

00573

7

217



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y EFECTOS DE LA SUSTITUCION SOBRE
EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE
2-ANILINO-1,4-NAFTOQUINONAS.
RELACION ESTRUCTURA QUIMICA-POTENCIALES
REDOX.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ORGANICA)

P R E S E N T A :

Q.F.B. NORMA ANGELICA MACIAS RUVALCABA



MEXICO, D. F.

259316

1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

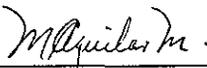
JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar
Vocal: Dra. Rocío Pozas Horcasitas
Secretario: Dr. Ignacio González Martínez
1er. Suplente: Dr. Manuel Jiménez Estrada
2do. Suplente: Dr. Gabriel E. Cuevas González Bravo

Sitio donde se desarrollo el tema:

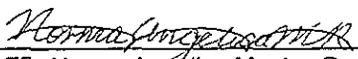
Laboratorio 110, Departamento de Físicoquímica, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.
Laboratorio 2-5, Departamento de Físicoquímica, Instituto de Química, UNAM

Asesora:



Dra. Martha Aguilar Martínez

Sustentante:



QFB. Norma Angelica Macias Ruvalcaba

AGRADECIMIENTOS

Muy especialmente deseo expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a mi asesora la **Dra. Martha Aguilar**, que con profesionalismo, comprensión y paciencia me ha apoyado tanto para desarrollar mi trabajo. Pero principalmente por todo el cariño, apoyo, amistad y comprensión que siempre me ha brindado.

A todos los miembros del jurado por sus observaciones, recomendaciones y comentarios durante la revisión de esta tesis.

En especial quiero agradecer al **Dr. Ignacio González** el gran interés mostrado en la revisión de esta tesis, así como sus valiosas aportaciones y entusiasmo para la realización de este trabajo. Pero sobre todo por su invaluable amistad.

Al **Dr. Manuel Jiménez Estrada** por su valiosa colaboración en la caracterización de los compuestos sintetizados.

A la **QFB Graciela Chávez** y a la **Q. Maricela Gutiérrez** de la Facultad de Química por el registro de los espectros de UV-vis e IR.

Al personal técnico de los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear y Espectrometría de Masas, del Instituto de Química, por el registro de los espectros de RMN y EM.

Al **CONACyT** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.



DEDICATORIAS

Dios.

*Gracias señor, por darme el soplo divino de la vida,
por los dones del entendimiento,
la paciencia y perseverancia
y por todas las satisfacciones que me has brindado.
Por ser inspiración constante para superar
y vencer los obstáculos que se presentan día a día.
Por darme las fuerzas para seguir adelante,
por la fe que tengo en ti
que me hace sentir tu presencia
en cada una de las cosas que realizo,
por enseñarme a caer y poder levantarme,
por permitirme llegar hasta aquí,
por permitirme disfrutar de la vida y
de tu amor infinito.*



De manera muy especial quiero dedicar esta tesis a los maravillosos seres que me dieron la vida
Martha y Alberto.

Mamita gracias por todo el cariño y ternura que me diste mientras Dios nuestro Señor te lo permitió, gracias por que con gran cariño, paciencia y ternura supiste guiarme por el mejor de los caminos e infundiste en mi los valores de la honestidad y la responsabilidad. Que Dios te tenga en su Santa Gloria.

Papito gracias por tu gran ejemplo de lucha y superación, por todo el apoyo, cariño y comprensión que siempre me has brindado, pero sobre todo por que tu gran ternura y fortaleza me da la fuerza para salir adelante. No sabes cuanto alegría, paz y fortaleza me da el saber que estas a mi lado para brindarme tu cariño y apoyo. Deseo de todo corazón que Dios te llene de salud y bendiciones.

Con mucho cariño a mis hermanos **Martha , Adriana y Alberto** a quienes quiero mucho y les deseo que logren todas sus metas y que su camino esté lleno de triunfos.

A **Mami Martita y Abue Col** por todo el cariño, amor y comprensión que siempre me han brindado.

A todos mis amigos y compañeros que de alguna manera me lendieron su mano y me brindaron su amistad.



CONTENIDO

	Página
Índice de nuevos compuestos sintetizados	i
Índice de compuestos sintetizados	i
Glosario de abreviaturas y símbolos	ii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1 IMPORTANCIA DE LOS DERIVADOS DE QUINONAS EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS	5
2.2 ELECTROQUÍMICA DE QUINONAS	7
2.2.1 Efectos donadores de protones	8
2.2.2 Formación de puentes de hidrógeno intramoleculares	16
2.2.3 Formación de complejos y pares iónicos	17
2.3 EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES SOBRE LOS POTENCIALES DE OXIDO-REDUCCIÓN	20
2.3.1 Clasificación de los efectos estructurales	20
2.3.2 Relación entre los potenciales de medio pico y el efecto de los sustituyentes	23
2.3.2.1 Influencia de los efectos polares	25
2.3.2.2 Influencia de los efectos de resonancia	26
2.3.2.3 Influencia de los efectos polares y estéricos en combinación	28
2.3.3 Importancia de la ecuación de Hammett-Zuman	30
2.3.4 Condiciones para la aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman	30

3. PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1 APARATOS, REACTIVOS Y ELECTRODOS	31
3.2 SÍNTESIS ORGÁNICA DE 2-ANILINO-1,4-NAFTOQUINONAS	33
3.2.1 Purificación de reactivos	33
3.2.2 Procedimiento general para la obtención de anilino naftoquinonas sustituídas	33
3.2.3 Caracterización espectroscópica	36
3.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	43
3.3.1 Purificación del acetonitrilo	43
3.3.2 Preparación del medio electrolítico	43
3.3.3 Preparación y pulido de los electrodos	44
3.3.3.1 Preparación del electrodo saturado de calomel	44
3.3.3.2 Preacondicionamiento del electrodo de platino	45
3.3.4 Estudio por voltamperometría cíclica	46
4. RESULTADOS Y DISCUSION	49
4.1 SÍNTESIS DE LAS 2-ANILINO-1,4-NAFTOQUINONAS	49
4.2 RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS	53
4.2.1 Estudio electroquímico de las ANQ's en medio aprótico	54
4.2.1.1 Efecto de los sustituyentes	64
4.2.1.2 Relación estructura química - potenciales rédox	72
4.2.2 Estudio electroquímico de las ANQ's en medio prótico	78
4.2.2.1 Reducción electroquímica de ANQ en ausencia de fenol	78
4.2.2.2 Reducción electroquímica de ANQ en presencia de fenol 0.5 mM	79
4.2.2.3 Reducción electroquímica de ANQ en presencia de concentraciones de fenol de 1.0 a 2.5 mM	84
4.2.2.4 Reducción electroquímica de ANQ en presencia de concentraciones de fenol de 3.0 a 4.5 mM	87
4.2.2.5 Reducción electroquímica de ANQ en presencia de fenol 6.5 mM	92

4.2.2.6	Análisis de los parámetros voltamperométricos: i_{pc} , $i_{pc}/v^{1/2}$ y E_{pc}	103
4.2.2.6.1	Análisis de la corriente de pico (i_{pc})	103
4.2.2.6.2	Análisis de la función corriente ($i_{pc}/v^{1/2}$)	105
4.2.2.6.3	Análisis del potencial de pico catódico (E_{pc})	107
4.2.2.7	Efecto de los sustituyentes	113
5.	CONCLUSIONES	115
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

ÍNDICE DE NUEVOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

<i>m</i> -MeANQ	2-[(3-metilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>m</i> -EtANQ	2-[(3-etilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -EtANQ	2-[(4-etilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -BuANQ	2-[(4-butilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -HexANQ	2-[(4-hexilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>m</i> -FANQ	2-[(3-fluorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>m</i> -CNANQ	2-[(3-cianofenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -CF ₃ ANQ	2-[(4-((trifluorometil)fenil)amino)-1,4-naftaléndiona
<i>m</i> -NO ₂ ANQ	2-[(3-nitrofenil)amino]-1,4-naftaléndiona

ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

ANQ	2-fenilamino-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -MeOANQ	2-[(4-metoxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -MeANQ	2-[(4-metilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>m</i> -CIANQ	2-[(3-clorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -CIANQ	2-[(4-clorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -BrANQ	2-[(4-bromofenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>m</i> -COOHANQ	2-[(3-carboxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -COOHANQ	2-[(4-carboxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -COCH ₃ ANQ	2-[(4-acetilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
<i>p</i> -NO ₂ ANQ	2-[(4-nitrofenil)amino]-1,4-naftaléndiona

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

A	Amperes
C	concentración
°C	Grados Centígrados
ccf	Cromatografía en capa fina
d	Doblete
δ	Desplazamiento químico
DISM1	Reacción de dismutación de primer orden
DISM2	Reacción de dismutación de segundo orden
$\delta_{\pi R}$	Constante estérica de la reacción
$(E_s)_x$	Constante estérica del sustituyente
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
ECE	Mecanismo Electroquímico-Químico-Electroquímico
$E\lambda$	Potencial de cambio
EMIQ	Espectroscopía de masas de ionización química
E°	Potencial estándar
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
ESC	Electrodo saturado de calomel
Et_4NBF_4	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio
Fc/Fc ⁺	Par rédox ferroceno/ferrocinio
g	Gramos
Hz	Hertz
i_{pa}	Corriente de pico anódico
i_{pc}	Corriente de pico catódico
IR	Infrarrojo
λ_{max}	Longitud de onda máxima de absorción
m	Multiplete
mL	Mililitros

mV	Milivoltios
mV/s	Milivoltios por segundo
p.f.	Punto de fusión
PM	Peso molecular
$Q^{\cdot-}$	Anión radical semiquinona
Q^{2-}	Dianión hidroquinona
QH^{\cdot}	Radical neutro de la quinona
RMN- ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN- 1H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
ρ_{π}	Constante de sensibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes.
s	Singulete
S	Contribución estérica
σ_x	Constante σ de Hammett del sustituyente
σ_x'	Constante σ de Hammett del sustituyente para el efecto polar inductivo.
t	triplete
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
V	Voltios
v	Velocidad

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Las quinonas han sido por muchos años un tema de gran interés debido a su amplia variedad de propiedades biológicas. Se conoce que las quinonas constituyen la segunda clase de compuestos utilizados como drogas anticancerígenas y se piensa que la reducción *in vivo* juega un papel importante en la activación de estos compuestos. Por otro lado, se ha descrito que diferentes benzo-, nafto- y antraquinonas sustituidas son potentes inhibidores del transporte electrónico fotosintético, por lo que recientemente ha habido un gran interés en la posibilidad de usar quinonas como compuestos modelo para el diseño de nuevos herbicidas.

En ambos casos, la actividad biológica de las quinonas está relacionada a la reducción de un electrón de estos compuestos para dar la semiquinona reactiva, la cual puede transferir un electrón al oxígeno molecular, generando radicales libres de oxígeno ($O_2^{\cdot -}$) que son las especies activas.

De acuerdo con lo anterior, la eficiencia de las quinonas para funcionar como compuestos anticancerígenos o como herbicidas depende de su capacidad para experimentar reacciones redox. Esto nos ha motivado a llevar a cabo la síntesis y el estudio electroquímico de nuevos compuestos conteniendo quinonas como núcleo base.

Este trabajo incluye la síntesis de una serie de diecinueve 2-anilino-1,4-naftoquinonas sustituidas con diferentes grupos donadores y atractores de electrones en las posiciones *meta*- y *para*- del anillo de la anilina. A la fecha, nueve de estos compuestos no han sido previamente descritos en la literatura. Se estudió también el comportamiento electroquímico por voltamperometría cíclica para las diecinueve 2-anilino-1,4-naftoquinonas (ANQ's) sintetizadas. La investigación del comportamiento electroquímico de las anilino-naftoquinonas comprende: el estudio catódico para la reducción del sistema quinona a) en medio aprótico de acetonitrilo y b) en presencia de concentraciones crecientes de fenol, como donador de protones.

Se describe el análisis de los efectos inductivos y de resonancia de los diferentes sustituyentes sobre los potenciales de reducción del sistema quinona, así como el análisis cuantitativo del efecto de los sustituyentes mediante la ecuación de Hammett-Zuman. Se incluye también la aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman para: a) la predicción de potenciales de media onda $E_{1/2}$ para compuestos que aún no han sido estudiados, b) la estimación del valor numérico de constantes σ_x de Hammett, para sustituyentes que no han sido informados en la literatura, c) la detección de efectos anómalos de los sustituyentes, d) saber si todos los compuestos de la serie siguen el mismo mecanismo de reducción y/o oxidación y e) distinguir el tipo de mecanismo del proceso de electrodo mediante el signo de la constante ρ de la reacción.

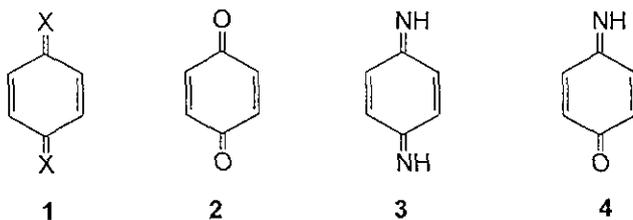
Se presenta también una explicación detallada de las diferentes trayectorias de reducción que pueden ocurrir en presencia de diferentes concentraciones fenol, así como también el calculo de los potenciales para los diferentes pares rédox involucrados en el proceso de electrodo.

Puesto que la actividad biológica de los compuestos quinoides está relacionada en gran medida con los potenciales rédox del sistema quinona, se piensa que la investigación sistemática del efecto de los sustituyentes en compuestos como ANQ podría contribuir a la búsqueda de nuevos compuestos más efectivos como anticancerígenos o herbicidas entre otras de sus muchas actividades biológicas.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

Los compuestos conteniendo el grupo cromofórico quinoide (estructura 1; esquema 2.1) se conocen como compuestos quinoides, su arreglo particular de dobles uniones dentro y fuera del anillo de seis miembros es principalmente responsable de la química de estos compuestos. Algunos tipos de compuestos quinoides contienen oxígeno, azufre, carbono ó nitrógeno en las posiciones terminales. Los compuestos que contienen oxígeno (quinonas; 2) ó nitrógeno (diiminoquinonas; 3) ó ambos (quinoneiminas; 4) son más estables que aquellos compuestos que contienen azufre (-C=S) ó carbón (-C=CH₂).^[1]



Esquema 2.1

Las quinonas son dicetonas con la estructura $O=C-(C=C)_n-C=O$ derivadas de compuestos aromáticos, (estructura 2; esquema 2.1) sus grupos carbonilos se encuentran en el mismo anillo o en anillos separados y conjugados con la doble unión. Por lo tanto, la química de las quinonas es similar a la de las cetonas α,β -insaturadas y gran parte de su comportamiento rédox en la reactividad electrofílica está determinado por el grupo carbonilo y la reacción de las dobles uniones polarizadas con nucleófilos.

2.1. IMPORTANCIA DE LOS DERIVADOS DE QUINONAS EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS.

Un número importante de benzo-, nafto- y antraquinonas naturales están ampliamente distribuidas en los organismos vivos, llevando a cabo una gran variedad de funciones bioquímicas y fisiológicas que son esenciales para la vida. Muchas de ellas son ampliamente utilizadas como fármacos anticáncer, antibacterianos, antimaláricos y fungicidas. Algunas quinonas están involucradas en el transporte de electrones en la cadena respiratoria de bacterias y mitocondrias, así como en la cadena rédox de organismos fotosintéticos,^[2,3] por ello la posibilidad de usar análogos de quinonas como donadores, aceptores o inhibidores de electrones es de gran importancia para el desarrollo de nuevos herbicidas. Se ha establecido, que la actividad herbicida está principalmente asociada con los potenciales rédox para la formación de los aniones radicales,^[4,5] los cuales reaccionan rápidamente con oxígeno para dar el superóxido, que es la especie fitotóxica. Se considera que las quinonas que presentan reacciones de electro-reducción involucrando un solo electrón pueden tener una óptima actividad herbicida.

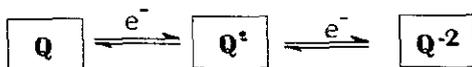
Se ha encontrado también, que algunas quinonas sintéticas, las cuales tienen potenciales de reducción para el par $Q^{\cdot-}/Q$ cercano a los potenciales de las enzimas rédox que componen la reacción de Hill, pueden inhibir el transporte electrónico fotosintético aceptando electrones en el lado reducido del fotosistema II ó en el lado reducido del fotosistema I.^[6]

Se ha demostrado que algunas quinonas tienen efectos mutagénicos en ciertos cultivos bacterianos,^[7] algunas otras se han utilizado como vitaminas ó como antibióticos, por ejemplo las antraciclina y los α -, β - y γ - tocoferoles y las correspondientes tocoferilquinonas, otras juegan el papel de toxinas en plantas y como armas químicas contra insectos.^[8] Otras quinonas participan en la carboxilación de proteínas *in vivo*.^[2]

Las quinonas forman la segunda clase más importante de citotoxinas usadas como drogas anticáncer y aprobadas para su uso clínico en U.S.A. ^[9,10] Se sabe que su actividad anticancerígena está relacionada en gran medida con su capacidad para experimentar conversión rédox reversible. Así por ejemplo, las propiedades rédox de benzo-, nafto- y antraquinonas sustituidas con cadenas laterales de alquilaminas han sido estudiadas y correlacionadas con la actividad antineoplásica,^[11-13] algunas antraquinonas sustituidas se han escogido como compuestos modelo para estudiar sus propiedades rédox y correlacionarlas con la citotoxicidad, cardiotoxicidad y la ruptura biorreductiva de antraciclina antitumorales.^[14-16]

2.2. ELECTROQUÍMICA DE QUINONAS.

En disolventes apróticos no acuosos, las quinonas se reducen en dos pasos sucesivos de un electrón (esquema 2.2), los cuales son electroquímicamente reversibles.^[17,18]



Esquema 2.2

Donde Q es la quinona, $Q^{\cdot-}$ es el anión-radical semiquinona y Q^{2-} es el dianión hidroquinona. Esta secuencia de reducción se observa fácilmente cuando las quinonas se reducen en disolventes tales como: acetonitrilo, dimetilformamida o dimetilsulfóxido. Si el medio de reacción se encuentra perfectamente libre de especies donadoras de protones, entonces ambas reacciones manifestarán un comportamiento reversible o quasi-reversible. El comportamiento electroquímico de las quinonas en estos disolventes puede alterarse por alguna perturbación en las concentraciones de Q, $Q^{\cdot-}$ ó Q^{2-} en la capa de difusión,^[19] entre los principales factores que pueden alterar estas concentraciones están:

- ◆ Efectos debidos a la presencia de donadores de protones.
- ◆ Formación de puentes de hidrógeno intramoleculares.
- ◆ La formación de complejos y pares iónicos.

Estos efectos se observan por cambios en los voltamperogramas cíclicos, ya sea en el primero o en el segundo pico, o por eliminación y reemplazamiento de los picos debido a nuevos procesos controlados por difusión o cinéticamente.

2.2.1. EFECTOS DONADORES DE PROTONES.

Cuando se añaden electrones a la estructura de la quinona, la densidad electrónica sobre los átomos de oxígeno y la basicidad de la molécula se incrementan, por lo que cada una de las especies en el esquema 2.2 es capaz de aceptar uno o dos protones. Si se consideran cada uno de los posibles estados de oxidación y de protonación de la quinona, semiquinona e hidroquinona se obtiene un arreglo de nueve especies^[19] (esquema 2.3). Las especies encerradas en un cuadro son las principales especies en equilibrio en las condiciones de trabajo comunes.

La serie de reacciones representada en el esquema 2.3 involucra tanto transferencia de protones en fase homogénea, como transferencia de electrones en fase heterogénea, siendo E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 y E_6 los potenciales formales de los pares rédox en donde las constantes de protonación son: K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 y K_6 .

Considerando que es más fácil reducir especies positivas, que especies neutras y negativas (debido a la repulsión Coulómbica), de acuerdo con el esquema 2.3 se cumple que:

$$E_1 > E_2$$

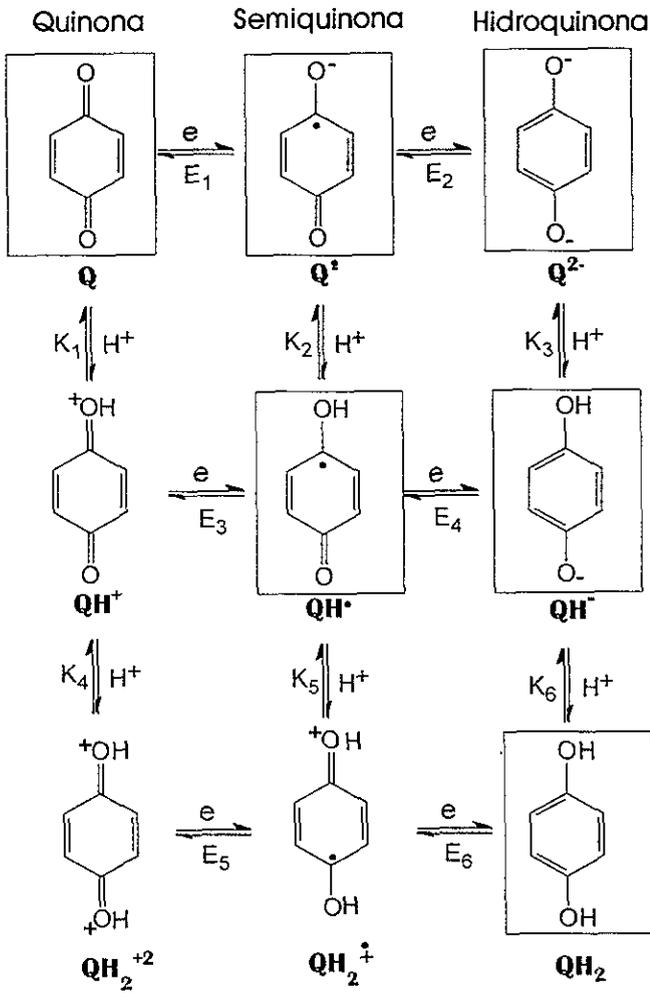
$$E_3 > E_4$$

$$E_5 > E_6$$

Por otra parte, considerando que es más fácil protonar especies negativas, que especies neutras y positivas, se pueden establecer las siguientes relaciones:

$$K_3 > K_2 > K_1$$

$$K_6 > K_5 > K_4$$

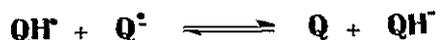


Esquema 2.3

De acuerdo con esto, el mecanismo de la reducción electroquímica de compuestos quinoides depende del potencial al que se encuentre sometido el electrodo, de la concentración y fuerza ácida del donador de protones, así como también de la fuerza de la base generada en el proceso de reducción.

