yang, I. Engquist, J-M Kauffman and B. Liedberg, *Langmuir.*, **12** (1996) 1704.
14. C. Amatore, G. Capobianco, G. Farnia, G. Sandoná, J.M. Savéant and E. Vianello, *J.Am.Chem. Soc.*, **107** (1985) 1815.
15. E. Laviron and L. Roulier, *J. Electroanal. Chem.*, **288** (1990) 165.
16. G.J. Hoytink, in H. Gerischer and C.W. Tobias (Eds), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol.7 Wiley Interscience, New York, 1970, p. 221.
17. C. Karakus and P. Zuman, *J. Electroanal. Chem.*, **396** (1995) 499.

18. J.L. Ortiz, J. Delgado, A. Baeza, I. González, R. Sanabria and R. Miranda, *J. Electroanal. Chem.*, **411** (1996) 103.
19. A. Baeza, J.L. Ortiz, I. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **429** (1997) 121.
20. C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 165.
21. J. Hine, Structural effects on Equilibria in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1975.
22. J. E. Heffner, J.C. Raber, O.A. Moe and C.T. Wigal, *J. Chem. Ed.*, **75** (1998) 365.
23. F.A. Carey and R.J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry, part A Plenum Press, New York, 1984.
24. L.H.M. Janssen and A.L. van Til, *Bioelectrochemistry and bioenergetics.*, **27** (1992) 161-178.
25. P. Zuman, Substituent Effects in Organic Polarography, Plenum Press, New York, 1967.
26. A.J. Bard and L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1980.
27. J.M. Costa, Fundamentos de electródica, Ed. Alhambra S.A., España 1981.
28. B. Damaskin, O.A. Petry, Fundamentos de la electroquímica teórica, Ed. MIR, Moscú, 1981.
29. P.W. Atkins, Fisicoquímica, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1987.
30. B.H. Vassos, G.W. Ewing, Electroquímica Analítica, Ed. Limusa, México, 1987.
31. P.T. Kissinger, W. R. Heineman, Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, Ed. Marcel Dekker, New York, 1984.
32. G.A. Mabbott, *J. of Chem. Ed.*, **60** (1983) 697.
33. P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. of Chem. Ed.*, **60** (1983) 702.
34. J.J. Van Benschoten, J. Y. Lewis, W. Heineman, D.A. Roston, P.T. Kissinger, *J. of Chem. Ed.*, **60** (1983) 772.
35. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, vol I and II, Plenum Press Edition, 1977.
36. M.M. Baizer, H. Lund Organic Electrochemistry 2nd ed., Marcel Dekker, INC., New York, 1983.

37. A. Baeza "Control del mecanismo de electroreducción de moléculas orgánicas por imposición del nivel de acidez en medios apróticos" Tesis de doctorado en ciencias químicas", UNAM, 1997.
38. I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4428.
39. I.M. Kolthoff and Cyrus Barnum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62** (1940) 3061.
40. N. Muskal, I. Turyan, A. Shurky and D. Mandler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **117** (1995) 1147.
41. M.T. Stankovich and A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **75** (1977) 487-505.