Con base a lo descrito en la literatura^[20], los donadores de protones débiles tales como: fenol, ácido benzoico y ácido acético, en concentraciones adecuadas, tienen la fuerza ácida suficiente para protonar al anión radical $Q^{\cdot -}$ generado al potencial E_1 , dando el radical neutro QH^{\cdot} (esquema 2.3). Si el potencial del par redox $QH^{\cdot}/Q^{\cdot -}$ (E_4) es mayor que el potencial correspondiente al par $Q/Q^{\cdot -}$ (E_1) se manifestará la presencia de un solo pico de reducción generado por la reducción simultánea de las dos especies Q y QH^{\cdot} .

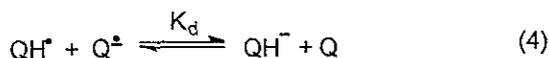
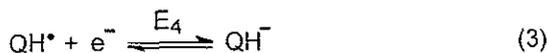
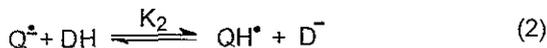
Por lo anteriormente mencionado, el mecanismo de reducción de los compuestos quinoides en presencia de ácidos débiles, sigue la trayectoria $E_1 \rightarrow K_2 \rightarrow E_4$ (esquema 2.3), la cual constituye un mecanismo ECE (un paso químico C precedido y seguido por un paso electroquímico E). Sin embargo, el hecho de que $E_4 > E_1$ indica que la reacción de reducción de QH^{\cdot} puede también llevarse a cabo en la solución mediante una reacción de dismutación (DISM) entre las especies QH^{\cdot} y $Q^{\cdot -}$. (esquema 2.4)



Esquema 2.4

A esta reacción se le conoce como reacción de dismutación debido al hecho de que tanto QH^{\cdot} como $Q^{\cdot -}$ pertenecen al mismo estado de oxidación.

La existencia de la reacción de dismutación trae como consecuencia, que se presente una competencia entre este proceso y un mecanismo ECE. Así, la reducción electroquímica puede llevarse a cabo vía un mecanismo ECE^[21,22] ó por reacciones de dismutación de primer orden (DISM1) o de segundo orden (DISM2)^[23] (esquema 2.5)



Mecanismo ECE: Reacciones (1), (2), (3); el paso lento es la reacción es (2).

Mecanismo DISM1: Reacciones (1), (2), (4); el paso lento de la reacción es (2).

Mecanismo DISM2: Reacciones (1), (2), (4); el paso lento de la reacción es (4).

Esquema 2.5

El predominio de uno u otro mecanismo depende esencialmente de la magnitud de los parámetros cinéticos que caracterizan las reacciones homogéneas, de tal forma que se pueden hacer las siguientes distinciones mecanísticas:

Mecanismo ECE: se caracteriza porque la reacción de dismutación (4) es infinitamente lenta, siendo la reacción de protonación reversible ó irreversible.

Mecanismo DISM1: en este esquema la velocidad de la reacción (3) es despreciable, siendo la reacción (2) el paso lento de la reacción.

Mecanismo DISM2: este esquema es de segundo orden y se caracteriza por el hecho de que la reacción de dismutación es la etapa controlante de la reacción.

El voltamperograma cíclico de la figura 2.1, desarrollado por Eggins y col.^[24], muestra que en presencia de un equivalente molar de ácido benzoico, la reducción electroquímica de la 1,4-benzoquinona sigue la trayectoria $E_1 \rightarrow K_2 \rightarrow E_4$ (esquema 2.3). De acuerdo con la figura 2.1, el pico catódico observado en -0.6 V corresponde a la reducción de Q a $Q^{\cdot-}$ (E_1), la protonación del $Q^{\cdot-}$ para dar el radical neutro QH^{\cdot} (K_2) y a la reducción de este último al correspondiente anión QH^- (E_4). El voltamperograma muestra también, durante el barrido anódico, los picos correspondientes a la oxidación de $Q^{\cdot-}$, QH^{\cdot} y QH_2 .

La capa de difusión probablemente contiene QH^- como producto principal, el cual está en equilibrio con la Q, la cual se difunde hacia el electrodo produciéndose $Q^{\cdot-}$ y QH^{\cdot} (esquema 2.4). De esta manera $Q^{\cdot-}$ se oxida cerca de -0.4 V para dar Q como se muestra en la figura 2.1.

El pico ancho en 0.2-0.3 V corresponde a la oxidación irreversible de QH^- (esquema 2.6)



Esquema 2.6

Por otra parte, los protones presentes en el medio de reacción convierten a QH^- en QH_2 (K_6), el cual muestra un pequeño pico de oxidación irreversible cerca de 1.0 V

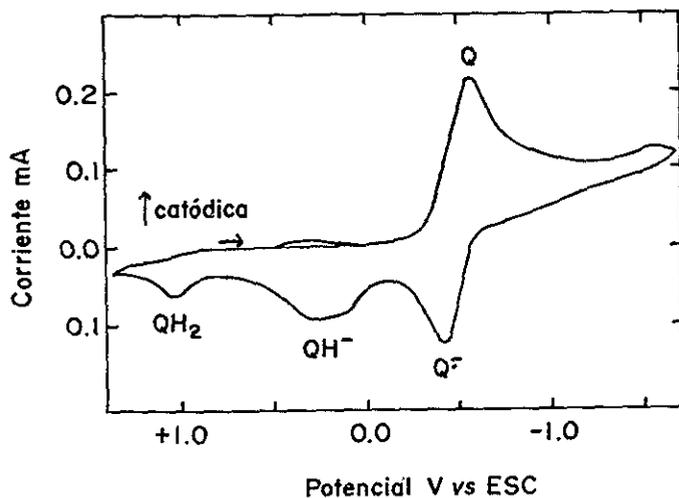


Figura 2.1 Voltamperograma cíclico de 1,4-benzoquinona $1.87 \cdot 10^{-3}$ M en presencia de ácido benzoico $2.3 \cdot 10^{-3}$ M, en perclorato de tetraetilamonio 0.01 M en acetonitrilo, velocidad de barrido 0.12 V/s.^[24]

Ha sido descrito en la literatura,^[24] que en presencia ácidos fuertes tales como el ácido perclórico, la reducción electroquímica de 1,4-benzoquinona muestra una trayectoria diferente a la mostrada en presencia de ácido débiles. La aparición del pico de reducción a potenciales más positivos que el correspondiente al par Q/Q^- (figura 2.2) indica que la primera etapa de reducción es precedida por una reacción de protonación, así el pico de reducción en 0.1 V

corresponde a la protonación de la Q para dar la quinona protonada QH^+ (K_1) y a la reducción de QH^+ a QH^- (E_3), por lo que la altura del pico catódico en 0.1 V esta limitada por la cantidad de protones H^+ que lleguen al electrodo.

De acuerdo con el esquema 2.3 hay dos posibles caminos para la reducción de QH^+ : a) la transferencia de un electrón para dar QH^{\cdot} (E_4), como mostrado por el pico de oxidación irreversible alrededor de 0.3 ó b) la reacción de protonación de QH^+ para dar QH_2^+ y la posterior reducción de QH_2^+ a QH_2 (E_6).

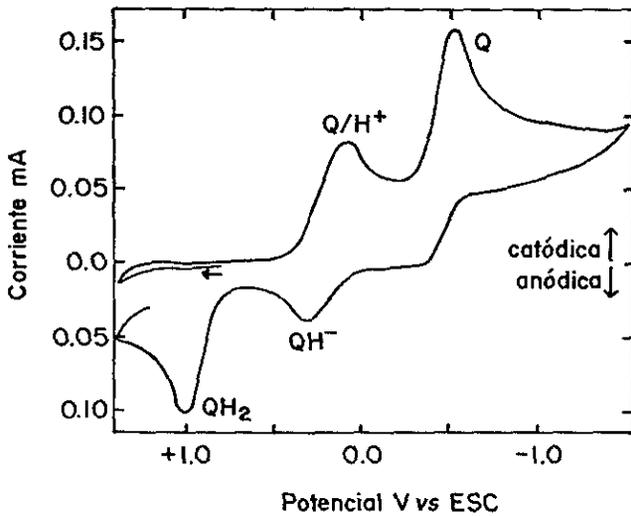
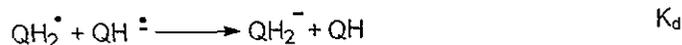
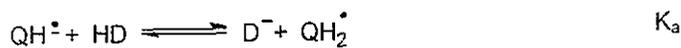


Figura 2.2 Voltamperograma cíclico de 1,4-benzoquinona $1.52 \cdot 10^{-3}$ M en presencia de ácido perclórico $1.91 \cdot 10^{-3}$ M, en perclorato de tetraetilamonio 0.01 M en acetonitrilo, velocidad de barrido 0.12 V/s.^{124]}

Como se mencionó anteriormente, dependiendo del medio y la naturaleza de la quinona, el mecanismo de reducción electroquímica puede ser del tipo ECE^[21-22] o por reacciones de disproporción tipo DISM1 ó DISM2^[23]. Estos mecanismos han sido reportados en disolventes apróticos en presencia de ácidos débiles los que actúan como donadores de protones. Recientemente se ha informado^[25] que controlando el nivel de acidez, mediante el uso de amortiguadores de pH conocido en acetonitrilo puro, es posible dirigir el mecanismo de electro-reducción.

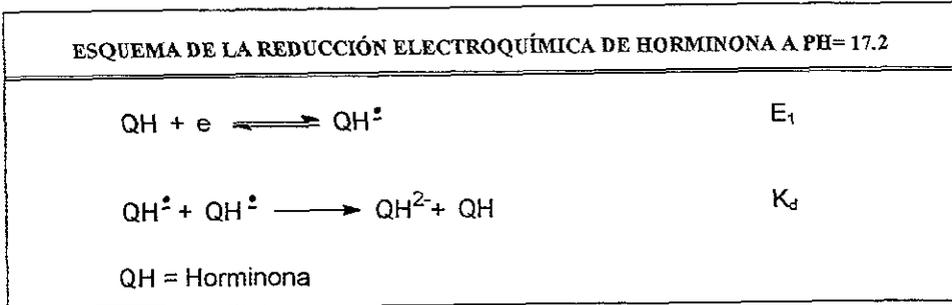
Así por ejemplo, el estudio electroquímico de una quinona natural, la horminona,^[25] llevado a cabo en dos soluciones buffer de pH = 17.2 y pH = 15.5 en acetonitrilo, demuestra que en ambos valores de pH el mecanismo de reducción de la horminona involucra una etapa monoelectrónica de transferencia de carga, seguido por un paso de protonación y un paso de transferencia de carga homogéneo debido a la reacción de disproporción de los intermediarios protonados. Sin embargo, los autores encontraron que a pH = 15.5 el mecanismo para la transferencia de carga homogénea fué del tipo DISM1 (esquema 2.7), en tanto, que a pH = 17.2 el mecanismo anterior fué del tipo DISM2, ya que a este pH la reacción de autoprotónación se evita provocando que una reacción de dismutación sea la etapa limitante del mecanismo (esquema 2.8).

ESQUEMA DE LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE HORMINONA A PH= 15.5



QH = Horminona

Esquema 2 7



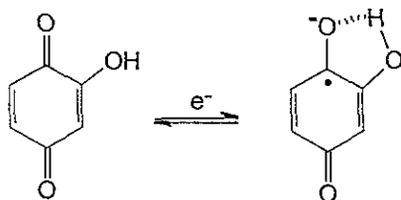
Esquema 2.8

Por otro lado, mediante el control del nivel de acidez es posible estabilizar a los intermediarios electrogenerados,^[26] lo cual es muy útil en química sintética ya que comunmente el control de las reducciones por vía química es muy difícil de lograr en vista de que generalmente se obtienen los productos totalmente reducidos.

2.2.2 FORMACIÓN DE PUENTES DE HIDRÓGENO INTRAMOLECULARES.

La reducción de las quinonas puede ser influida también por la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares, o porque el material de partida sirva como un donador de protones durante la reducción. Así, se conoce que las quinonas que contienen un grupo hidroxilo adyacente al grupo carbonilo se reducen más fácilmente que aquellas en las cuales el grupo hidroxilo no está presente^[27,28] Esto se atribuye al hecho que el hidrógeno del grupo hidroxilo adyacente al grupo carbonilo, ayuda a la estabilización de la semiquinona (Esquema 2.9) Esta interacción provoca la protonación (autoprotónación) de la semiquinona, provocando la reacción de dismutación (esquema 2.4) y el paso global de quinona a hidroquinona

También se ha demostrado mediante voltametría cíclica que los potenciales de media onda de las quinonas no sustituidas son más negativos que los correspondientes a las quinonas hidroxisustituidas.



Esquema 2.9

2.2.3. FORMACIÓN DE COMPLEJOS Y PARES IÓNICOS.

Aún pequeñas cantidades de metales iónicos pueden tener importantes efectos en las curvas corriente-potencial de compuestos quinoides en disolventes no acuosos. Ambos, el anión radical de la semiquinona ($Q^{\cdot-}$) y el dianión hidroquinona (Q^{2-}) pueden formar complejos y/o pares iónicos con los iones metálicos, provocando con ello, que los potenciales de reducción para la primera o la segunda transferencia de un electrón sean más positivos, aunque en algunos casos el comportamiento puede ser más complicado.

Peover y Davies estudiaron el efecto de diferentes percloratos metálicos sobre la reducción electroquímica de antraquinona AQ en soluciones de DMF. ^[29] Ellos encontraron que el dianión AQ^{2-} , es capaz de formar complejos con cationes tales como Na^+ , K^+ , NEt_4^+ o NBu_4^+ , haciendo que el potencial para la segunda transferencia de un electrón sea más positivo, mientras que el anión

radical, $AQ^{\cdot-}$ solamente forma complejos 1:1 con Li^+ , pero no con Na^+ , K^+ , NEt_4^+ o NBu_4^+ . La factibilidad de la asociación iónica decrece en el orden: $Li^+ > Na^+ > K^+ > NEt_4^+ > NBu_4^+$.

Los metales iónicos tienen efectos similares sobre la reducción de 1,2- y 1,4-naftoquinona en DMF, DMSO, CH_3CN , carbonato de propileno y acetona.^[17] Con cationes bivalentes, las dos transferencias de un electrón emergen en un solo pico correspondiente a la transferencia de dos electrones.

De acuerdo con esto, en la mayoría de los casos se prefiere utilizar sales cuaternarias de amonio como electrolitos soporte (por ejemplo, perclorato de tetrabutilamonio, tetrafluoroborato de tetraetilamonio, etc).

Los voltamogramas cíclicos de *p*-benzoquinona en acetonitrilo (figura 2.3), utilizando diferentes percloratos de tetraalquilamonio como electrolitos soporte muestran, que al incrementar el tamaño del catión, de tetrametilamonio a tetraoctilamonio, el potencial estándar para la primera transferencia de un electrón permanece casi constante, mientras que, el potencial para la segunda transferencia de un electrón cambia a potenciales más negativos y las constantes de asociación del dianión de la quinona Q^{2-} y el catión del electrolito soporte decrecen al incrementar el tamaño del catión de tetraalquilamonio. Estos resultados indican que el dianión Q^{2-} está fuertemente influido por los cationes añadidos, en tanto que, el anión-radical $Q^{\cdot-}$ no forma complejos con los iones de tetraalquilamonio.^[30]

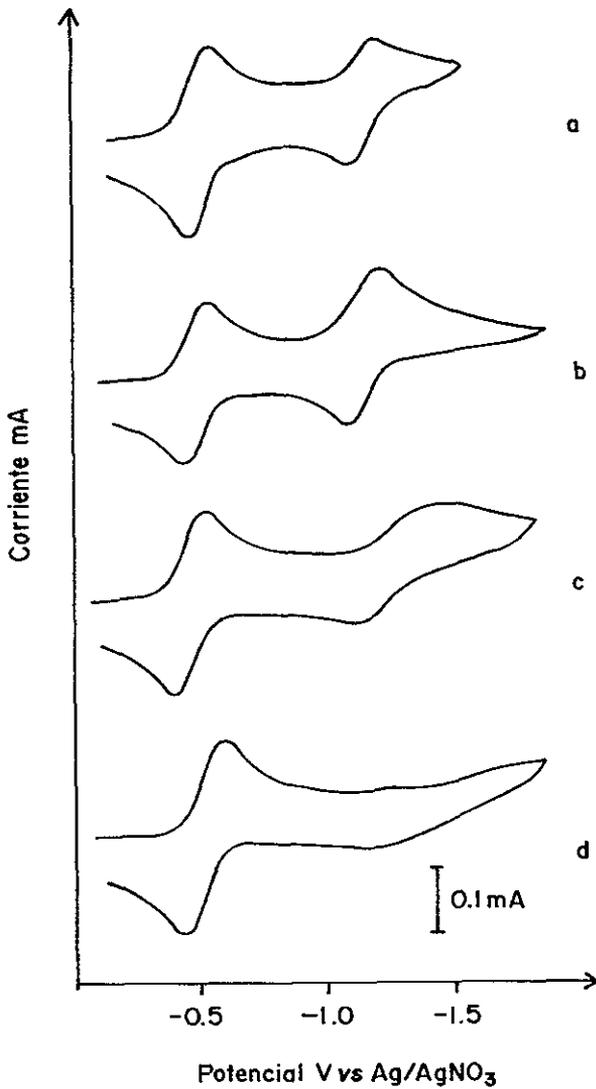


Figura 2.3 Voltamperogramas cíclicos de 1,4-benzoquinona en acetonitrilo con diferentes electrolitos soporte 0.1M a) perclorato de tetrametilamonio; b) perclorato de tetraetilamonio; c) perclorato de tetrabutilamonio y d) perclorato de tetraoctilamonio, a 298 °K, velocidad de barrido 1.2 V/s.^[30]

2.3. EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES SOBRE LOS POTENCIALES DE OXIDO-REDUCCIÓN.

En 1938 Shikata y Tachi^[31] realizaron el primer ensayo para describir los efectos de los sustituyentes sobre los potenciales de oxido-reducción de los compuestos orgánicos y postularon la "regla de la electronegatividad" la cual establece que los sustituyentes más electronegativos hacen más positivos los potenciales de reducción de los compuestos estudiados.

Heyrovsky^[32] hace énfasis especialmente en el papel que juegan los anillos aromáticos y los enlaces dobles y triples en determinar la reducibilidad de un compuesto dado, por lo que a partir de estudios disponibles él deduce que la reducción polarográfica se observa a potenciales más positivos en moléculas donde el sistema conjugado es mayor.

Posteriormente, los cambios en los desplazamientos de los potenciales rédox ocasionados por la influencia de los sustituyentes, se explicaron en función de: a) *interacciones polares*, las que expresan el desplazamiento de la densidad electrónica a través de los enlaces (efecto inductivo) y/o a través del espacio (efecto de campo) ; b) *interacciones de resonancia*, las que muestran el efecto del cambio de un par de electrones bajo la influencia de un sustituyente o de un campo externo y c) *Interacciones estéricas*, las que expresan la susceptibilidad del proceso de electrodo a la demanda estérica del sustituyente

2.3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS EFECTOS ESTRUCTURALES.^[32]

Los cambios estructurales afectan los voltamperogramas cíclicos de varias maneras. Ellos pueden ocasionar cambios en: a) los potenciales rédox; b) la corriente límite, debido a cambios en los coeficientes de difusión; c) el mecanismo, reversibilidad o velocidad del proceso de electrodo, observados por cambios en: i) el número de picos observados, ii) la altura del pico (número de

electrones intercambiados) y iii) el carácter de los picos (ej. difusión, cinética, corriente de adsorción, etc.). Algunas veces un cambio relativamente pequeño en la molécula orgánica puede resultar en una completa modificación del comportamiento electroquímico observado.^[32] Además, la forma, la altura y el potencial de los picos depende en gran medida de la composición del electrolito soporte, del electrodo y del disolvente. Estos factores deben tenerse en mente cuando se determinan las condiciones óptimas para la comparación y discusión de las relaciones estructurales.

Los cambios en el comportamiento electroquímico son ocasionados por:

- ◆ intercambio del grupo electroactivo
- ◆ por efecto de la sustitución de diferentes grupos, en un sitio diferente al grupo electroactivo mismo.

La primera categoría comprende cambios que involucran la clase de átomos o número de átomos en el grupo electroactivo (ej. la comparación de derivados de cloro, bromo y yodo y la comparación de nitro y nitroso compuestos). Debido a que el sistema conjugado entero puede considerarse como el grupo electroactivo, un cambio en la extensión del sistema conjugado se considera análogo al intercambio del grupo electroactivo.

La segunda categoría comprende cambio de sustituyentes en un sitio diferente al grupo electroactivo. Este corresponde a series de reacciones, en las cuales, los compuestos son del tipo $X-Y-R$, donde R es el grupo electroactivo, el cual lleva a cabo cierta reacción (ej. electro-reducción) bajo unas condiciones de reacción específicas. Los compuestos comparados en una serie de reacción dada difieren únicamente en el tipo de sustituyente X (ó en el grupo molecular ($X-Y$ -) el cual no está directamente involucrado en la reacción. En tales grupos de compuestos es posible distinguir entre efectos polares, de resonancia y estéricos.

Para poder comparar los potenciales rédox como funciones de los cambios de energía durante el proceso de electrodo, es necesario que los mecanismos de reacción de electrodo de todos los compuestos incluidos en la serie sean idénticos.

Los dos tipos de comparaciones incluidas en la primera categoría (varios grupos electroactivos y varios sistemas conjugados) usualmente no son muy precisas y por lo tanto, no son muy confiables. Esto es porque, cuando se compara el comportamiento electroquímico de sustancias conteniendo diferentes grupos electroactivos, la condición de que se tengan mecanismos idénticos se cumple en muy pocas ocasiones, por ejemplo, para la reducción de cloruros, bromuros y ioduros de alquilo, se espera que operen mecanismos idénticos. Esto no se cumple cuando se comparan compuestos conteniendo el grupo nitro con compuestos conteniendo el grupo nitroso sobre la misma estructura molecular. Solamente algunos grupos de sistemas conjugados se espera que tengan mecanismos de reducción análogos.

Se ha descrito que la introducción de un sustituyente en un sitio diferente al grupo electroactivo, solamente afecta la distribución electrónica sobre la molécula, sin modificar el mecanismo de reducción y/o oxidación. Así, cuando en una serie de compuestos, el tipo de curva voltamperométrica es el mismo, se asume que el grupo electroactivo es el mismo. Por otra parte, cuando se observa un cambio sustancial en el comportamiento electroquímico es indicativo de un cambio en el grupo electroactivo.

Como se ha mencionado, una condición necesaria para una correlación adecuada de los efectos estructurales, es que el mecanismo del proceso de electrodo sea el mismo para todos los compuestos involucrados en la comparación. Así, para una serie entera de reacciones se asume que el mecanismo del proceso de electrodo es el mismo si:

- ◆ El número de electrones transferido en la reacción, indicado por la altura del pico es el mismo.
- ◆ En todos los casos la corriente límite es controlada por difusión
- ◆ El grado de irreversibilidad de todos los sistemas comparados es el mismo, es decir, si todos los sistemas involucrados son reversibles, o para un sistema irreversible el declive del pico expresado en términos de coeficientes de transferencia no varía considerablemente para todas las sustancias en cuestión.
- ◆ Si el efecto de la composición del electrólito soporte, o la presencia de sustancias activas sobre la superficie del electrodo tiene el mismo efecto sobre el comportamiento electroquímico para todos los miembros de una serie particular de reacciones.

Si todas estas condiciones se cumplen, se asume que la reacción de electrodo procede por el mismo mecanismo. Solamente para estos compuestos los cambios de los efectos estructurales sobre los potenciales de medio pico pueden tratarse cuantitativamente.

2.3.2. RELACIÓN ENTRE LOS POTENCIALES DE MEDIO PICO Y EL EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES.

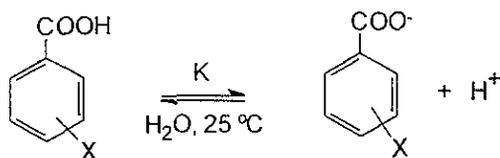
El efecto de los sustituyentes sobre los potenciales de oxido-reducción se ha correlacionado bien a través de la ecuación de Hammet modificada. De acuerdo con esta ecuación, conocida como la ecuación de Hammett-Zuman, el cambio en los potenciales rédox está dado por la ecuación 5.^[32]

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi,R} \sigma_X \quad (5)$$

en donde $\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_X - (E_{1/2})_H$, es la diferencia de los potenciales rédox entre el compuesto sustituido y el compuesto padre de referencia, σ_X es la constante de Hammett del sustituyente, la cual depende del tipo y de la posición del sustituyente, y en cierto grado del tipo de anillo aromático, pero es independiente del grupo electroactivo, de la reacción involucrada y de las condiciones de reacción. La constante de proporcionalidad $\rho_{\pi,R}$ (medida en volts) es la constante de la reacción y expresa la susceptibilidad de la reacción de electrodo a los efectos de los sustituyentes. Este valor depende del tipo de grupo electroactivo R, de la composición del medio electrolítico y de la temperatura, pero es independiente de la clase y posición de los sustituyentes.

En donde el parámetro σ_X es definido por la ecuación (6) y el equilibrio mostrado en el esquema 2.10.

$$\sigma_X = \log K - \log K_0 \quad (6)$$



Esquema 2.10

en donde σ_X es una medida cuantitativa de los efectos electrónicos de los sustituyentes, K es la constante de equilibrio para el ácido benzoico sustituido y K_0 es la constante de equilibrio para el ácido benzoico sin sustituir.

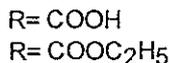
2.3.2.1. INFLUENCIA DE LOS EFECTOS POLARES.

En series de reacciones donde no hay interacción por conjugación entre el grupo electroquímicamente activo y el sustituyente, y en donde el impedimento estérico es insignificante ó constante a través de toda la serie de reacciones, el cambio en los potenciales rédox se debe únicamente a efectos polares del sustituyente,^[33] y la constante σ_X en la ecuación 5 se reemplaza por σ_X^I , que es la constante del sustituyente para el efecto polar inductivo. Así, para este tipo de reacciones la ecuación que relaciona los potenciales rédox con los efectos polares del sustituyente está dada por la ecuación 7.^[34-36]

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi,R}^I \sigma_X^I \quad (7)$$

donde $\rho_{\pi,R}^I$ expresa la susceptibilidad de la reacción de electrodo a los efectos polares de los sustituyentes.

Este tipo de reacciones incluye sistemas rígidos, usualmente cíclicos, en los cuales el grupo electroactivo está bastante distante del sustituyente y por lo tanto, solamente operan los efectos polares. Los sistemas rígidos en los cuales el efecto estérico no opera son de dos tipos: compuestos saturados y ciertos tipos de sistemas aromáticos. La primera clase de compuestos incluye anillos saturados, por ejemplo, los ácidos biciclo[2.2.2]octán-1-carboxílicos y los correspondientes ésteres sustituidos en la posición 4, (ver esquema 2.11) en los cuales no hay interacción por resonancia entre el anillo y el sustituyente, así como tampoco, entre el anillo y el grupo electroactivo.

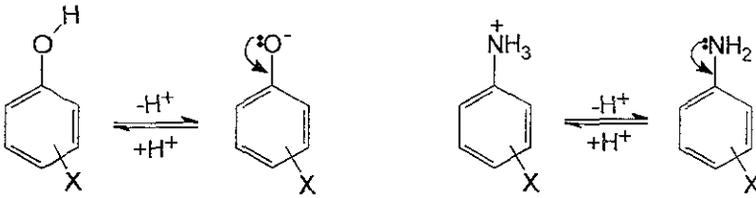


Esquema 2.11

La segunda clase de sistemas rígidos, en los cuales la participación del efecto estérico es insignificante, incluye compuestos en donde el grupo reactivo y el sustituyente están separados por un anillo aromático. En este tipo de sistemas, se excluyen compuestos sustituidos en posición orto (o en general compuestos en los cuales el grupo reactivo y el sustituyente estén en posiciones vecinales), así como también, sistemas en los cuales la interacción por resonancia entre el grupo reactivo y el sustituyente se lleva a cabo a través del anillo aromático.

2.3.2.2. INFLUENCIA DE LOS EFECTOS DE RESONANCIA.

En las reacciones de compuestos aromáticos que involucran la formación de centros ricos en electrones, (ej., reacciones de reducción de compuestos nitro y compuestos carbonílicos) interaccionando por resonancia con el anillo aromático y simultáneamente con los sustituyentes atractores de electrones en el anillo aromático, la constante σ_x de la ecuación 5 se reemplaza por otra constante denominada σ_x^- . Estas constantes se obtuvieron a partir de las constantes de disociación de *p*-anilinas y *p*-fenoles sustituidos,^[35,36] (esquema 2 12) e incluyen no solamente efectos polares inductivos y efectos de resonancia, si no también, contribuciones debidas a las interacciones por resonancia entre el grupo reactivo y el sustituyente vía el anillo aromático.



Esquema 2.12

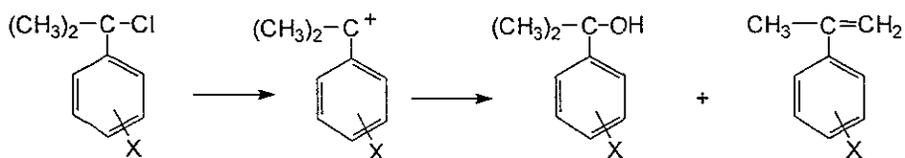
Así, en estos casos, la ecuación que relaciona el potencial de medio pico con el efecto del sustituyente está dada por la ecuación 8.

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi,R} \sigma_X^- \quad (8)$$

Por otra parte, en las reacciones que involucran la formación de un centro deficiente de electrones en conjugación directa con el anillo aromático (ej. reacciones de sustitución aromática o de sustitución alifática), las interacciones por resonancia se llevan a cabo entre los sustituyentes electro-donadores y el centro de reacción deficiente de electrones. En estos casos, la constante del sustituyente σ_X en la ecuación (5), se reemplaza por otra constante denominada σ_X^+ y la relación de los potenciales rédox con el efecto del sustituyente, está dada por la ecuación 9.^[37]

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi,R} \sigma_X^+ \quad (9)$$

Las constantes σ_X^+ se obtuvieron a partir de la reacción de hidrólisis en acetona acuosa de 2-cloro-2-fenil propanos sustituidos.^[38] (esquema 2.13)



Esquema 2.13

2.3.2.3. INFLUENCIA DE LOS EFECTOS POLARES Y EFECTOS ESTÉRICOS EN COMBINACIÓN.

En compuestos que contienen un sustituyente voluminoso en la vecindad del grupo electroactivo, tanto los efectos polares como los efectos estéricos juegan un papel importante en el cambio de los potenciales rédox (ecuación 10).

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi,R} \sigma_X + S \quad (10)$$

donde S, es la contribución estérica (ecuación 11).

$$S = \delta_{\pi,R}(E_s)_X \quad (11)$$

Por lo tanto,

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi,R} \sigma_X + \delta_{\pi,R}(E_s)_X \quad (12)$$

La constante estérica del sustituyente $(E_s)_X$ fue determinada a partir de las constantes de hidrólisis de ésteres, $(E_s)_X = \log K_A^X/K_A^0$ (donde K_A^0 es la constante de velocidad para el derivado no sustituido y K_A^X es la constante de velocidad para el derivado sustituido) El término $\delta_{\pi,R}$ (en volts) es la constante estérica de la reacción y expresa la susceptibilidad del proceso de electrodo a la demanda

estérica del sustituyente. El valor de la constante estérica de la reacción depende de la naturaleza del grupo electroactivo R, así como de la composición y la temperatura del medio, pero es independiente del tipo de sustituyente.

En aquellas series de reacciones donde los efectos polares son pequeños, se asume que $\rho_{\pi R} = 0$ y entonces el cambio en los potenciales rédox esta dado por la ecuación 13.

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi, R} \sigma_X^+ \quad (13)$$

De acuerdo con esto, el efecto de los sustituyentes sobre los potenciales rédox esta dado por la ecuación general 14.

$$\Delta E_{1/2} = P + R_{\pi} + S \quad (14)$$

donde P representa el cambio en el potencial rédox resultado de las interacciones polares de los sustituyentes, dichas interacciones polares pueden ser propagadas a través de uniones simples (efecto inductivo) o directamente a través del espacio (efecto de campo), R_{π} representa el cambio en el potencial debido a la interacción por resonancia entre los sustituyentes y el grupo reactivo y finalmente, S es el cambio en el potencial debido a las interacciones estéricas de los sustituyentes.

2.3.3. IMPORTANCIA DE LA ECUACIÓN DE HAMMETT-ZUMAN^[32]

- ◆ Permite predecir los potenciales de medio pico para sustancias que todavía no han sido estudiadas.
- ◆ Permite saber si todos los compuestos, en una serie de reacción dada siguen el mismo mecanismo de oxidación y/o reducción.
- ◆ El signo de la constante ρ de la ecuación nos permite distinguir si el estado de transición involucra captura o donación de electrones en el sitio de reacción.
- ◆ Permite distinguir si las especies reactivas están o no protonadas.
- ◆ Permite detectar efectos anómalos de los sustituyentes.
- ◆ En algunos sistemas nos permite distinguir entre los efectos polares, estéricos y de resonancia de los sustituyentes y separarlos cuantitativamente.
- ◆ Permite determinar los valores exactos de las constantes de los sustituyentes σ en una manera relativamente simple.

2.3.4. CONDICIONES PARA LA APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE HAMMETT-ZUMAN

- ◆ Los potenciales rédox comparados deben ser obtenidos bajo condiciones experimentales exactamente iguales.
- ◆ El mecanismo debe ser el mismo para todos los picos comparados
- ◆ Se deben elegir compuestos en los cuales los efectos polares, estéricos y de resonancia de los sustituyentes varíen en un intervalo tan amplio como sea posible

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. APARATOS, REACTIVOS y ELECTRODOS

Aparatos. La purificación por sublimación de las anilinas se realizó en un sublimador Büchi GKR-50, para el enfriamiento del dedo frío del sublimador se utilizó un recirculador de agua Haake NK22 con control de la temperatura. La evaporación de las mezclas de reacción, así como el secado de los electrolitos se realizó en un rotaevaporador Büchi RE 120. Para revelar las placas de cromatografía en capa fina (ccf) se utilizó una lámpara de luz ultravioleta Listed Insp & Meas EQ 399-J. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos.

Los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C se determinaron en un espectrofotómetro Varian gemini 200 y UNITY-300 respectivamente. Los desplazamientos descritos en ppm, para los espectros de RMN-¹H, están referidos al tetrametilsilano (TMS). Los espectros de masas (EM) se realizaron en un espectrómetro JEOL JSM-SX 102 A de doble haz utilizando el sistema de introducción directa. La energía de ionización fue de 70 eV. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer modelo 1605 en pastilla de KBr. Los espectros de absorción ultravioleta y visible se determinaron cualitativamente en un

espectrofotómetro UV/VIS lambda 2 Perkin Elmer modelo 1605, empleando etanol como disolvente.

El estudio electroquímico se llevó a cabo en un Analizador Electroquímico de Bioanalytical Systems Inc. BAS 100B/W serie 696 conectado a una computadora Gateway 2000 modelo 4DX-33. La celda se instaló dentro de un Cell Stand BAS Mod. C2.

Reactivos. El etanol absoluto utilizado como disolvente para la síntesis fue Merck y se utilizó directamente. La naftoquinona y todas las anilinas sustituidas utilizadas para la síntesis fueron marca Aldrich. El curso de las reacciones y la pureza de los productos se siguió por ccf usando placas de aluminio recubiertas con gel de sílice 60 F₂₅₄ de Merck. Para el pulido del electrodo de Pt se requirió alúmina con un tamaño de partícula de 0.05 μ marca Buehler Ltd. El mercurio utilizado para la preparación del electrodo de referencia (ESC) fue marca J.T. Baker, y se tridestiló previamente. El pentóxido de fósforo P₂O₅ y el cloruro de calcio granulado (desecante) utilizados para secar el acetonitrilo fueron marca Merck y se utilizaron directamente. El acetonitrilo utilizado para las determinaciones electroquímicas fue marca Merck. El tetrafluoroborato de tetraetilamonio utilizado como electrolito fue marca Aldrich. Para burbujear las soluciones, se utilizó nitrógeno marca Linde. El fenol utilizado para el estudio electroquímico en presencia de protones fue marca Aldrich.

Electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino (área = 3.14 mm²) de Bioanalytical Systems Inc. BAS, para voltametría cíclica. El contraelectrodo utilizado fue un alambre de platino y como referencia se usó un electrodo saturado de calomel (ESC).

3. 2. SÍNTESIS ORGÁNICA DE 2-ANILINO-1,4-NAFTOQUINONAS

3.2.1. PURIFICACIÓN DE REACTIVOS.

La purificación de la naftoquinona se realizó por recristalización simple con carbón activado empleando etanol como disolvente. La purificación de las anilinas (*p*-metilanilina, *p*-cloroanilina, *p*-bromoanilina, *p*-metoxianilina y *p*-aminoacetofenona), se llevó a cabo por sublimación. Las anilinas (*m*-cianoanilina, *m*-carboxianilina, *p*-carboxianilina, *m*-nitroanilina y *p*-nitroanilina) se purificaron por recristalización simple de agua. Todas las aminas líquidas tales como: anilina, *m*-metilanilina, *p*-etilanilina, *m*-etilanilina, *p*-butilanilina, *p*-hexilanilina, *m*-cloroanilina, *m*-fluoroanilina y *p*-(trifluorometil)anilina se purificaron por destilación fraccionada a presión reducida.

3.2.2. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE ANILINO NAFTOQUINONAS SUSTITUIDAS.

La síntesis de las diferentes anilino naftoquinonas se realizó de acuerdo al método descrito por Mohammed y colaboradores.^[39] En un matraz bola de tres bocas (equipado con un embudo de adición y un condensador de reflujo, este último con trampa absorbente de humedad) se colocó la 1,4-naftoquinona en 100 mL de etanol previamente calentado a 60 °C y se agitó la solución hasta la completa disolución de la 1,4-naftoquinona. En el embudo de adición se colocaron los moles correspondientes a cada una de las anilinas (tabla 3.1) disueltas previamente en etanol y se adicionaron lentamente a la naftoquinona durante un período de 30 minutos

3. PARTE EXPERIMENTAL

aproximadamente. Para evitar la oxidación de las aminas, la solución de éstas se mantuvo con burbujeo de nitrógeno durante todo el tiempo de adición. La mezcla resultante se agitó por un período de tiempo adicional, dependiendo de la anilina utilizada (tabla 3.1). Algunas reacciones se llevaron a cabo a reflujo y/o en presencia de cloruro de cerio $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, este compuesto sirvió para oxidar a la nafto-hidroquinona, que es un intermediario en la síntesis de las anilino-naftoquinonas, a 1,4-naftoquinona. Cuando $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.001 mol) se utilizó como catalizador, este se añadió junto con la 1,4-naftoquinona, antes de la adición de la anilina. En el caso particular de la reacción con *p*-(trifluorometil)anilina, la mezcla de la reacción se burbujeó con oxígeno a diferentes intervalos de tiempo, con el propósito de oxidar a la hidroquinona formada durante la reacción.⁽⁴⁰⁾

Al finalizar el tiempo de reacción, la mezcla se dejó reposar toda la noche a temperatura ambiente, posteriormente se colocó en hielo durante 4 ó 5 horas aproximadamente. Durante este período de tiempo se observó la formación de precipitados cristalinos de varios colores, que van del naranja al rojo vino. Dichos precipitados se filtraron y lavaron con etanol a 5 °C, hasta observar que el líquido de lavado era casi incoloro. Los sólidos obtenidos se secaron y recrystalizaron del disolvente apropiado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 3.1. Reacciones de anilinas sustituidas con 1,4-naftoquinona

O=C1C=CC(=O)C2=CC=CC=C12 + Nc1ccc(R)cc1
 $\xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{CeCl}_3}$
O=C1C=CC(=O)C2=CC=CC=C12Nc3ccc(R)cc3

R	NQ (moles)	Anilina (moles)	Reflujo	tiempo (horas)	Rendi- miento	CeCl ₃ (moles)
H	0.0126	0.0063	No	44	62.21	---
<i>m</i> -Me	0.0072	0.0063	No	48	88.67	0.001
<i>p</i> -Me	0.0126	0.0063	No	34	74.01	---
<i>m</i> -Et	0.0072	0.0063	No	30	42.86	0.001
<i>p</i> -Et	0.0072	0.0063	No	28	63.64	0.001
<i>p</i> -Bu	0.0126	0.0065	No	48	61.22	---
<i>p</i> -Hex	0.0126	0.0126	No	30	62.21	0.001
<i>m</i> -F	0.0126	0.0126	No	36	52.65	0.001
<i>m</i> -Cl	0.0126	0.0126	No	36	53.70	0.001
<i>p</i> -Cl	0.0063	0.0032	No	32	13.18	---
<i>p</i> -Br	0.0084	0.0042	No	78	15.20	---
<i>m</i> -CN	0.0126	0.0063	Si	30	33.71	---
<i>m</i> -COOH	0.0063	0.0032	Si	47	5.05	---
<i>p</i> -COOH	0.0156	0.0078	Si	36	21.97	---
<i>m</i> -NO ₂	0.0072	0.0063	No	40	50.23	0.001
<i>p</i> -NO ₂	0.0072	0.0063	Si	290	58.76	0.001
<i>p</i> -COMe	0.0126	0.0063	Si	52	67.46	---
<i>p</i> -MeO	0.0142	0.0071	No	37	62.61	---
<i>p</i> -CF ₃	0.0160	0.0080	No	96	86.70	0.001

3.2.3 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por su punto de fusión, resonancia magnética nuclear de hidrógeno y de carbono (RMN-¹H y RMN-¹³C), espectroscopia de infrarrojo (IR) y espectroscopía de ultravioleta (UV) y visible. Debido a la insolubilidad de algunas quinonas los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C no pudieron ser determinados. La propiedades físicas y la caracterización espectroscópica de las ANQ's sintetizadas se presenta a continuación.

2-fenilamino-1,4-naftaléndiona (ANQ).

La recristalización de etanol dio 62.21% de rendimiento de ANQ, p.f 200°C, RMN-¹H (CDCl₃) δ (ppm) 6.41 (s, 1H, H-3), 7.25 (m, 3H, 3', 4', 5), 7.43 (2d, 2H, H2', H6'), 7.59 (sb, 1H, NH), 7.64 (td, 1H, J=7.5, 1.4 Hz, H-6 o H-7), 7.77 (td, 1H, J=7.5, J=1.4 Hz, 1H, H-6 o H-7), 8.1 (dt, 2H, J=7.5, 1.4 Hz, H-5 and H-8); RMN-¹³C (CDCl₃) δ (ppm) 101.77 (C3), 122.58 (C5' o C3'), 125.58 (C8), 126.12 (C5), 126.50 (C4'), 129.66 (C6' o C2'), 130.32 (C9), 132.32 (C6), 133.17 (C10), 134.89 (C7), 137.39 (C1'), 144.68 (C2), 182.03 (C1), 183.91 (C4); IR (KBr) 3438, 3316, 1668, 1638, 1596, 1572, 1526, 1446, 1352, 1298, 1243 cm⁻¹, UV-vis (EtOH) λ_{max} 272, 465 nm; EMIQ m/z 249, 232, 220, 204, 193, 165, 144, 129, 105, 77, 57, 43, 41

2-[(4-metoxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-MeOANQ)

La recristalización de etanol dio 62.61% de rendimiento de *p*-MeOANQ, p.f 155-157°C; RMN-¹H (CDCl₃) δ (ppm) 3.80 (s, 3H, OMe), 6.19 (s, 1H, H-3), 6.92 (dq, J=7.5, 1.4 Hz, H3', H5'), 7.17 (dq, J=7.5, 1.4 Hz, H2', 6'), 7.4 (sb, 1H, NH), 7.68 (td, J=7.5, H=1.4 Hz, H7 y 6), 8.09 (dt, J=7.5, 1.4 Hz, H5 y H8), RMN-¹³C (CDCl₃) δ (ppm) 55.60 (CH₃O), 102.56 (C3), 114.94 (C3', C5'), 124.88 (C2', C6'), 126.2 (C8), 126.49 (C5), 130.05 (C1'), 130.48 (C9), 132.24 (C7), 133.42 (C10), 134.93 (C6), 145.72 (C2), 157.71 (C4'), 182.22 (C1), 183.79 (C4), IR

(KBr) 3438, 3220, 1678, 1600, 1566, 1500, 1354, 1290, 1234 cm^{-1} ; UV-vis (EtOH) λ_{max} 271, 480 nm; EMIQ 279, 264, 248, 236, 220, 208, 105, 101; 77.

2-[(3-metilfenil) amino]-1,4-naftaléndiona (*m*-MeANQ).

La recristalización de etanol dio 88.67% de rendimiento de *m*-MeANQ, p.f. 173-175 °C; RMN- ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 2.4 (s, 3H, CH_3), 6.42 (s, 1H, H3), 7.02 (db, 2H, $J=7.5$ Hz, H4', H6'), 7.10 (sb, 1H, 2'), 7.30 (tb, 1H, H5'), 7.54 (sb, 1H, NH), 7.64 (td, 1H, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H6), 7.75 (td, 1H, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H7), 8.12 (dt, 2H, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H5, H8); RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) 21.42 (CH_3), 103.30 (C3), 119.58 (C6'), 122., 123.05 (2') 126.11 (C5), 126.41 (C4', C8), 129.45 (C5'), 130.33 (C9), 132.27 (C6), 133.22 (C10), 134.22 (C7), 137.31 (C2), 139.73 (C1'), 144.69 (C2), 182.06 (C1), 183.92 (C4); IR (KBr) 3436, 3312, 1670, 1628, 1596, 1568, 1528, 1486, 1346, 1292 cm^{-1} ; UV-vis (EtOH) λ_{max} 272, 372 nm; EMIQ m/z 263, 248, 234, 220, 218, 206, 191, 158, 130, 105, 91, 77, 57, 43, 41.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$. Encontrado C:77.18, H:5.05, N:5.30 Calculado C:77.56, H:4.94, N:5.32.

2-[(4-metilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-MeANQ)

La recristalización de acetonitrilo dio 74.01% de rendimiento de *p*-MeANQ, p.f. 210 °C; RMN- ^1H (DMSO) δ (ppm) 2.5 (s, 3H, Me), 6.11 (s, 1H, H3), 7.249 (sb, 4H, H2', H3', H5', H6'), 7.74 (m, 2H, H6, H7), 7.76 (dt, 2H, H-7, H-6), 8.05 (m, 2H, H-8, H-5), 9.00 (sb, 1H, NH); RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) 20.67 (CH_3), 101.77 (C3), 123.53 (C3',5'), 125.29 (C8), 125.99 (C5), 129.63 (C2',6'), 130.41 (C9), 132.14 (C7), 133.00 (C10), 134.53 (C6), 135.30 (C1'), 146.17 (C2), 181.64 (C1), 182.56 (C4); IR (KBr) 3444, 2918, 1668, 1634, 1602, 1572, 1524, 1346, 1296 cm^{-1} . UV-vis (EtOH) λ_{max} 272, 473 nm; EMIQ m/z 263, 248, 234, 220, 218, 206, 158, 130, 105, 91, 77, 57, 43, 41.

2-[(3-etilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*m*-EtANQ)

La recristalización de etanol dio 42.86% de rendimiento de *m*-EtANQ, p f 119-120 °C; RMN- ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 1.26 (t, $J=7$, CH_3), 2.67 (q, $J=7$, CH_2), 6.42 (s, 1H, H3), 7.06(d, 1H, $J=7.5$, H2'), 7.10 (d, $J=7.5$, 1H, H4'), 7.11 (sb, 1H, H6'),

7.32 (t, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H3'), 7.60 (sb, 1H, NH), 7.66 (td, $J=7.5$, $J=4$ Hz, H7), 7.77 (td, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H6), 8.11 (dt, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H5, H8); RMN- ^{13}C (CDCl $_3$) δ 15.40 (CH $_3$), 28.73 (CH $_2$), 103.30 (C3), 119.98 (C6'), 121.98 (C2'), 125.22 (4'), 126.11 (C5), 126.47 (C8), 129.54 (C5'), 130.33 (C9), 132.26 (C7), 133.24 (C10), 134.85 (C6), 137.37 (C3'), 144.72 (C1'), 146.12 (C2), 182.09 (C1), 183.89 (C4); IR (KBr) 3304, 3042, 2960, 1672, 1598, 1568, 1484, 1242 cm^{-1} ; UV-vis (EtOH) λ_{max} 272, 469 nm; EMIQ m/z 277, 260, 248, 234, 220, 206, 204, 172, 165, 144, 130, 105, 91, 77, 51, 43, 41.

C $_{18}$ H $_{15}$ O $_2$ N. Encontrado C:77.37, H:5.37, N:4.95 ; Calculado C: 77.98, H:5.41, N:4.95.

2-[(4-etilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-EtANQ)

La recristalización de etanol dio 63.64% de rendimiento de *p*-EtANQ, p.f. 150-152 °C; RMN- ^1H (CDCl $_3$) δ (ppm) 1.25 (t, 3H, CH $_3$), 2.67 (t, 2H, CH $_2$), 6.37 (s, 1H, H3), 7.21 (ddq, 4H, $J=7.5$, 1.4 Hz, H2', 3', 5', 6'), 7.52 (sb, 1H, NH), 7.65 (td, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H6), 7.76 (td, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H7), 8.10 (dt, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H5, H8); RMN- ^{13}C (CDCl $_3$) δ (ppm) 15.54 (CH $_3$), 28.35 (CH $_2$), 103.11 (C3), 122.94 (C3'), 122.87 (C5'), 126.13 (C8), 126.44 (C5), 129.02 (C2', C6'), 130.35 (C9), 132.22 (C7), 133.27 (C10), 133.27 (C4'), 134.85 (C6), 135.00 (C4'), 141.99 (C1'), 144.99 (C2), 182.11(C1), 183.92 (C4); IR (KBr) 3444, 3284, 3070, 2962, 1680, 1596, 1588, 1516, 1494, 1348, 1296 cm^{-1} ; UV-vis (EtOH) λ_{max} 272, 472 nm; EMIQ m/z 277, 262, 248, 234, 220, 204, 172, 116, 105, 77, 43, 41.

C $_{18}$ H $_{15}$ O $_2$ N. Encontrado C:76.87, H:5.34, N:4.77 Calculado C:77.97, H:5.41, N:5.05

2-[(4-butilfenil)amino]-1,4-naftaléndione (*p*-BuANQ)

La recristalización de etanol dio 61.22 % de rendimiento de *p*-BuANQ, p.f. 112-114 °C; RMN- ^1H (CDCl $_3$) δ (ppm) 1.25 (t, 3H, CH $_3$), 1.60 (q, 2H, CH $_2$), 2.67 (t, 2H, CH $_2$), 6.37 (s, 1H, H3), 7.21 (m, 4H, H2', H3', H5', H6'), 7.52 (sb, 1H, NH), 7.65 (td, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H6), 7.78 (td, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H7), 8.10 (dt, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H5, H8); RMN- ^{13}C (CDCl $_3$) δ (ppm) 13.85, (C10'), 22.24 (C9'), 33.47 (C8'), 35.08 (C7'), 103.11 (C3), 122.75 (C3', 5'), 126.13 (C8), 126.42 (C5), 129.59 (C2' or 6'), 130.46 (C9), 132.17 (C7), 133.38 (C10), 134.38 (C6), 134.97 (C4'), 140.71 (C1'), 145.08 (C2), 182.13 (C1), 183.75 (C4); IR (KBr) 3284, 2922, 1680,

1590, 1566, 1511, 1496 cm^{-1} : UV-vis (EtOH) λ_{max} 272, 472 nm; EMIQ m/z 305, 277, 262, 248, 235, 204, 178, 116, 89, 77, 57, 43.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Encontrado C:78.64, H:6.21, N:4.48 Calculado C:78.68, H:6.22, N:4.59

2-[(4-hexilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-HexANQ)

La recristalización de etanol dio 62.21% de rendimiento de *p*-HexANQ, p.f. 100-101 °C; RMN- ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 6.41 (s, 1H, H2), 7.25 (m, 3H, 3',4',5'), 7.43 (2d, H2' 6'), 7.6 (td, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, 4H), 7.72 (td, 1H, H8), 8.00 (dt, $J=7.5$ Hz, H5); IR (KBr) 3450, 3274, 2922, 1690, 1620, 1596, 1568, 1516, 1412, 1346, 1296, 1242, 1346, 1296, 1242 cm^{-1} ; UV-vis (EtOH) λ_{max} 272, 474 nm; EMIQ m/z 333, 262, 248, 235, 178, 116, 105, 89, 77, 43.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}$. Encontrado C:79.02, H:7.00, N:4.15 Calculado C:79.27, H:6.90, N:4.20.

2-[(3-fluorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*m*-FANQ).

La recristalización de etanol dio 52.65 % de rendimiento de *m*-FANQ, p.f. 196-198 °C; RMN- ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 6.46 (s, H3), 6.91 (td, 1H, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H6'), 7.06 (dt, 1H, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz H4'), 7.08 (sb, 1H, H2'), 7.40 (td, 1H, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H3'), 7.59 (sb, 1H, NH), 7.67 (td, 1H, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H7, 6), 7.77 (td, 1H, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H 6), 8.1 (dt, $J=7.5$, $J=1.4$ Hz, H5, H8); RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) 104.27 (C3), 109.78 (C4'), 112.51 (C6'), 117.88 (C2') 126.20 (C5), 126.58 (C8), 130.85 (C5'), 132.50 (C6), 134.21 (C10), 134.99 (C7), 137.65 (C1'), 144.10 (C2), 181.76 (C1), 183.91 (C4); IR (KBr) 3448, 3316, 3074, 1666, 1640, 1596, 1532, 1354, 1290, 1234 cm^{-1} ; UV-vis (EtOH) λ_{max} 276, 456 nm; EMIQ m/z 267, 266, 239, 238, 222, 211, 185, 183, 162, 149, 129, 105, 83, 69, 57, 55, 43, 41.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NF}$. Encontrado C:71.39, H:3.74, N:5.24. Calculado C:71.64, H:3.73, N:5.22.

2-[(3-clorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*m*-CIANQ).

La recristalización de etanol dió 53.7 % de rendimiento de *m*-CIANQ, p.f. 210 °C; IR (KBr) 3450, 3190, 3066, 1678, 1574, 1522, 1478 cm⁻¹; UV-vis (EtOH) λ_{max} 272, 457 nm; EMIQ m/z 285, 283, 268, 266, 254, 248, 238, 220, 191, 178, 165, 149, 129, 111, 105, 76, 57, 43, 41.

2-[(4-clorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-CIANQ)

La recristalización de etanol dió 13.18 % de rendimiento de *p*-CIANQ, p.f. 256 °C; RMN-¹H (CDCl₃) δ (ppm) 6.38 (s, 1H, H3), 7.23 (dq, 2H, J=7.5, J=1.4 Hz, H2', H6'), 7.41 (dt, 2H, J=7.5, J=1.4 Hz, H3', H5'), 7.56 (sb, 1H, NH), 7.68 (td, J=7.5, J=1.4 Hz, H7), 7.83 (td, J=7.5, J=1.4 Hz, H6), 8.12 (m, 2H, H8, H5); IR (KBr) 3446, 3198, 1678, 1585, 1570, 1518, 1492 cm⁻¹. UV-vis (EtOH) λ_{max} 273, 461 nm; EMIQ m/z 285, 283, 266, 254, 248, 238, 220, 191, 178, 165, 146, 129, 105, 77, 57, 43.

2-[(4-bromofenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-BRANQ)

La recristalización de etanol dió 15.2 % de rendimiento de *p*-BRANQ, p.f. 236-238 °C; IR (KBr) 3456, 1678, 1601, 1570, 1514, 1488 cm⁻¹; UV-vis (EtOH) λ_{max} 273, 463 nm; EMIQ m/z 331, 329, 327, 312, 310, 300, 298, 284, 282, 248, 222, 220, 191, 165, 146, 124, 105, 76, 57, 55, 43, 41

2-[(3-cianofenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*m*-CNANQ)

La recristalización de acetonitrilo dió 33.71 % de rendimiento de *m*-CNANQ, p.f. 296-298°C; IR (KBr) 3306, 3182, 3070, 2226, 1676, 1601, 1575, 1182, 1290, 1234 cm⁻¹; UV-vis (EtOH) λ_{max} 273, 448 nm; EMIQ m/z 274 (100), 257 (7), 246(16), 245 (30), 229 (8), 218 (20), 190 (6), 169(14), 146(40), 105, 104 (15), 77, 76 (12), 57 (4), 43, 41 (4).

2-[(3-carboxifenil)amino]-1,4-naftaléndione (*m*-COOHANQ)

La recristalización de etanol dio 5.05 % de rendimiento de *m*-COOHANQ, p.f. 253-255 °C; IR (KBr) 3438, 3286, 2500, 1682, 1596, 1540, 1522, 1480, 1354, 1290, 1234 cm⁻¹; UV-vis (EtOH) λ_{max} 271, 459 nm. EMIQ m/z 293, 276, 264, 248, 188, 165, 146, 137, 120, 105, 76, 65, 50, 51, 43.

2-[(4-carboxifenil) amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-COOHANQ)

La recristalización de etanol dio 21.97 % de rendimiento de *p*-COOHANQ, p.f. 284 °C; IR (KBr) 3300, 3172, 3073, 2992, 2542, 1678, 1596, 1532, 1420, 1292, 1236 cm⁻¹; UV-vis (EtOH) λ_{max} 287, 460 nm; EMIQ m/z 293, 276, 265, 264, 248, 220, 191, 188, 165, 146, 137, 120, 105, 76, 65, 51, 50, 43.

2-[(4-acetilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-COMeANQ)

La recristalización de etanol dio 67.46 % de rendimiento de *p*-COMeANQ, p.f 255 °C; RMN-¹H (CDCl₃/DMSO) δ (ppm) 2.25 (s, 3H), 6.46 (s, 1H), 7.38 (d, J=7.5, 1.4 Hz, H2), 7.65 (m, 1H), 7.90 (d, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.79 (bs, 1H, 1H, NH); IR (KBr) 3438, 3232, 3088, 1670, 1526 cm⁻¹; UV-vis (EtOH) λ_{max} 302, 459 nm; EMIQ m/z 291, 277, 276, 262, 248, 220, 191, 165, 105, 101, 76, 57, 43, 41.

2-[(4-trifluorometil)fenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-CF₃ANQ)

La recristalización de acetonitrilo dio 86.70 % de rendimiento de *p*-CF₃ANQ, p.f 185-186°C; RMN-¹H (CDCl₃) δ (ppm) 6.43 (s, 1H, H3), 7.51 (vbs, 4H, 2', 3', 5', 6'), 7.65 (bs, 1H, NH), 7.69 (td, 1H, J=7.5, J=1.4 Hz, H6), 7.80 (td, 1H, J=7.5, J=1.4 Hz, H7), 8.11 (dt, 1H, H8 or H5), 8.16 (dt, 1H, H5 or H8); RMN-¹³C (CDCl₃) δ (ppm) 104.06 (C7'), 104.23 (C3), 119.24 (C6'), 122.08 (C2'), 125.48 (C5'), 126.31 (C4'), 126.31(5), 126.66 (C8), 130.37 (C3'), 132.04 (C6), 132.62 (C9), 133.04 (C10), 135.07 (C7), 138.30 (C1'), 144.25 (C2), 181.70 (C1), 183.90 (C4); IR (KBr) 3440, 3234, 3072, 1676, 1634, 1622, 1600, 1574, 1528, 1430, 1330 cm⁻¹; UV-vis (EtOH) λ_{max} 271, 452 nm; EMIQ m/z 317, 300, 298, 296; 288, 272, 248, 241, 220, 212, 146, 145, 105, 76, 69, 57, 43, 41.

$C_{17}H_9O_2NF_3$. Encontrado C:63.87, H:3.09, N:4.36. Calculado C:64.15, H:3.15, N:4.41.

2-[(3-nitrofenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*m*-NO₂ANQ)

La recristalización de acetonitrilo dio 50.23 % de rendimiento de *m*-NO₂ANQ, p.f. 258-260°C; RMN-¹H (DMSO) δ (ppm) 6.3 (s, 1H, H3), 7.7 (t, J=7.5, J=1.4 Hz, H2), 7.98 (dt, J=7.5, J=1.4 Hz, 2H), 8.18 (td, J=7.5, J=1.4 Hz, 1H), 8.25 (st, J=7.5, J=1.4 Hz, 1H); UV-vis (EtOH) λ_{max} 270, 444 nm; EMIQ m/z 294, 277, 265, 248, 247, 219, 191, 189, 165, 146, 129, 105, 76, 57, 43, 41.

2-[(4-nitrofenil)amino]-1,4-naftaléndiona (*p*-NO₂ANQ).

La recristalización de acetonitrilo dio 58.76 % de rendimiento de *p*-NO₂ANQ, p.f. 258-260°C; IR (KBr) 3450, 3192, 1674, 1634, 1592, 1572, 1504, 1342, 1296, 1242 cm⁻¹; UV-vis (EtOH) λ_{max} 263, 443 nm; EMIQ m/z 294, 277, 265, 248, 247, 219, 191, 189, 165, 146, 129, 105, 76, 57, 43, 41.

3.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

3.3.1. PURIFICACIÓN DEL ACETONITRILLO.

La purificación del acetonitrilo se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura. ^[41] Dos litros de acetonitrilo se secaron sobre 200 g del desecante cloruro de calcio durante aproximadamente 24 hr, eliminándose así parte de la humedad, posteriormente, se decantó el acetonitrilo y se destiló sobre 35 g de pentóxido de fósforo. Una vez terminada la destilación, el acetonitrilo se guardó inmediatamente en frascos sellados, a los cuales se les agregaron 100 g de malla molecular #3, previamente secada a 100°C, esto con el propósito de eliminar la humedad que pudiera atrapar del ambiente. El acetonitrilo anhidro se utilizó inmediatamente después de destilarlo.

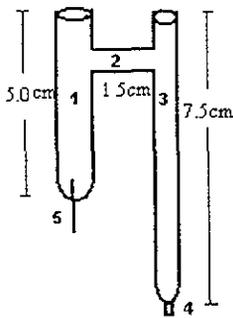
3.3.2. PREPARACIÓN DEL MEDIO ELECTROLÍTICO.

Para las determinaciones electroquímicas en ausencia de protones se utilizó una solución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio Et_4NBF_4 0.1 M en CH_3CN destilado sobre P_2O_5 . Previo a la preparación de las soluciones, el Et_4NBF_4 se secó en el rotaevaporador a 60 °C durante aproximadamente 24 hr. ^[42] Una vez preparada la solución, está se burbujeó durante 50 min con nitrógeno. Para el estudio electroquímico en presencia de protones se adicionó fenol, en concentraciones que variaron de 0.5 a 6.5 mM, al medio electrolítico de Et_4NBF_4 0.1 M/ CH_3CN .

3.3.3. PREPARACIÓN Y PULIDO DE LOS ELECTRODOS.

3.3.3.1 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO SATURADO DE CALOMEL.

Para la elaboración del ESC se requirió de un dispositivo de vidrio en forma de "H" con las siguientes especificaciones (figura 3.3).^[43]



1. Tubo de vidrio de 5.0 cm de largo por 10 mm de diámetro.
2. Tubo de vidrio de 1.5 cm de largo por 5 mm de diámetro
3. Tubo de vidrio de 7.5 cm de largo por 5 mm de diámetro
4. Vicor (vidrio poroso de 2 mm de diámetro y 2 mm de grosor)
5. Alambre de platino

Figura 3.1 Esquema de la "H" de vidrio requerida para la preparación del electrodo saturado de calomel.

En la parte izquierda de la "H"(1) se colocó aproximadamente $\frac{1}{2}$ cm de Hg puro tridestilado hasta cubrir la parte del alambre de Pt (5) que se encuentra dentro del tubo de vidrio. Sobre el mercurio se depositó una suspensión de 0.5 g de Hg_2Cl_2 (calomel) en 5 mL de una solución saturada de KCl, una vez que todas las partículas de calomel suspendidas se depositaron en la superficie del Hg, se llenaron los dos comportamientos (1) y (3) de la "H" con la solución saturada de KCl y se taparon con parafilm para evitar la evaporación de la solución.

Una vez preparado el electrodo de calomel se sumergió la punta del vidrio poroso (vicor) (4) en una solución saturada de KCl por un tiempo de 2 hr con la finalidad de estabilizar al electrodo. Para evitar que la punta de vidrio poroso se quebrara, esta se mantuvo siempre sumergida en solución de KCl saturado cuando el electrodo no se estaba usando.

3.3.3.2 PREACONDICIONAMIENTO DEL ELECTRODO DE PLATINO

Para el pulido del electrodo de platino se preparó una pasta de alúmina (0.05μ) con agua destilada, el electrodo se frotó suavemente con movimiento circular durante 1 a 2 minutos, posteriormente se lavó con suficiente agua destilada y se colocó durante 2 minutos en el aparato de ultrasonido para eliminar completamente cualquier residuo de alúmina. Finalmente se enjuagó con acetona y se dejó secar, resultando una superficie brillante y con un terminado tipo espejo. Este procedimiento se repitió antes de registrar cada voltamperograma, para evitar que estos fueran modificados por algún depósito de material sobre la superficie del electrodo de trabajo.

3.3.4. ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

Para el estudio por voltamperometría cíclica de las diferentes 2-anilino-1,4-naftoquinonas se eligió acetonitrilo como disolvente, debido a su alta constante dieléctrica y su baja viscosidad, además del hecho de que la mayor parte de los compuestos orgánicos son solubles en dicho disolvente. También se ha demostrado que el acetonitrilo presenta un amplio intervalo de potencial con varios electrólitos soporte tanto en la región catódica como en la región anódica.^[44] Como electrólito soporte se eligió el Et_4NBF_4 debido a que este no forma complejos con la semiquinona.^[30]

En todos los experimentos de voltamperometría cíclica se utilizó una celda de tres electrodos: un electrodo de Pt de 2 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como contraelectrodo y finalmente como referencia se utilizó un electrodo saturado de calomel ESC (figura 3.3). Previo a la determinación de los voltamperogramas cíclicos para las anilino-naftoquinonas sustituidas, se efectuaron barridos de potencial sobre la solución del medio electrolítico (Et_4NBF_4 0.1 M en CH_3CN), tanto en presencia como en ausencia de fenol, con el propósito de determinar el intervalo de potenciales en los cuales el sistema es estable, es decir, no presenta reacciones electroquímicas que pudieran interferir con el comportamiento de la sustancia de interés.

La concentración de las soluciones de las anilino-naftoquinonas se varió desde 0.2 mM hasta 1 mM dependiendo de su solubilidad. Previo a las determinaciones electroquímicas, todas las soluciones se burbujearon con N_2 durante 50 min. En este trabajo, la atmósfera inerte fue de particular importancia, debido a que el oxígeno que puede estar disuelto en la solución, no sólo puede reducirse a potenciales cercanos a los potenciales de reducción de las quinonas, sino que además, es capaz de oxidar al anión-

radical generado en la primera etapa de reducción, al igual como lo hace con otras quinonas.^[45] La preparación de las soluciones se realizó inmediatamente antes de cada experimento.

Debido a que el sistema quinona es electroactivo en la zona de reducción, los voltamperogramas cíclicos de las 2-anilino-1,4-naftoquinonas se trabajaron haciendo el barrido en sentido negativo (catódico). Se trabajó a temperatura ambiente a velocidades de barrido que van desde 5 hasta 10,000 mV/s. Se estudió también el efecto de adicionar cantidades crecientes de fenol, para lo cual se trabajó a 10 diferentes concentraciones de fenol (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 y 6.5 mM) haciendo el barrido a velocidad de 100 mV/s. Posteriormente se determinaron los voltamogramas cíclicos de las anilino naftoquinonas en presencia de fenol 6.5 mM, haciendo el barrido de potencial a diferentes velocidades de barrido (de 50 a 10000 mV/s). Se estudió también el comportamiento voltamperométrico de estos compuestos en presencia de fenol 6.5 mM, respecto a la concentración de la anilino naftoquinona. Se trabajaron concentraciones 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 mM para las anilino naftoquinonas y en todos los casos la concentración de fenol fue 6.5 mM.

Los voltamperogramas cíclicos de todos los compuestos se obtuvieron midiendo la corriente i en el electrodo de trabajo como una función del potencial $E(V)$ vs ESC. La figura 3.2 muestra el formato estándar utilizado para los datos voltamperométricos, de acuerdo a esto, las corrientes positivas muestran la presencia de reacciones de reducción, mientras que las corrientes negativas indican la existencia de reacciones de oxidación. Conociendo que el potencial es una medida de la cantidad de energía requerida para la reacción de reducción y/o oxidación, de la figura 3.2 puede observarse que al incrementar el potencial en dirección negativa, la reducción electroquímica se hace más difícil, mientras que lo contrario ocurre para la reacción de oxidación.

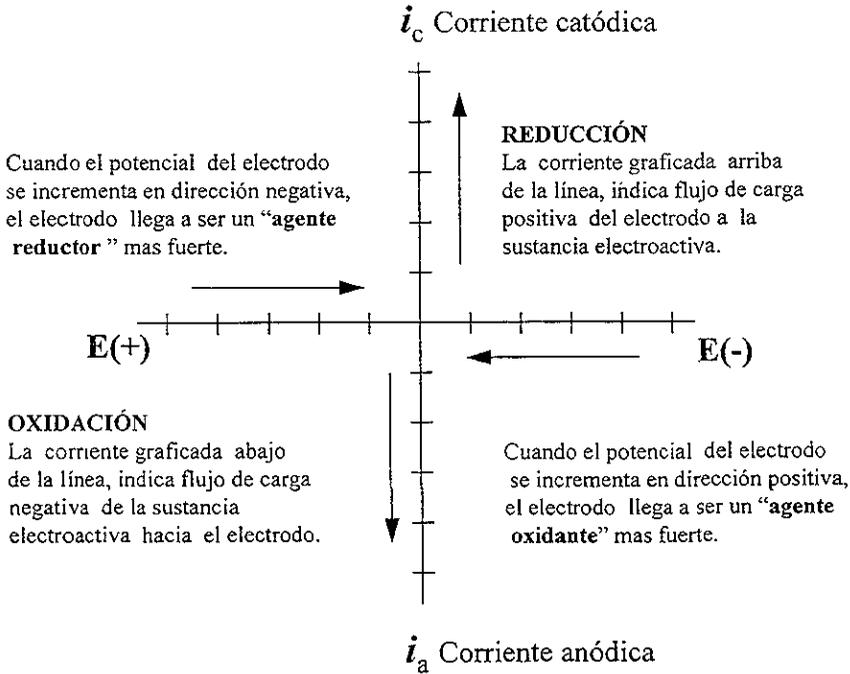


Figura 3.2 Formato estándar para los datos voltamperométricos.

Con el fin de establecer un sistema de referencia que considere las condiciones experimentales características de nuestro sistema, los potenciales rédox informados en este trabajo están referidos al par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+) de acuerdo a la recomendación de la IUPAC. ^[46] En este caso $E(Fc/Fc^+) = 399 \text{ mV vs ESC}$.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. SÍNTESIS DE LAS 2-ANILINO-1,4-NAFTOQUINONAS SUSTITUIDAS.

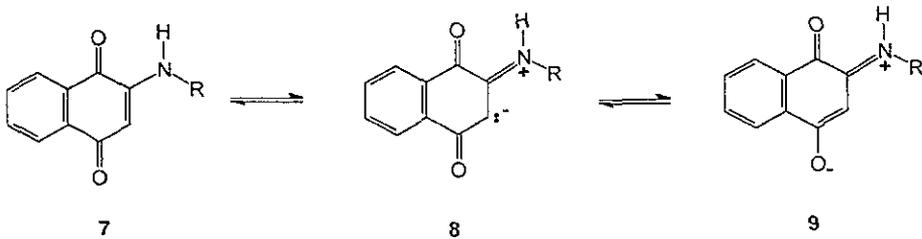
En este trabajo se sintetizaron diecinueve diferentes 3' y 4'-sustituidas-2-anilino-1,4-naftoquinonas (tabla 4.1). Es importante mencionar, que los compuestos *m*-MeANQ, *m*-EtANQ, *p*-EtANQ, *p*-BuANQ, *p*-HexANQ, *m*-FANQ, *m*-CNANQ, *p*-CF₃ANQ y *m*-NO₂ANQ a la fecha no han sido previamente descritos en la literatura, por lo que se consideran nuevos compuestos. La síntesis de las 2-anilino-1,4-naftoquinonas (ANQ's) se realizó siguiendo el método de Mohammed^[39], mediante una reacción de sustitución nucleofílica (1,4) de la anilina sustituida correspondiente con la 1,4-naftoquinona. El mecanismo general en disolventes próticos, tales como etanol, se presenta en los esquemas 4.1 y 4.2

Tabla 4.1. Estructuras y nombres químicos de las 2-anilino-1,4-naftoquinonas sintetizadas.

R	Compuesto	Clave
H	2-fenilamino-1,4-naftaléndiona	ANQ
<i>p</i> -MeO	2-[(4-metoxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -MeOANQ
<i>m</i> -Me	2-[(3-metilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>m</i> -MeANQ
<i>p</i> -Me	2-[(4-metilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -MeANQ
<i>m</i> -Et	2-[(3-etilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>m</i> -EtANQ
<i>p</i> -Et	2-[(4-etilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -EtANQ
<i>p</i> -Bu	2-[(4-butilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -BuANQ
<i>p</i> -Hex	2-[(4-hexilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -HexANQ
<i>m</i> -F	2-[(3-fluorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>m</i> -FANQ
<i>m</i> -Cl	2-[(3-clorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>m</i> -ClANQ
<i>p</i> -Cl	2-[(4-clorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -Cl ANQ
<i>p</i> -Br	2-[(4-bromofenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -Br ANQ
<i>m</i> -CN	2-[(3-cianofenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>m</i> -CNANQ
<i>m</i> -COOH	2-[(3-carboxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>m</i> -COOHANQ
<i>p</i> -COOH	2-[(4-carboxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -COOHANQ
<i>p</i> -COCH ₃	2-[(4-acetilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -COMeANQ
<i>p</i> -CF ₃	2-[(4-((trifluorometil)fenil)amino)-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -CF ₃ ANQ
<i>m</i> -NO ₂	2-[(3-nitrofenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>m</i> -NO ₂ ANQ
<i>p</i> -NO ₂	2-[(4-nitrofenil)amino]-1,4-naftaléndiona	<i>p</i> -NO ₂ ANQ

En ninguno de los casos se obtuvo el compuesto 2,3-disustituido, esto se explica por:

1. *Efecto estérico*. La sustitución de una molécula de anilina en la posición 2 de la 1,4-naftoquinona impide la entrada de una segunda anilina en la posición 3 debido al impedimento estérico.
2. *Disminución del carácter electrofílico del carbono 3*. El átomo de nitrógeno en la posición 2 de la 1,4-naftoquinona participa en la neutralización de la carga positiva necesaria para la adición de una segunda molécula de anilina (Esquema 4.3).



Esquema 4.3

4.2 RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS.

Con el propósito de conocer como los cambios estructurales pueden modificar el comportamiento electroquímico de los compuestos conteniendo el sistema quinona, en este trabajo se estudiaron las diferentes 2-anilino-1,4-naftoquinonas sustituidas mostradas en la tabla 4.1. Todos estos compuestos tienen en común el sistema 2-anilino-1,4-naftoquinona (ANQ) y difieren entre sí con respecto al sustituyente localizado en las posiciones *meta*- y *para*- del anillo de la anilina. Los sustituyentes se eligieron de tal manera, que los efectos electrónicos variaran en un intervalo tan amplio como fuera posible. Se sintetizaron también compuestos sustituidos con cadenas hidrocarbonadas lineales de 1, 2, 4 y 6 átomos de carbono (compuestos *m*-MeANQ, *p*-MeANQ, *m*-EtANQ, *p*-EtANQ, *p*-BuANQ y *p*-HexANQ), con el propósito de estudiar la capacidad de estos grupos para interaccionar con el centro electroactivo.

Conociendo que la trayectoria de reducción de los compuestos quinoides depende de las condiciones del medio, en particular, de la presencia y/o ausencia de donadores de protones presentes en el medio, en la presente investigación, se realizó el estudio del efecto de los sustituyentes sobre la reducción electroquímica del sistema quinona en las ANQ's, en dirección catódica en dos diferentes medios electrolíticos:

- a) *Medio Aprótico*. Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo.
- b) *Medio Prótico*. Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo + fenol 6.5 mM

4.2.1. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LAS ANQ's EN MEDIO APRÓTICO

El voltamperograma cíclico de la ANQ 1 mM en Et_4NBF_4 0.1M/ CH_3CN (figura 4.1) muestra el comportamiento típico de las quinonas en este medio.^[18] En la figura 4.1 se observa, que en las condiciones del experimento, la ANQ solamente presentó los picos correspondientes a la reducción reversible de $\text{Q} + e \rightleftharpoons \text{Q}^-$ (picos Ic y Ia) y de $\text{Q}^- + e \rightleftharpoons \text{Q}^{2-}$ (picos IIc y IIa) y no se presentaron picos formados por la oxidación y/o reducción de especies intermediarias originadas por reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia de carga.

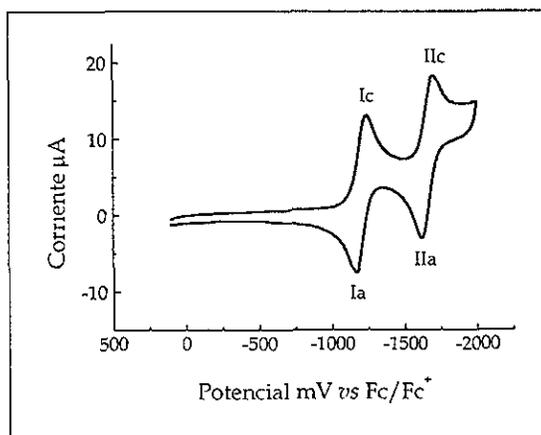


Figura 4.1 Voltamperograma cíclico de ANQ 1 mM en Et_4NBF_4 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo : Pt. Velocidad de barrido : 100 mV/s.

Conociendo que la hidroquinona dianión Q^{2-} es una especie química muy inestable, la cual se protona rápidamente en presencia de especies donadoras de protones,^[47] la reversibilidad de la segunda onda, en la ANQ (figura 4.1), es una clara indicación de que el sistema electrolítico está perfectamente libre de trazas de humedad.

Con excepción de *m*-COOHANQ, *p*-COOHANQ, *m*-NO₂ANQ y *p*-NO₂ANQ, las cuales mostraron voltamperogramas cíclicos mas complicados, todas las demás ANQ's (tabla 4.1) esencialmente presentaron un comportamiento voltamperométrico muy similar al mostrado en la figura 4.1. Al igual que en ANQ, en todos los casos se vislumbró la presencia de dos sistemas reversibles de un electrón cada una. La primera transferencia de un electrón debida al par rédox Q/ Q⁻ (onda I), se observó en el intervalo de -1067 a -1236 mV vs Fc/Fc⁺, mientras que la segunda transferencia correspondiente al par Q⁻ / Q²⁻ (onda II) apareció en el intervalo de -1312 a -1809 mV vs Fc/Fc⁺.

Es importante mencionar, que excepto para los compuestos *m*-COOHANQ, *p*-COOHANQ, *m*-NO₂ANQ y *p*-NO₂ANQ, la forma de las curvas voltamperométricas observada para las demás ANQ's, es también muy similar a la obtenida para la naftoquinona (NQ) (figura 4.2), estos resultados sugieren que las diferentes anilinas, sustituidas en la posición 2 de la naftoquinona, no están directamente involucradas en la reacción de electrodo, y que por lo tanto, el comportamiento electroquímico es el mismo.

En la tabla 4.2 se muestran los potenciales de media onda, $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, correspondientes a las ondas I y II para cada una de las ANQ's estudiadas, se presentan también los parámetros voltamétricos: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$, la relación i_{pa}/i_{pc} y la función corriente $i_{pc} / v^{1/2}$

De los resultados de la tabla 4.2, se observa, que con excepción de los cuatro compuestos anteriormente mencionados, en todos los demás compuestos estudiados se encontró que:

- En ambas ondas, los valores de ΔE_p están cercanos al valor teórico de 60.0 mV/n, para procesos reversibles de un electrón.^[48]
- Las relaciones de corriente de pico anódico/ corriente de pico catódico i_{pa}/i_{pc} para las dos ondas están cercanas a la unidad.

c) El valor de la función corriente $i_{pc} / v^{1/2}$ se mantiene constante, en el intervalo de 50 a 1000 mV/s, tanto para la onda I como para la onda II.

Estos resultados confirman que en todos los compuestos, ambas ondas involucran procesos reversibles de un electrón, además de que sugiere, que los aniones-radicales y los dianiones formados durante el proceso de electrodo, son especies químicas relativamente estables en el medio electrolítico. De esto, es posible afirmar, que la sustitución de las diferentes anilinas no cambia el mecanismo de reducción del sistema quinona, de acuerdo con esto, puede decirse, que en este caso, la sustitución de diferentes grupos donadores y/o atractores de electrones, en las posiciones *meta*- y *para*- del anillo de la anilina, únicamente modifica la distribución electrónica en la parte electroactiva de la molécula. Una explicación detallada del efecto de los sustituyentes sobre la reducción electroquímica del sistema quinona se presenta en la sección 4.2.3.

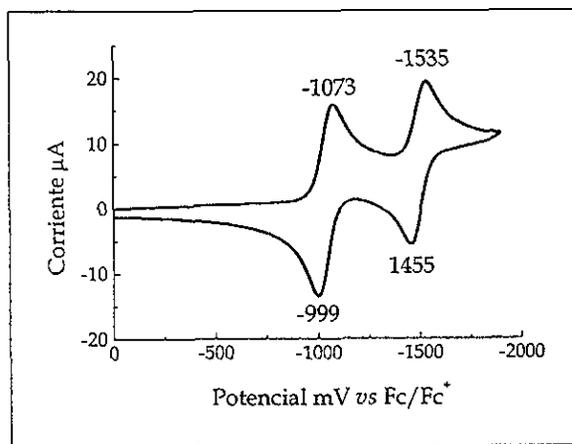


Figura 4.2 Voltamperograma cíclico de NQ 1 mM en Et_4NBF_4 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo : Pt. Velocidad de barrido : 100 mV/s.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 4.2 Parámetros electroquímicos^a de las 2-anilino-1,4-naftoquinonas en Et₄NBF₄ 0.1 M / acetonitrilo.

COMPUESTO	E _{1/2} /mV		i _{pc} /v ^{1/2} /μA		i _{pa} /i _{pc}		ΔE _p /mV	
	onda I	onda II	onda I	onda II	onda I	onda II	onda I	onda II
NQ	-1036	-1495	0.08	0.07	1.01	1.11	73	73
<i>p</i> -MeOANQ	-1236	-1809	0.07	0.07	1.00	0.89	69	74
<i>p</i> -EtANQ	-1218	-1749	0.08	0.07	1.02	0.83	64	70
<i>p</i> -BuANQ	-1217	-1770	0.08	0.07	0.95	0.71	64	86
<i>m</i> -EtANQ	-1216	-1665	0.07	0.06	0.92	0.94	75	80
<i>p</i> -MeANQ	-1216	-1673	0.08	0.07	0.99	0.76	67	75
<i>p</i> -HexANQ	-1215	-1720	0.08	0.06	1.05	0.72	70	68
<i>m</i> -MeANQ	-1213	-1685	0.07	0.06	0.98	0.76	73	81
ANQ	-1209	-1685	0.08	0.07	0.99	0.90	70	69
<i>p</i> -BrANQ	-1176	-1642	0.07	0.07	1.01	0.78	61	59
<i>p</i> -ClANQ	-1173	-1608	0.07	0.07	1.08	0.62	65	65
<i>m</i> -FANQ	-1163	-1567	0.07	0.07	1.06	0.92	70	82
<i>p</i> -CF ₃ ANQ	-1147	-1602	0.07	0.06	0.93	0.97	70	63
<i>m</i> -ClANQ	-1145	-1520	0.08	0.07	0.99	0.93	70	64
<i>m</i> -CNANQ	-1133	-1612	0.08	0.07	1.08	0.84	97	74
<i>p</i> -COMeANQ	-1126	-1554	0.08	0.07	0.98	0.96	68	66
<i>m</i> -NO ₂ ANQ	-1104	-1312	---- ^b	---- ^b	---- ^b	---- ^b	115	39
<i>p</i> -NO ₂ ANQ	-1067	---- ^b	---- ^b	---- ^b	---- ^b	---- ^b	108	---- ^b
<i>m</i> -COOH	-880	-1211	---- ^b	---- ^b	0.29	0.90	162	64
<i>p</i> -COOH	-917	---- ^b	---- ^b	---- ^b	0.14	---- ^b	341	---- ^b

^a Determinados por voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Electrodo de trabajo, Pt; contraelectrodo, Pt. Los potenciales están reportados con respecto al par Fc/Fc⁺.

^b Estos valores no pudieron ser determinados debido a que los picos no estuvieron bien definidos.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

El cambio en el comportamiento voltamperométrico observado para los compuestos *m*-COOHANQ y *p*-COOHANQ (figura 4.3), en relación a las demás ANQ's, es indicativo de que algún efecto adicional, está operando sobre el proceso de electrodo.

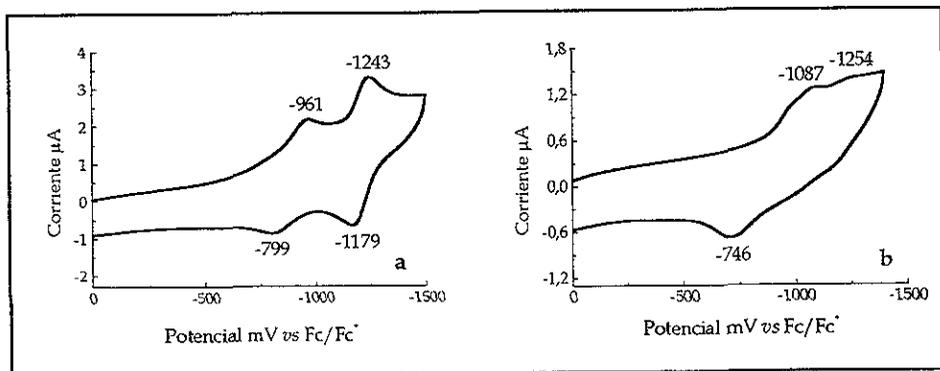
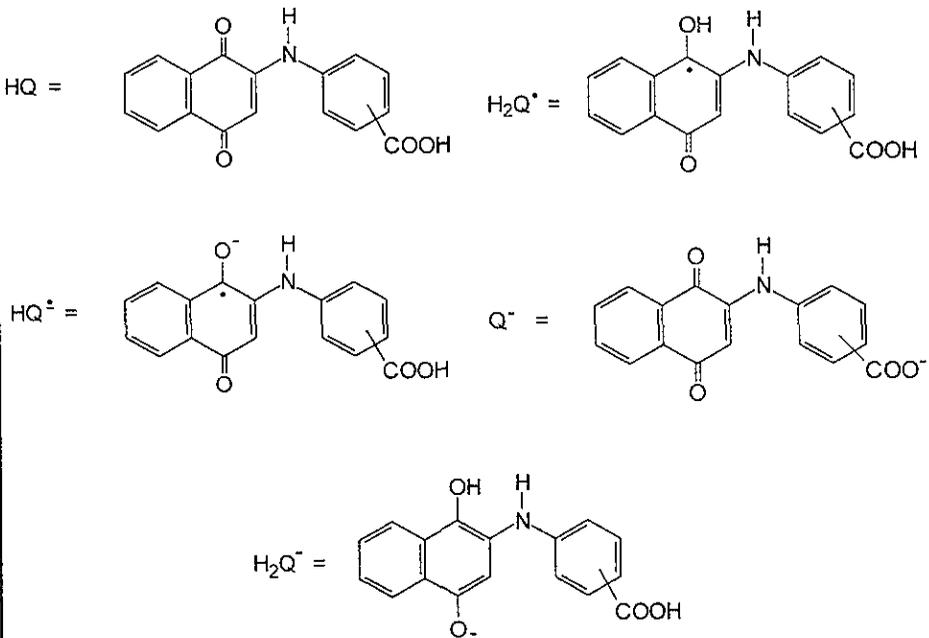
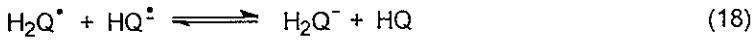
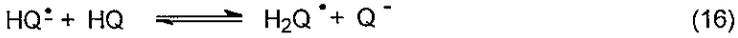


Figura 4.3 Voltamperogramas cíclicos de: a) *m*-COOHANQ, 0.35 mM; b) *p*-COOHANQ 0.2 mM en Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo : Pt. Velocidad de barrido : 100 mV/s.

Debe tenerse en mente que los ácidos carboxílicos tienden a liberar un ion hidrógeno con facilidad, por lo que la reacción de autoprotonación de las especies en solución puede ocurrir, modificando el mecanismo de reacción, lo cual se manifiesta por el cambio en la forma de las curvas voltamperométricas.

Como ya se mencionó en la introducción de esta tesis (sección 2.2.1), la electroreducción de compuestos quinoides en presencia de donadores de protones obedece a un esquema de reacciones generales (esquema 2 5) Así, la reducción electroquímica de los compuestos *m*-COOHANQ y *p*-COOHANQ puede interpretarse como el resultado de la secuencia de reacciones mostradas en el esquema 4 4.

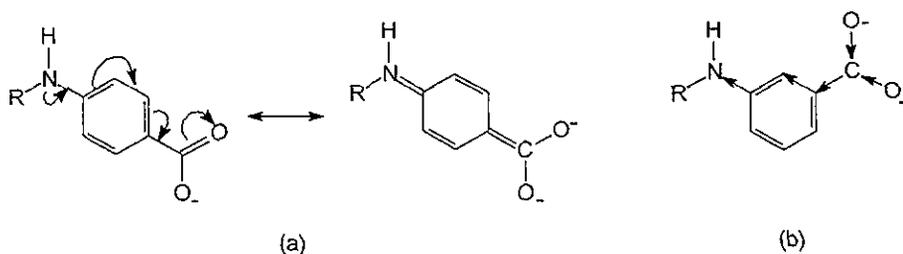
MECANISMO DE REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE
m-COOHANQ y *p*-COOHANQ



Esquema 4 4

De acuerdo con el esquema 4.4, se puede considerar que al potencial del primer pico de reducción ocurre la reducción de QH al anión radical $QH^{\cdot-}$, la protonación de $QH^{\cdot-}$, para dar el radical neutro protonado QH_2^{\cdot} y la reducción de dicho radical a QH_2^- (reacciones 15-17). La gran separación entre el potencial de pico catódico y el potencial del pico anódico (ΔE_p), para la primera onda (tabla 4.2) indica que en las condiciones del medio, el anión radical $QH^{\cdot-}$ desaparece como consecuencia de las reacciones (16 y 18).

Por otro lado, al potencial del segundo pico catódico se lleva a cabo la reducción de $Q^{\cdot-}$ formado en la reacción (16). Es importante notar, que en el compuesto *m*-COOHANQ, la segunda onda de reducción es mucho mas pronunciada que en el *p*-COOHANQ. Una posible explicación a esto, es que en el compuesto *p*-COOHANQ, el par libre de electrones del nitrógeno en posición *para* al carboxilo intensifica la carga negativa del anión disminuyendo el grado de disociación del grupo -COOH (esquema 4.5a), mientras que en el *m*-COOHANQ, el efecto inductivo atractor de electrones del nitrógeno en posición *meta* al carboxilo hace más factible la ionización del ácido carboxílico (esquema 4.5b).^[49]



Esquema 4.5

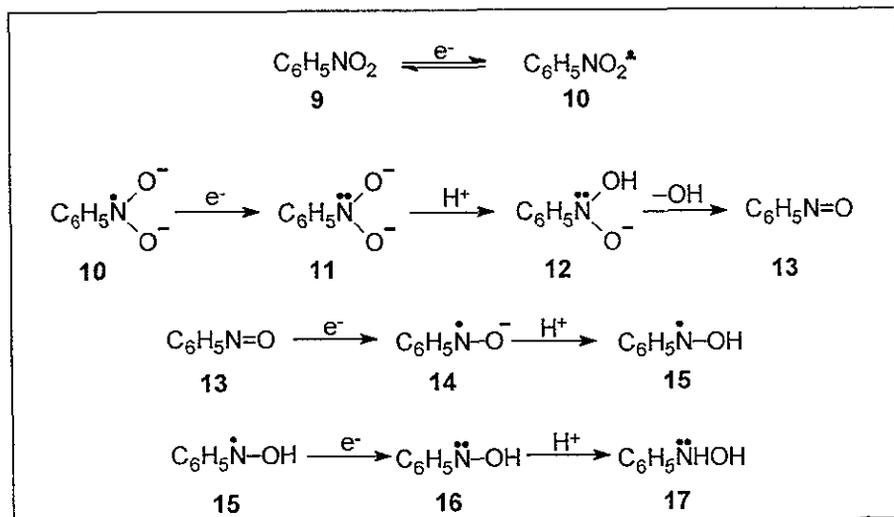
La complejidad de los voltamperogramas cíclicos de *m*-NO₂ANQ y *p*-NO₂ANQ, indica que el grupo nitro también es electroactivo en la zona anódica estudiada.

El voltamperograma cíclico a 900 mV/s de la *m*-NO₂ANQ, mostró durante el primer barrido que se inició en 100 mV hacia un potencial negativo de -2100 mV vs Fc/Fc⁺, cuatro picos catódicos no muy bien definidos en -1162, -1331, -1685 y -2045 mV (figura 4.4a). Al invertir el sentido del potencial, se encontró que el pico más catódico (-2045 mV), no mostró un pico anódico correspondiente, mientras que los otros tres picos catódicos si mostraron su correspondiente pico anódico.

De acuerdo con lo descrito en la literatura,^[50] la reducción electroquímica de los compuestos nitro aromáticos en disolventes apróticos, procede en dos pasos, primero, la reducción reversible de un electrón, correspondiente a la formación del anión-radical **10** (esquema 4.6) y segundo una reacción de reducción irreversible, debida a la transferencia de tres electrones. Esta última reducción, está asociada a la serie de reacciones iniciadas por la reducción del anión radical **10** al correspondiente dianión **11**, este intermediario fuertemente básico, es capaz de sustraer rápidamente un protón de sus alrededores para producir la especie **12**, la que rápidamente pierde un ion hidroxilo para producir el nitroso compuesto **13**, el cual finalmente se reduce a la hidroxilamina **17** (Esquema 4.6)

Con el propósito de identificar cuales picos corresponden a la reducción del grupo nitro y cuales a la reducción del sistema quinona, se realizó la voltamperometría cíclica de *m*-nitroanilina bajo las mismas condiciones experimentales que *m*-NO₂ANQ. El voltamperograma cíclico de *m*-nitroanilina (figura 4.4b) mostró dos picos catódicos en -1622 y -2072 mV y un pico anódico en -1551 mV. Cuando el sentido del potencial se invirtió en -1750 mV, se observó que el pico anódico en -1551 mV está asociado al pico catódico en -1622 mV ($E_{1/2} = -1587$ mV). El ΔE_p de 71 mV y la relación $i_{pa}/i_{pc} \cong 1$, están de acuerdo con el mecanismo propuesto para la transferencia reversible de un solo electrón (esquema 4.6). El pico catódico en -2072, característico de un sistema

irreversible, presenta una altura de aproximadamente el triple de la altura correspondiente al sistema reversible en $E_{1/2} = -1587$ mV, lo que concuerda con la reducción de tres electrones de $R\text{-NO}_2^-$ a RNH-OH .



Esquema 4.6

Al comparar el voltamperograma cíclico de *m*-NO₂ANQ con el de *m*-nitroanilina (figuras 4.4a y b respectivamente), se puede decir, que los picos catódicos en -1685 y -2045 mostrados para *m*-NO₂ANQ (figura 4.5a) corresponden a la reducción del grupo nitro, mientras que los picos mal definidos en -1162 y -1331 corresponden a la reducción de Q a Q⁻ y de Q⁻ a Q²⁻ respectivamente.

Es importante señalar, que el comportamiento voltamperométrico mostrado para *p*-NO₂ANQ fue muy similar al mostrado para *m*-NO₂ANQ, sin embargo, en la figura 4.5 se observa que los picos correspondientes al sistema quinona, están aun menos definidos que en el *m*-NO₂ANQ.

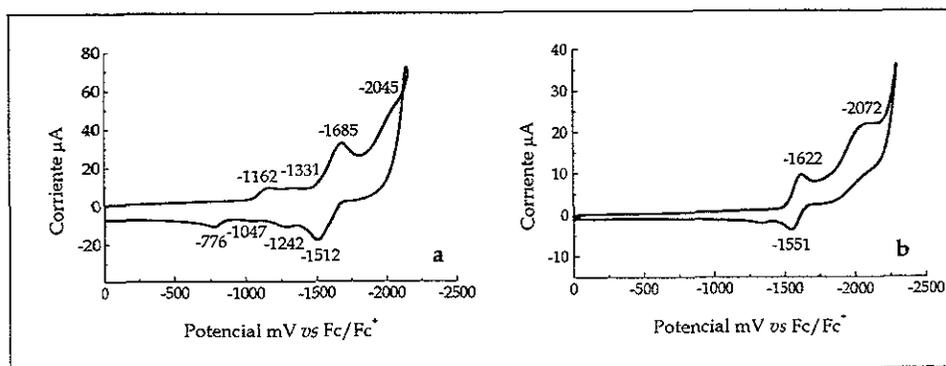


Figura 4.4 Voltamperogramas cíclicos de a) *m*-NO₂ANQ, 0.35 mM ; b) *m*-nitroanilina 0.2 mM en Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo : Pt. Velocidad de barrido : 900 mV/s.

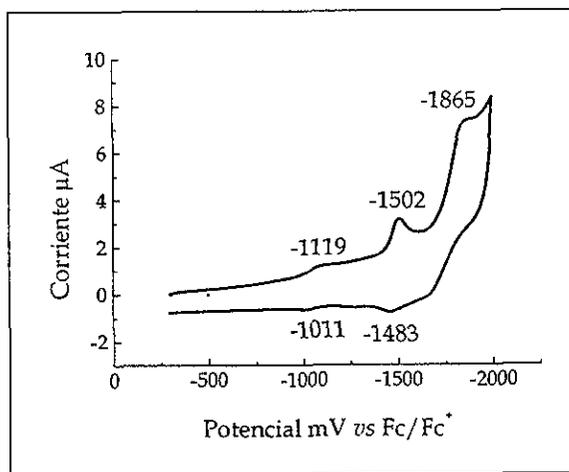
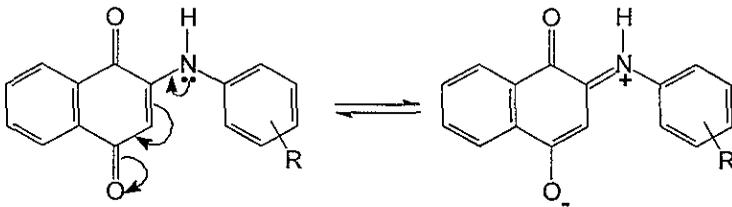


Figura 4.5 Voltamperograma cíclico de *p*-NO₂ANQ, 0.25 mM en Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo : Pt. Velocidad de barrido : 100 mV/s.

4.2.1.1 EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES

Con base en los resultados mostrados en la tabla 4.2, es importante hacer notar, que independientemente del tipo y/o posición del sustituyente en el anillo de la anilina, los potenciales $E_{1/2}$, tanto para la primera como para la segunda onda, cambiaron a potenciales mas negativos que el potencial correspondiente a la naftoquinona (NQ) no sustituida. Dichos cambios catódicos se explican de acuerdo con el efecto de resonancia del grupo amino, el cual resulta de la deslocalización del par libre de electrones del nitrógeno hacia el sistema enona (esquema 4.7), provocando así un incremento en la densidad electrónica del sistema quinona, lo que ocasiona que las ANQ's sean mas difíciles de reducir que la naftoquinona no sustituida.



Esquema 4.7

Cabe destacar, que la magnitud de los cambios catódicos depende de la naturaleza y posición de los sustituyentes en el anillo de la anilina. Así, la introducción de grupos electro-donadores cambió los potenciales $E_{1/2}$ a una región mas negativa (cambio catódico) que el $E_{1/2}$ correspondiente al compuesto padre (ANQ) y *vice versa*; la introducción de sustituyentes electro-atradores, cambió los potenciales $E_{1/2}$ a una región menos negativa (cambio anódico). Dicho comportamiento concuerda con lo esperado, que los grupos electro-atradores disminuyen la densidad electrónica en el grupo electroactivo haciendo mas fácil el proceso de reducción^[32] (ver tabla 4.2).

Es importante hacer notar que toda la discusión que a continuación se hace se refiere a la transferencia del primer electrón, es decir, en donde la naturaleza de las moléculas tiene una influencia directa sobre el intercambio del primer electrón. La comparación de los potenciales rédox se realizó a una velocidad de 100 mV/s.

En la figura 4.6a-d se presentan los voltamperogramas cíclicos para los compuestos conteniendo cadenas alquílicas sustituidas en la posición *para* del anillo de la anilina (*p*-MeANQ, *p*-EtANQ, *p*-BuANQ y *p*-HexANQ), los resultados muestran, que las cuatro cadenas alquílicas poseen un poder donador de electrones análogo, ya que en todos los casos la magnitud del cambio catódico con respecto a ANQ para la reducción de Q a Q⁻ fue muy similar (*p*-MeANQ, 7 mV; *p*-EtANQ, 9 mV; *p*-BuANQ, 8 mV y *p*-HexANQ, 6 mV). Todos los cambios anódicos y catódicos que se mencionarán a continuación, estarán referidos al compuesto padre (ANQ). Es importante mencionar que cuando los grupos metilo y etilo se encuentran en la posición *meta* del anillo de la anilina, el cambio catódico observado para la onda I es ligeramente menor, que cuando estos sustituyentes se encuentran en la posición *para* (*m*-MeANQ, 4 mV y *m*-EtANQ, 7 mV) (figura 4.6e y f).

La figura 4.7 muestra, que cuando un grupo metoxi se encuentra como sustituyente en la posición *para*, el cambio catódico observado es mucho mayor (27 mV), aproximadamente cuatro veces el cambio catódico obtenido para las ANQ's sustituidas con grupos alquilo. Estos resultados sugieren, que los pares libres de electrones del oxígeno del grupo metoxi, provocan que haya una mayor deslocalización del par libre de electrones del nitrógeno hacia el sistema quinona, ocasionando con ello, que se requiera una mayor cantidad de energía para su reducción (1V = 23 Kcal).

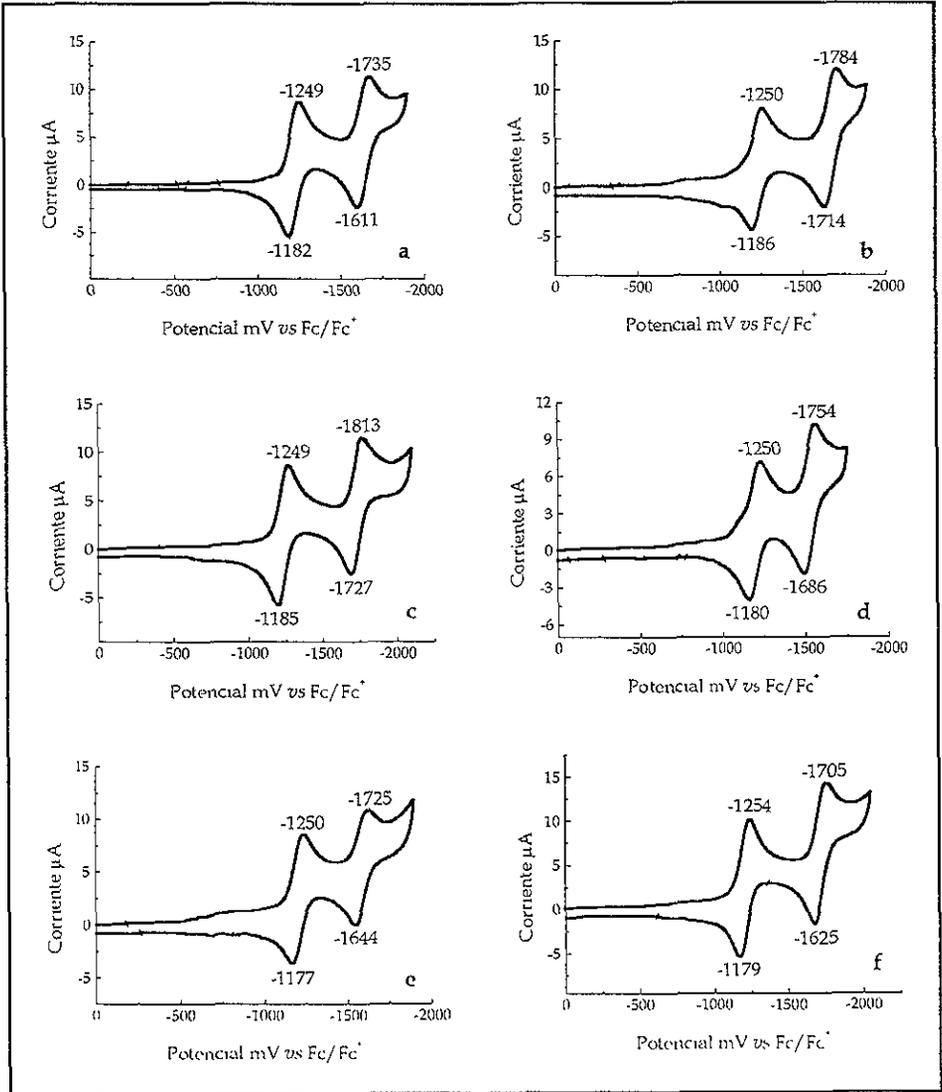


Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos de a) *p*-MeANQ, 1 mM ; b) *p*-EtANQ, 0.87 mM ; c) *p*-BuANQ, 0.96 mM ; d) *p*-HexANQ, 0.84mM ; e) *m*-MeANQ, 0.77 mM ; f) *m*-EtANQ, 0.93 mM en Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo · Pt. Velocidad de barrido 100 mV/s.

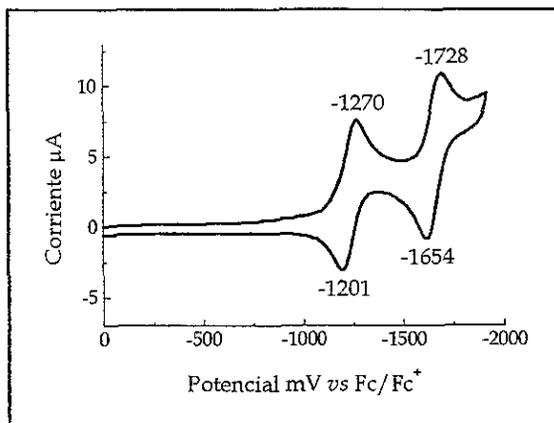


Figura 4.7 Voltamperograma cíclico de *p*-MeOANQ 1 mM en Et_4NBF_4 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo · Pt Velocidad de barrido : 100 mV/s.

De acuerdo con la literatura,^[49] los halógenos son considerablemente más electronegativos que el carbono, lo que genera un momento dipolar en el enlace carbono-halógeno. No obstante, los halógenos poseen también pares electrónicos no compartidos que pueden deslocalizarse hacia el anillo bencénico. De esta manera, los halógenos presentan un equilibrio entre la atracción de electrones vía inductiva y la donación de electrones vía resonancia.

Es importante hacer notar, que en todos los compuestos sustituidos con halógenos (*m*-ClANQ, *m*-FANQ, *p*-ClANQ y *p*-BrANQ) (figura 4.8) se observaron potenciales $E_{1/2}$ (onda I) menos catódicos que el potencial $E_{1/2}$ correspondiente a ANQ (tabla 4.2), dicho comportamiento indica, que en este caso, el efecto atractor de electrones por efecto inductivo de los halógenos es mucho más pronunciado que el efecto donador por resonancia

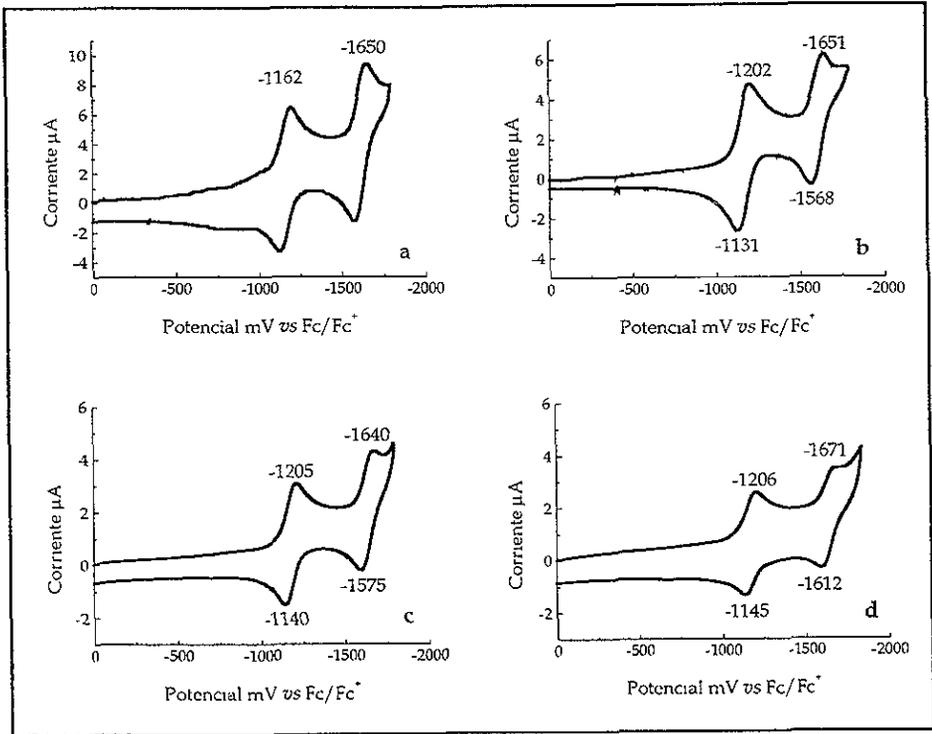


Figura 4.8 Voltamperogramas cíclicos de a) *m*-CIANQ, 1 mM; b) *m*-FANQ, 0.84 mM; c) *p*-CIANQ, 0.21 mM; d) *p*-BrANQ, 0.25 mM en Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo : Pt. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Al comparar el potencial $E_{1/2}$ (onda I) de *m*-CIANQ con el de *p*-CIANQ, se observa, que como era esperado, el cambio anódico es mayor cuando el cloro está sustituido en la posición *meta*, que cuando está en la posición *para* (*m*-CIANQ, 64 mV y *p*-CIANQ, 36 mV). Por otra parte, se observó que *p*-CIANQ mostró un cambio anódico mayor, que *p*-BrANQ (33 mV), lo que está de acuerdo con la mayor diferencia de electronegatividad en el enlace C-Cl, que en el enlace C-Br.

La magnitud del cambio anódico observado para los grupos electro-atractores en posición *para* (*p*-COMeANQ, 83 mV; *p*-NO₂ANQ, 142 mV y *p*-CF₃ANQ, 63 mV) muestra que, sustituyentes tales como acilo (figura 4.9a) y nitro (figura 4.5), los cuales están insaturados en el punto de unión, presentaron cambios anódicos mucho más pronunciados que en el caso de los sustituyentes atractores de electrones, tales como trifluorometilo (figura 4.9b) y halógenos (figura 4.8), en los cuales la capacidad atractora de electrones es a través de efectos inductivos.

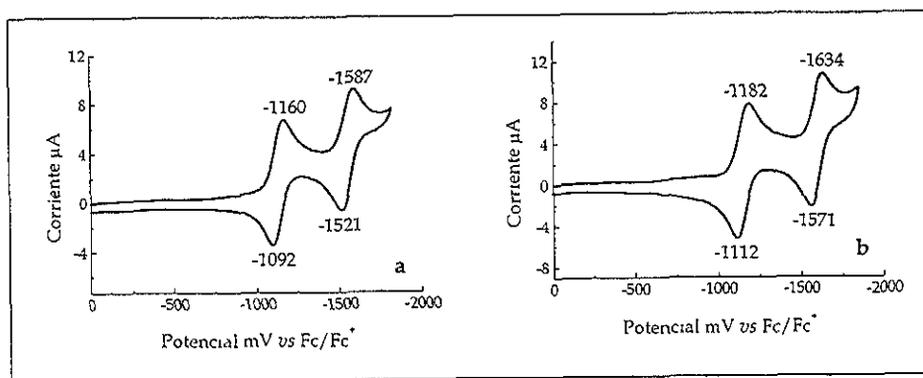


Figura 4. 9 Voltamperogramas cíclicos de : a) *p*-COMeANQ ; b) *p*-CF₃ANQ, 1 mM en Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo : Pt. Velocidad de barrido : 100 mV/s.

Es importante destacar, que los compuestos *m*-CNANQ (figura 4.10) y *m*-NO₂ANQ (figura 4.4a) también mostraron cambios anódicos considerables (*m*-CNANQ, 76 mV y *m*-NO₂ANQ 105 mV). Sin embargo, al comparar la magnitud del cambio anódico observado para *m*-NO₂ANQ y *p*-NO₂ANQ se observa que el cambio anódico en el compuesto *para* sustituido es mayor que en el *meta* sustituido, estos resultados indican, que cuando el grupo nitro está en la posición *para*, el par de electrones no compartido del nitrógeno de la anilina está más deslocalizado hacia el anillo de la anilina que hacia el sistema de la enona (esquema 4.8).

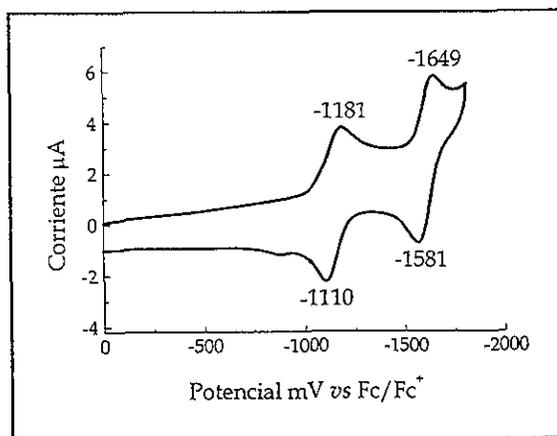
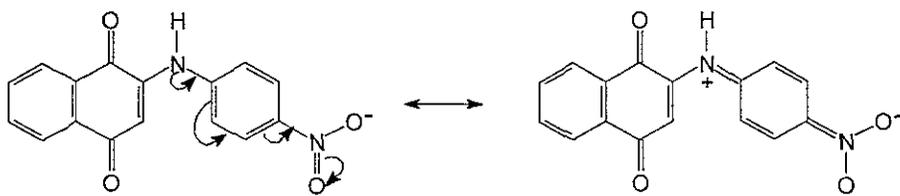


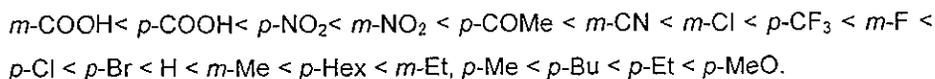
Figura 4.10 Voltamperograma cíclico de *m*-CNANQ 1 mM en Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo : Pt. Velocidad de barrido : 100 mV/s.



Esquema 4.8

Con base en lo descrito en la literatura,^[51] el grupo carboxilo (-COOH) posee un poder atractor de electrones mas débil que el del grupo nitro (-NO₂), por lo que debería esperarse, que los compuestos *m*-NO₂ANQ y *p*-NO₂ANQ presentaran potenciales E_{1/2} menos negativos que los correspondientes a los compuestos *m*-COOHANQ y *p*-COOHANQ. Sin embargo, en la tabla 4.2 se observa que contrario a lo esperado, los compuestos sustituidos con el grupo carboxilo (figura 4.3) mostraron potenciales de reducción menos catódicos, que los compuestos sustituidos con grupos nitro (figura 4.4a y 4.5). Esto se debe a que como se mencionó anteriormente (sección 4.2.1), el protón del grupo -COOH es un protón ácido que puede disociarse en el medio e interferir en el proceso de electrodo mediante reacciones de protonación.

En la presente investigación, el estudio voltamperométrico de las diferentes ANQ's sustituidas permitió establecer el orden en el cual, los diferentes sustituyentes incrementan la densidad electrónica en el sistema quinona durante la reducción de Q a Q⁻, este es:



Los resultados de la tabla 4.2 muestran que la segunda onda también mostró ser susceptible al efecto de los sustituyentes. Es importante notar, que la reducción de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} parece ser más sensible al efecto de los sustituyentes que la reducción de Q a $Q^{\cdot-}$. Esto se puede afirmar, ya que se observó que los sustituyentes donadores de electrones ejercieron cambios catódicos mayores para la reducción de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} (onda II) que para la de Q a $Q^{\cdot-}$ (onda I). Igualmente se observa, que la magnitud de los cambios anódicos producidos por los grupos electro-atradores para la onda II fueron mayores que los correspondientes a la onda I (tabla 4.2). Además, es importante hacer notar, que la magnitud del cambio catódico ó anódico mostrado depende, al igual que en la primera reducción, de la naturaleza y posición del sustituyente.

4.2.1.2 RELACION ESTRUCTURA QUIMICA-POTENCIALES RÉDOX

Con el propósito de establecer una relación cuantitativa de la magnitud del efecto de los sustituyentes sobre la reducción electroquímica del sistema quinona, en este trabajo se llevó a cabo la correlación de las constantes σ_x de Hammett de los diferentes sustituyentes, con los potenciales rédox de las ANQ's sustituidas, mediante la aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman^[32] (ecuación 5, sección 2.3.2).

De acuerdo con lo descrito en la sección 2.3.1 para poder comparar los potenciales rédox como funciones de los cambios de energía durante el proceso de electrodo, es necesario que los mecanismos de reacción de todos los compuestos incluidos en la serie sean idénticos. Excepto para los compuestos *m*-COOHANQ, *p*-COOHANQ, la condición de que se tengan mecanismos idénticos se cumple para las demás de ANQ's estudiadas en este trabajo (tabla 4.2). Esto se puede afirmar porque:

1. La forma de la curva voltamperométrica de todos los compuestos es muy similar
2. El número de electrones transferidos en la reacción, indicado por la altura de los picos y la función corriente $i_{pc}/V^{1/2}$ es aproximadamente constante (tabla 4.2)
3. En todos los casos el proceso está controlado por difusión
4. El grado de reversibilidad, indicado por la relación i_{pa}/i_{pc} , para todos los sistemas comparados es aproximadamente el mismo (tabla 4.2)

Así, la aplicación de la ecuación (5) a los potenciales $E_{1/2}$ (onda I y onda II) obtenidos en medio aprótico, con las constantes σ_x de Hammett, dió las siguientes correlaciones (ecuaciones 19 y 20; y figuras 4.11a y b respectivamente)

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi,R} \sigma_x \quad (5)$$

$$\Delta E_{1/2} = 139\sigma_x + 3.71 \quad (19)$$

$$\Delta E_{1/2} = 319\sigma_x - 0.27 \quad (20)$$

El análisis estadístico mostrado en la tabla 4.3, revela que en el medio aprótico, la habilidad de la ANQ y sus derivados, para aceptar electrones está en relación lineal con la perturbación electrónica de los sustituyentes. La pendiente de la línea de correlación (ρ) de 139 mV (para la onda I) y de 319 mV (para la onda II), indica, que la reducción de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} es más susceptible al efecto de los sustituyentes que la reducción de Q a $Q^{\cdot-}$. El valor positivo de la constante de la reacción (ρ) indica que la reacción es promovida por una baja densidad de electrones en el centro de reacción. De acuerdo con esto, un incremento en el carácter electrofílico del sustituyente conducirá a un cambio a valores menos

4. RESULTADOS Y DISCUSION

negativos del potencial de reducción de las ANQ's. La relativamente más alta sensibilidad del efecto de los sustituyentes para la onda II, ($\rho = 319$ mV) comparada con esa de la onda I ($\rho = 139$ mV) indica que el dianión está fuertemente estabilizado cuando grupos electro-atractores se encuentran como sustituyentes en el anillo de la anilina.

Tabla 4.3 Datos del análisis estadístico para la relación de las variables X y Y.

Variable X	Variable Y	m ^a (r)	r ^b	r ^{2c}	F _{cal} ^d	F _{crit} ^e	F _{cal} >F _{crit} ^f
σ_x	$\Delta E_{1/2}$ (onda I)	139	0.9771	0.9546	294.63	4.60	si
σ_x	$\Delta E_{1/2}$ (onda II)	319	0.8536	0.7287	34.92	4.67	si
σ_x^-	$\Delta E_{1/2}$ (onda I)	100	0.9983	0.9753	316.33	5.99	si
σ_x^-	$\Delta E_{1/2}$ (onda II)	176	0.8938	0.7635	19.37	5.99	si

^a Pendiente de la recta

^b Coeficiente de correlación, el cual mide la intensidad de la relación lineal entre X y Y.

^c Coeficiente de determinación, el cual indica que proporción total de la población en Y es explicada por la regresión de Y sobre X.

^d Valor de F obtenido mediante un análisis de varianza para $\alpha = 0.05$

^e Valor crítico de F obtenido de tablas

^f Si $F_{cal} > F_{crit}$, se concluye que las variable X y Y están relacionadas linealmente

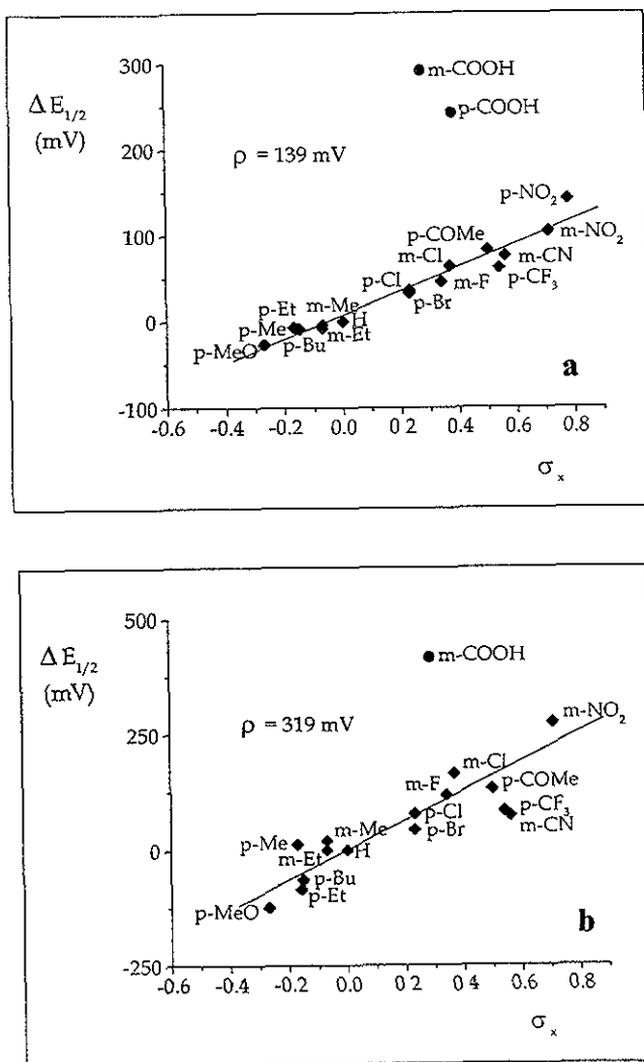


Figura 4.11 Relación de los potenciales $E_{1/2}$ de las 2-anilino-1,4-naftoquinonas sustituidas, determinados por voltamperometría cíclica en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo, con las constantes σ_x de Hammett de los sustituyentes, **a)** para la primera onda de reducción ($\text{Q} \backslash \text{Q}^{\cdot -}$) y **b)** para la segunda onda de reducción ($\text{Q}^{\cdot -} \backslash \text{Q}^{2 \cdot -}$).

Debe tenerse en mente, que las constantes σ_x expresan las propiedades generales de los sustituyentes en reacciones que involucran rupturas heterolíticas, por lo que la baja correlación obtenida para la onda II (tabla 4.3) se debe a que en este caso, la segunda transferencia de un electrón de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} , involucra la intervención de especies radicales, y a pesar de esto, se observa que la aplicación de las constantes σ_x proporciona una buena aproximación del comportamiento de los sustituyentes en este tipo de reacciones.

En la tabla 4.3 se muestra, que la aplicación de la ecuación (8) con las constantes σ_x^- y los potenciales $E_{1/2}$ (tabla 4.2) dio una correlación ligeramente mejor, que la obtenida empleando la ecuación (5) con las constantes σ_x . Estos resultados sugieren, que de alguna manera, el átomo de nitrógeno que une a la quinona y al anillo aromático sustituido, participa en la transmisión del efecto del sustituyente hacia el sistema quinona.^[52]

Aunque los compuestos *m*-NO₂ANQ, *p*-NO₂ANQ, *m*-COOHANQ y *p*-COOHANQ no fueron incluidos en la correlación de Hammett, por la razón antes mencionada, en las gráficas de las figuras 4.11a y b, en donde se graficaron también los $\Delta E_{1/2}$ para dichos compuestos, se observa que estos se desvían bastante de la tendencia lineal mostrada para el resto de los compuestos de la serie, tales resultados corroboran, que en estos compuestos el mecanismo de reducción es diferente.

Por otro lado, es importante mencionar, que la ecuación (19) y los potenciales $E_{1/2}$ (onda I) obtenidos para los compuestos ANQ y *p*-HexANQ, pueden ser de gran utilidad para la estimación de la constante σ_p de Hammett para el sustituyente hexilo, el cual no ha sido previamente descrito en la literatura.

Considerando que :

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_x - (E_{1/2})_H \quad (20)$$

la ecuación (19) se puede escribir como:

$$(E_{1/2})_x - (E_{1/2})_H = 139 \sigma_x + 3.71 \quad (21)$$

sustituyendo el valor de los potenciales $E_{1/2}$ para ANQ y p-HexANQ en la ecuación (21) se obtiene:

$$-1215 - (-1209) = 139 \sigma_x + 3.71 \quad (22)$$

$$\therefore \sigma_p = -0.16$$

Es conveniente hacer notar, que el valor de σ_p obtenido para el grupo hexilo sustituido en la posición *para* está muy cercano a los valores de σ_p informados para otros grupos alquilo similares en posición *para*.^[51]

Otra de las aplicaciones importantes de la ecuación (5), es que hace factible la estimación de los potenciales $E_{1/2}$ para compuestos que todavía no se han estudiado. Así por ejemplo, mediante la aplicación de la ecuación (21) y conociendo el valor de la constante σ_m para el grupo metoxi (0.12), podríamos nosotros predecir, que el potencial $E_{1/2}$ (en acetonitrilo) para la ANQ sustituida con un grupo metoxi en la posición *meta* será de -1189 mV.

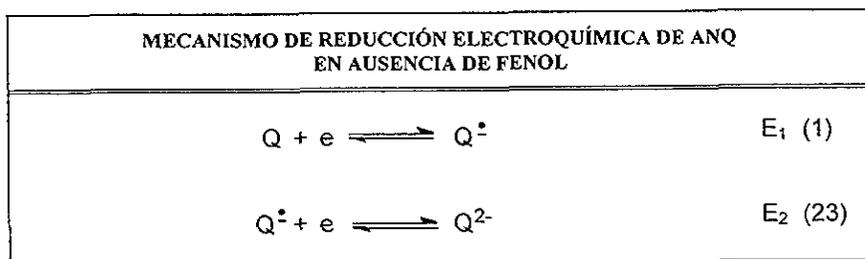
Es importante mencionar, que en moléculas del tipo de las ANQ's en donde la transmisión directa del efecto de los sustituyentes hasta el sistema quinona está impedida por la presencia del grupo amino entre la quinona y el arilo sustituido, se esperaría que la densidad electrónica de los intermediarios de reducción (Q^- y Q^{2-}) se distribuyera únicamente sobre el sistema quinona. Sin embargo, el análisis del efecto de los sustituyentes sobre los potenciales $E_{1/2}$ del sistema quinona permitió establecer, que de alguna manera el efecto de los sustituyentes se transmite a través del grupo amino.

4.2.2 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LAS ANQ's EN MEDIO PRÓTICO

El objetivo principal de esta sección es estudiar el efecto del nivel de acidez del medio sobre el mecanismo de reducción electroquímica del sistema quinona. En este trabajo se utilizó fenol como donador de protones, debido a que este actúa como un ácido débil en acetonitrilo, y permite modificar gradualmente el nivel de acidez en el medio de reacción.

4.2.2.1 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANQ EN AUSENCIA DE FENOL

Como ya se mencionó anteriormente (sección 4.2.1), la reducción electroquímica de la ANQ en medio aprótico ocurre vía un mecanismo $EE^{[18]}$, es decir, dos pasos de transferencia de carga de un electrón, ecuaciones (1) y (23) (esquema 4.9)(figura 4.1)



Esquema 4.9

Considerando que el potencial de reducción del par $Q/Q^{\cdot -}$ (E_1) es menos negativo que el del par $Q^{\cdot -}/Q^{2-}$ (E_2), podemos representar los dos pares redox, involucrados en la reducción, en una escala de potencial como se muestra en el esquema 4.10. El hecho que E_2 sea más negativo que E_1 , indica que en un experimento de voltamperometría cíclica se observarán dos pares de picos de

oxido-reducción bien definidos, lo que está de acuerdo con las dos ondas de oxido-reducción observadas en el voltamperograma cíclico de la figura 4.1. De acuerdo con el esquema 4.10, se observa que conforme el potencial de reducción se hace más negativo se llega a la energía necesaria para que la transferencia de un electrón de Q a $Q^{\cdot-}$ (onda I) pueda ocurrir, conforme el potencial se hace más negativo se alcanza un nivel de energía suficiente en el cual la segunda transferencia de un electrón de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} (onda II) ocurre.



Esquema 4.10

4.2.2.2 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANQ EN PRESENCIA DE FENOL 0.5 mM

En el voltamperograma cíclico de la figura 4.12b, donde se adicionó una concentración de fenol 0.5 mM, se observa que el potencial de la primera onda de reducción permanece constante. Sin embargo, se observa que aparece una tercera onda de reducción, después de la primera y antes de la segunda onda de reducción. Esta nueva onda aparece a un potencial menos negativo que el de la segunda. Estos resultados sugieren que alguna de las especies que se forman en la interfase durante el proceso de reducción está llevando a cabo reacciones de protonación. De acuerdo con el esquema 2.3, las especies que pueden existir en la interfase durante el proceso de reducción son: Q, $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-} ; considerando que

la basicidad de estas especies se incrementa en el orden $Q < Q^- < Q^{2-}$, se puede proponer que el dianión Q^{2-} es la base que se protona primero. Es importante mencionar, que la reacción de protonación de Q^{2-} ocasiona que el potencial E_2 (esquema 2.3) se haga menos negativo teniendo ahora un potencial E_2' .

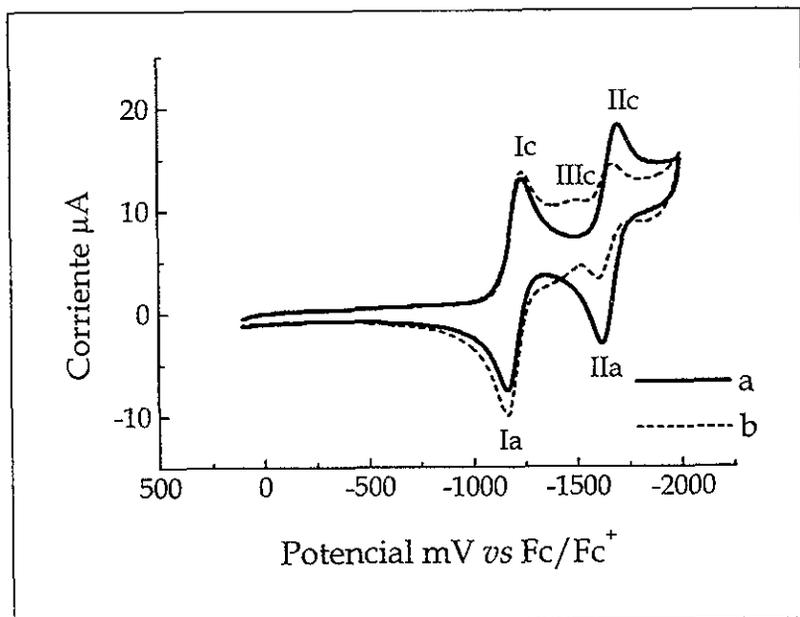
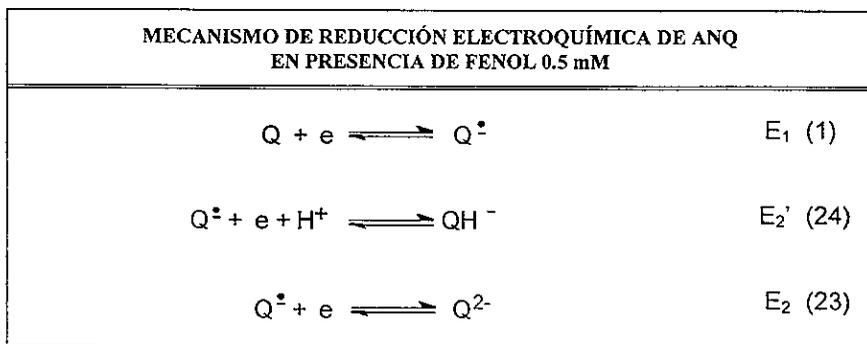


Figura 4.12 Voltamperogramas cíclicos de ANQ 1mM en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo a) en ausencia de fenol y b) en presencia de fenol 0.5 mM. Electrodo de trabajo Pt. Velocidad de barrido: 100 mV/s

4.RESULTADOS Y DISCUSION

Por lo tanto, se puede considerar que en estas condiciones, la reducción electroquímica de ANQ procede a través de la trayectoria mostrada en el esquema 4.11, en donde la onda I corresponde a la reacción (1), la onda III se debe a la reacción (24), es decir, la reducción de Q^- a Q^{2-} y la protonación de este último para dar QH^- (trayectoria $E_2 \rightarrow K_3$, esquema 2.3) y la onda II está de acuerdo a la reacción (23).



Esquema 4.11

Con el propósito de explicar por qué en presencia de protones el potencial del par Q^-/QH^- es menos negativo que el del par Q^-/Q^{2-} , los potenciales rédox de ambos sistemas se calcularon mediante la aplicación de la ecuación de Nernst (ecuaciones 25 a 36).

De la reacción (23) se obtiene la ecuación (25)

$$E_{Q^-/Q^{2-}} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \log \frac{[Q^-]}{[Q^{2-}]} \quad (25)$$

multiplicando y dividiendo la ecuación (25) por $[H^+][QH^-]$ se obtiene la ecuación (26)

$$E_{Q^-/Q^{2-}} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \log \frac{[Q^-][H^+][QH^-]}{[Q^{2-}][H^+][QH^-]} \quad (26)$$

rearrreglando

$$E_{Q^-/Q^{2-}} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \log \frac{[QH^-]}{[Q^{2-}][H^+]} + 0.06 \log \frac{[Q^-][H^+]}{[QH^-]} \quad (27)$$

De la ecuación (27) se observa, que el primer término logarítmico es el inverso de la constante de equilibrio de la reacción (28), la que representa la disociación de la especie QH⁻.



$$K_3 = \frac{[H^+][Q^{2-}]}{[QH^-]} \quad (29)$$

Por lo tanto, la ecuación (27) se puede escribir como:

$$E_{Q^-/Q^{2-}} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \log \frac{1}{K_3} + 0.06 \log \frac{[Q^-][H^+]}{[QH^-]} \quad (30)$$

Por otra parte, el potencial del par Q⁻/QH⁻ (reacción 24) es:

$$E_{Q^-/QH^-} = E_{Q^-/QH^-}^0 + 0.06 \log \frac{[Q^-][H^+]}{[QH^-]} \quad (31)$$

4.RESULTADOS Y DISCUSION

Considerando que en el equilibrio los potenciales para los dos pares rédox son iguales, las ecuaciones (30) y (31) se pueden igualar

$$E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \log \frac{1}{K_3} + 0.06 \log \frac{[Q^-][H^+]}{[QH^-]} = E_{Q^-/QH^-}^0 + 0.06 \log \frac{[Q^-][H^+]}{[QH^-]} \quad (32)$$

Por lo tanto

$$E_{Q^-/QH^-}^0 = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \log \frac{1}{K_3} \quad (33)$$

$$E_{Q^-/QH^-}^0 = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \text{ p}K_3 \quad (34)$$

Sustituyendo (34) en (31) se obtiene que:

$$E_{Q^-/QH^-} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \text{ p}K_3 + 0.06 \log \frac{[Q^-][H^+]}{[QH^-]} \quad (35)$$

$$E_{Q^-/QH^-} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \text{ p}K_3 + 0.06 \log [H^+] + 0.06 \log \frac{[Q^-]}{[QH^-]} \quad (36)$$

Comparando las ecuaciones (25) y (36), se observa que el potencial rédox del par Q^-/QH^- es menos negativo que el correspondiente al par Q^-/Q^{2-} , ya que el potencial para el par Q^-/QH^- depende tanto del $\text{p}K_3(QH^-)$ como de la concentración de protones en la solución

Colocando los tres sistemas rédox involucrados sobre una escala de potenciales (esquema 4.12), se observa que el potencial $Q^{\cdot-}/QH^-$ (E_2') está más desplazado a la izquierda que el potencial correspondiente al par $Q^{\cdot-}/Q^{2-}$ (E_2). Dado que E_2' es menos negativo que E_2 , entonces la trayectoria de reducción favorecida es aquélla que posee el potencial menos negativo, es decir, la reducción que conduce a la especie QH^- a través de las reacciones (1) y (24) (esquema 4.11). Este hecho explica la aparición de la tercera onda de reducción observada en el voltamperograma de figura 4.12b.



Esquema 4.12

En la misma figura 4.12b, se observa que a pesar de que aparece el pico a E_2' (onda III), todavía es posible observar la onda II, sin embargo, la corriente de ésta disminuye en comparación con la observada en el voltamperograma obtenido en ausencia de fenol (figura 4.12a). Este comportamiento indica que la cantidad de ácido adicionado no es suficiente para protonar todo el Q^{2-} proveniente de la reducción de $Q^{\cdot-}$.

4.2.2.3 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANQ EN PRESENCIA DE CONCENTRACIONES DE FENOL DE 1.0 A 2.5 mM.

En las figuras 4.13 b-e se observa que al aumentar la concentración de fenol, el potencial correspondiente a la primera transferencia de un electrón (onda I) se mantiene constante, indicando que aún no se alcanza un nivel de acidez

suficiente para protonar al anión radical ($Q^{\cdot-}$), por lo que se puede considerar que Q sigue la misma trayectoria de reducción mostrada en la reacción (1) (esquema 4.11). Sin embargo, los voltamperogramas de las figuras 4.13b-e muestran claramente, que sólo la tercera onda aparece, desapareciendo por completo la segunda onda de reducción. Además los voltamperogramas cíclicos de la figura 4.13 muestran claramente que el potencial de la tercera onda, se desplaza a potenciales menos negativos conforme la concentración de fenol se incrementa.

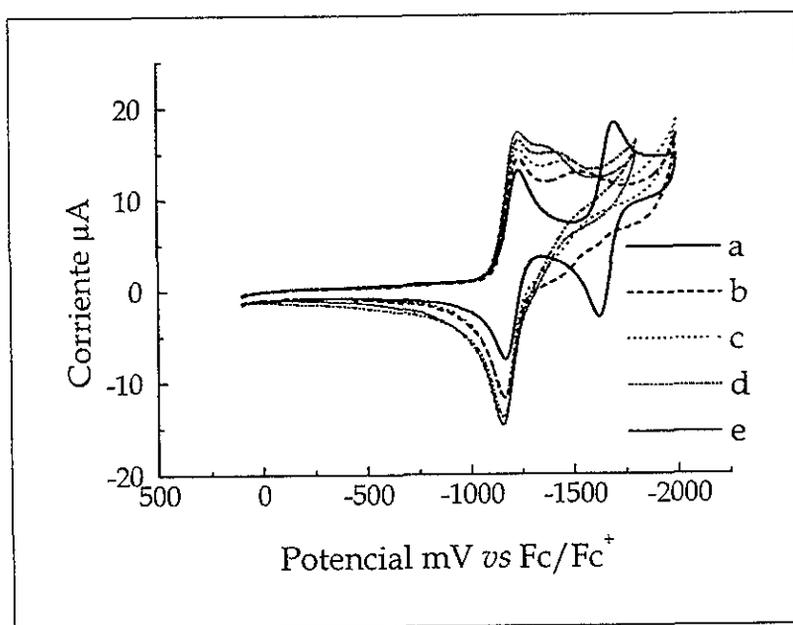
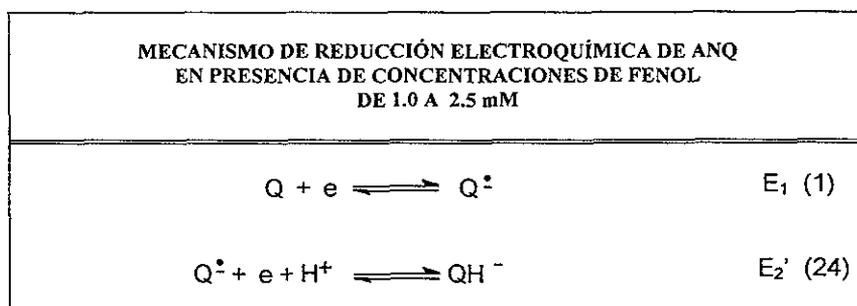


Figura 4.13 Voltamperogramas cíclicos de a) ANQ 1mM en Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo y ANQ 1 mM en presencia de concentraciones crecientes de fenol: b) 1.0 mM; c) 1.5 mM; d) 2.0 mM y e) 2.5 mM. Electrodo de trabajo Pt. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

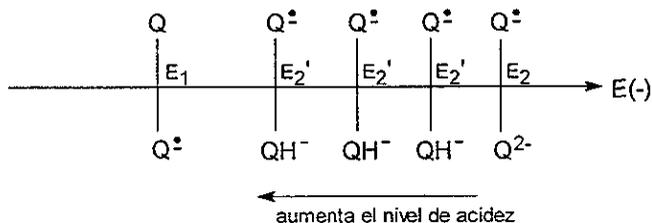
Así, se propone que en estas condiciones, la reducción electroquímica de ANQ procede a través de la trayectoria mostrada en el esquema 4.13, en donde la onda I corresponde a la reacción (1) y la onda III a la reacción (24).



Esquema 4.13

El desplazamiento, a potenciales menos negativos, del potencial de la onda III está de acuerdo con la ecuación (36), en la cual se observa que el potencial del par $Q^{\cdot -}/QH^{\cdot -}$, está en función de la concentración de protones en el medio. De acuerdo con esta ecuación, al incrementar la concentración de protones, el $\log [H^+]$ se incrementa, provocando que el potencial correspondiente al par $Q^{\cdot -}/QH^{\cdot -}$ se haga menos negativo.

Si representamos el desplazamiento del potencial del par $Q^{\cdot -}/QH^{\cdot -}$ en función de la concentración de protones, en una escala de potencial (esquema 4.14), observamos que a medida que el nivel de acidez en el medio electrolítico se incrementa, el potencial correspondiente a la segunda transferencia de electrones se acerca más al potencial de la primera transferencia de un electrón.



Esquema 4.14

4.2.2.4 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANQ EN PRESENCIA DE CONCENTRACIONES DE FENOL DE 3.0 A 4.5 mM

La tabla 4.4 y la figura 4.14b-e muestran que a concentraciones de fenol mayores a 3.0 mM la primera onda de reducción comienza a desplazarse a potenciales menos negativos, por lo que se puede considerar que en estas condiciones se alcanza un nivel de acidez suficiente como para llevar a cabo la protonación parcial del $Q^{\bullet-}$, lo que ocasiona que el potencial E_1 se desplace a un potencial menos negativo E_1' . El hecho de que la tercera onda de reducción de $Q^{\bullet-}$ a QH^- aún esté presente (figuras 4.14b-e), sugiere que no todo el anión radical producido en la primera onda de reducción se está protonando, lo que indica que en la primera onda de reducción, parte de la quinona se reduce para dar QH^- , (reacción 37, esquema 4.15) (trayectoria $E_1 \rightarrow K_2$, esquema 2.3) y la otra parte se reduce para dar la especie $Q^{\bullet-}$, reacción (1).

4.RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 4.4 Efecto de la adición de fenol sobre los parámetros electroquímicos^a de ANQ en Et₄NBF₄ 0.1 M /acetonitrilo.

Fenol mM	(onda I)		(onda III)	(onda II)
	E _{red} /mV	i _{pc} (*10 ⁻⁵) A	E _{red} /mV	E _{red} /mV
0.0	-1236	1.125	-----	-1700
0.5	-1236	1.228	-1530	-1680
1.0	-1236	1.283	-1530	-----
1.5	-1236	1.398	-1475	-----
2.0	-1236	1.510	-1407	-----
2.5	-1236	1.575	-1364	-----
3.0	-1234	1.668	-1340	-----
3.5	-1234	1.733	-1321	-----
4.0	-1232	1.839	-1239	-----
4.5	-1232	1.938	-1234	-----
6.5	-1216	2.129	-----	-----

^a Determinados por voltamperometría cíclica a velocidad de 100 mV. Electrodo de trabajo, Pt; contraelectrodo, Pt. Los potenciales están dados con respecto al par rédox Fc/Fc⁺.

El hecho de que las reacciones (1) y (37) (esquema 4.15) ocurran en una sola onda de reducción (onda I), sugiere que los potenciales correspondientes a los pares rédox E₁ (Q/Q⁻) y E₁' (Q/QH[']) están muy cercanos (esquema 4.16), por lo que se puede considerar que a un potencial intermedio entre E₁ y E₁' (al potencial de la onda I) parte de la quinona se reduce para dar QH['] y la otra parte se reduce para dar la especie Q⁻, la que a un potencial E₂'₂, se reduce para dar QH⁻, reacción (24) (esquema 4.15). Mas adelante se mostrará que la QH['] se reduce a un potencial igual o mayor que E₁'₁, resultando en una reacción de dismutación (38), la que será discutida con mayor amplitud en la sección 4.2.2.5.

Cabe hacer notar, que la corriente de reducción para la onda III decrece al incrementar la concentración de fenol, lo que indica, que la posibilidad de generar al anión radical no protonado va disminuyendo.

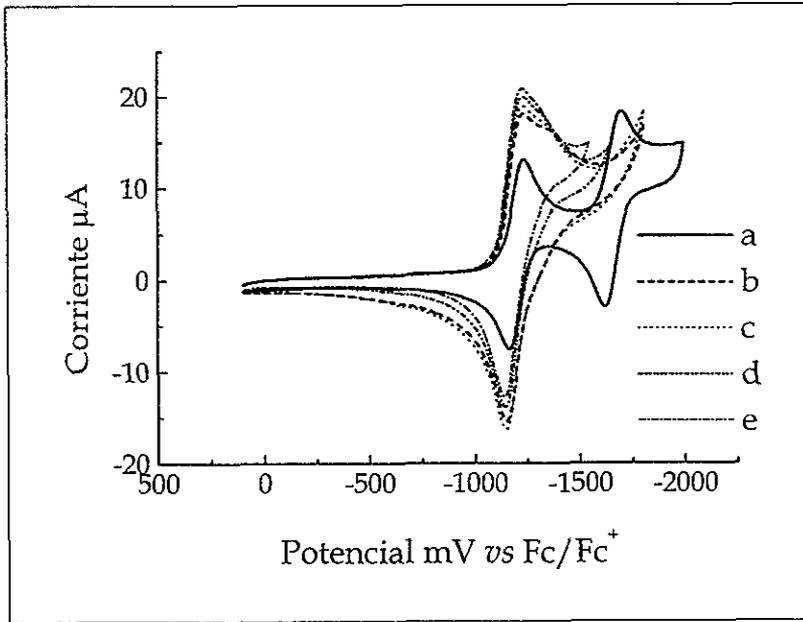
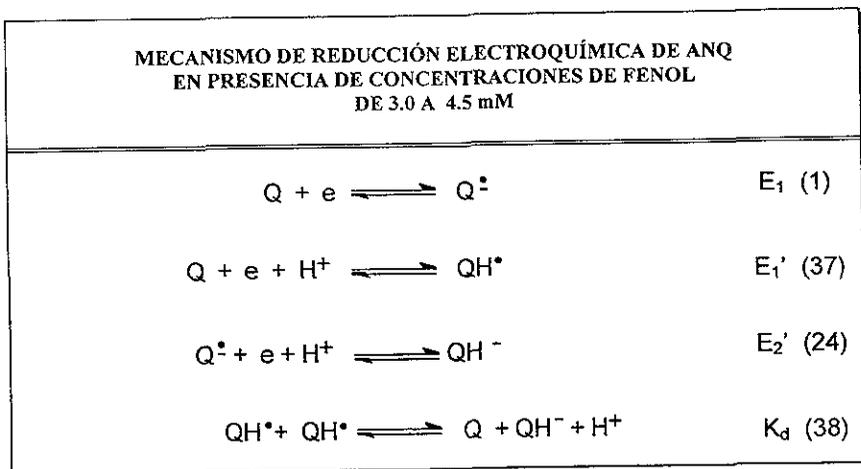
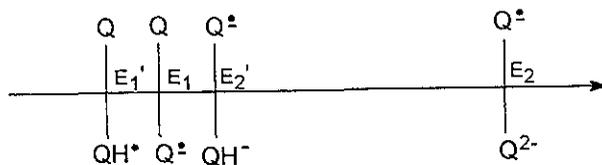


Figura 4.14 Voltamperogramas cíclicos de a) ANQ 1mM en Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo y ANQ 1 mM en presencia de concentraciones crecientes de fenol: b) 3.0 mM; c) 3.5 mM; d) 4.0 mM y e) 4.5 mM. Electrodo de trabajo Pt. Velocidad de barrido: 100 mV/s.



Esquema 4.15



Esquema 4.16

Es importante mencionar que al igual que la protonación de $Q^{\cdot -}$ provoca un incremento en el potencial de E_2 a E_2' , la protonación de $Q^{\cdot -}$ también ocasiona un aumento en el potencial de E_1 a E_1' . A continuación se muestra la ecuación que describe el potencial redox para el par Q/QH^{\cdot} (ecuaciones 39 a 48).

De la reacción (1) se obtiene que el potencial del par Q/Q⁻ es:

$$E_{Q/Q^-} = E_{Q/Q^-}^0 + 0.06 \log \frac{[Q]}{[Q^-]} \quad (39)$$

multiplicando y dividiendo la ecuación (39) por [H⁺][QH[·]] se obtiene la ecuación

$$E_{Q/Q^-} = E_{Q/Q^-}^0 + 0.06 \log \frac{[Q][H^+][QH^{\cdot}]}{[Q^-][H^+][QH^{\cdot}]} \quad (40)$$

De la reacción de protonación del Q⁻ (41), se obtiene que la constante de acidez del QH[·] es la ecuación (42)



$$K_2 = \frac{[H^+][Q^-]}{[QH^{\cdot}]} \quad (42)$$

Por lo tanto, la ecuación (40) puede describirse como:

$$E_{Q/Q^-} = E_{Q/Q^-}^0 + 0.06 \log \frac{1}{K_2} + 0.06 \log \frac{[Q][H^+]}{[QH^{\cdot}]} \quad (43)$$

Por otra parte, a partir de la reacción (37) (esquema 4.15) se obtiene la ecuación (44)

$$E_{Q/QH} = E_{Q/QH}^0 + 0.06 \log \frac{[Q][H^+]}{[QH]} \quad (44)$$

En condiciones de equilibrio $E_{Q/Q^-} = E_{Q/QH}$.

por lo tanto igualando las ecuaciones (43) y (44) se obtiene.

$$E_{Q/QH}^0 + 0.06 \log \frac{[Q][H^+]}{[QH]} = E_{Q/Q^-}^0 + 0.06 \log \frac{1}{K_2} + 0.06 \log \frac{[Q][H^+]}{[QH]} \quad (45)$$

$$E_{Q/QH}^0 = E_{Q/Q^-}^0 + 0.06 \text{ p}K_2 \quad (46)$$

Sustituyendo la ecuación (46) en la ecuación (44) se obtiene:

$$E_{Q/QH} = E_{Q/Q^-}^0 + 0.06 \text{ p}K_2 + 0.06 \log \frac{[Q][H^+]}{[QH]} \quad (47)$$

$$E_{Q/QH} = E_{Q/Q^-}^0 + 0.06 \text{ p}K_2 + 0.06 \log [H^+] + 0.06 \log \frac{[Q]}{[QH]} \quad (48)$$

De la ecuación (48) se puede observar que el potencial del par Q/QH' se desplaza a potenciales menos negativos en una magnitud que depende de la constante de acidez del QH' (K₂) y de la concentración de protones en el medio.

4.2.2.5 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANQ EN PRESENCIA DE FENOL 6.5 mM

La figura 4.15b muestra que en presencia de fenol 6.5 mM, las dos ondas de reducción se unieron en una sola onda. En la figura 4.15 en donde se presenta una comparación de los voltamperogramas cíclicos de ANQ a) en ausencia de fenol y b) en presencia de fenol 6.5 mM, se puede observar, que la altura del pico de reducción de ANQ en presencia de fenol (pico I_{c'}) es aproximadamente el doble de la altura del pico correspondiente al pico I_c, estos resultados indican que la reducción de ANQ ocurre vía un proceso de dos electrones.

La escala de potenciales mostrada en el esquema 4.17 permite explicar de una manera más clara el perfil del voltamperograma cíclico mostrado en la figura 4.15b. Considerando que a esta concentración de fenol (6.5 mM), el nivel de acidez es suficiente para protonar completamente al $Q^{\cdot-}$, se puede decir, que al potencial E_1' , se lleva a cabo la reducción de Q a QH^{\cdot} . De acuerdo a lo descrito en la literatura, la reducción electroquímica de la especie QH^{\cdot} se lleva a cabo a un potencial menos negativo que la reducción de la especie $Q^{[25]}$, entonces estas reacciones se pueden representar en una escala de potencial como se muestra en el esquema 4.17.

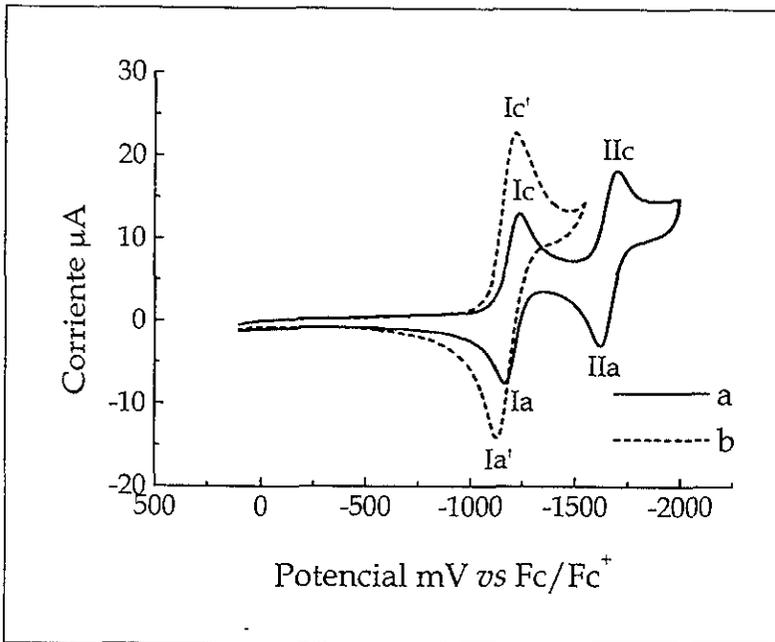


Figura 4.15 Voltamperogramas cíclicos de ANQ 1mM en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo a) en ausencia de fenol y b) en presencia de fenol 6.5 mM. Electrodo de trabajo Pt. Velocidad de barrido: 100 mV/s



Esquema 4.17

A continuación se muestra la ecuación de potencial correspondiente al par rédox QH'/QH⁻ (E₄) (ecuaciones 49- 54).

De la reacción (3) (esquema 4.19) se obtiene que el potencial del par QH'/QH⁻ es:

$$E_{QH'/QH^-} = E_{QH'/QH^-}^0 + 0.06 \log \frac{[QH']}{[QH^-]} \quad (49)$$

multiplicando y dividiendo por [QH'] a la ecuación (35) que corresponde a la reacción (24) se obtiene la ecuación (50)

$$E_{Q^-/QH^-} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \text{ p}K_3 + 0.06 \log \frac{[Q^-][H^+][QH']}{[QH^-][QH']} \quad (50)$$

sustituyendo el valor de K₂ (42) en la ecuación (50), se obtiene la ecuación (51)

$$E_{Q^-/QH^-} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \text{ p}K_3 + 0.06 \log K_2 + 0.06 \log \frac{[QH']}{[QH^-]} \quad (51)$$

igualando las ecuaciones (49) y (51)

$$E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \text{ pK}_3 - 0.06 \text{ pK}_2 + 0.06 \log \frac{[QH]}{[QH^-]} = E_{QH/QH^-}^0 + 0.06 \log \frac{[QH]}{[QH^-]}$$

$$E_{QH/QH^-}^0 = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \text{ pK}_3 - 0.06 \text{ pK}_2 \quad (53)$$

sustituyendo la ecuación (53) en la ecuación (49) se obtiene:

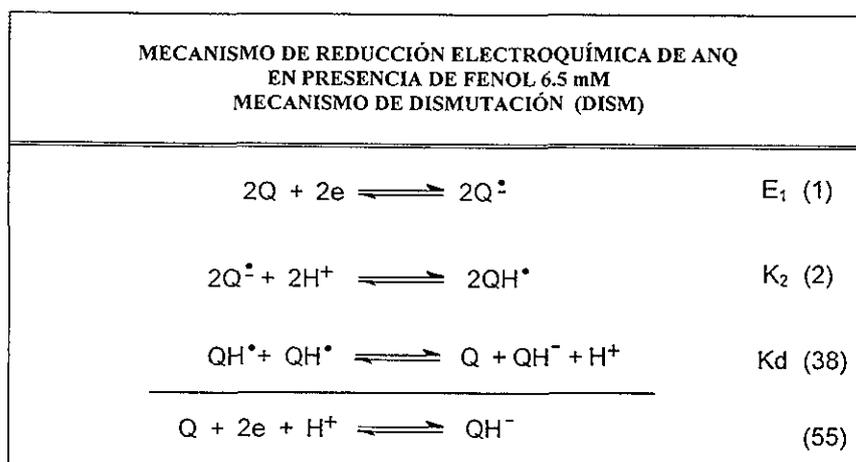
$$E_{QH/QH^-} = E_{Q^-/Q^{2-}}^0 + 0.06 \text{ pK}_3 - 0.06 \text{ pK}_2 + 0.06 \log \frac{[QH]}{[QH^-]} \quad (54)$$

Considerando que $\text{pK}_3(QH) > \text{pK}_2(QH')$ (de acuerdo a la fuerza de las bases Q^{2-} y Q^- ya discutidas), la ecuación (54) nos permite afirmar que el potencial del par rédox QH'/QH^- es menos negativo que el correspondiente al par Q^-/Q^{2-} . Sin embargo no es posible determinar su lugar en la escala de potencial para compararlo directamente a E_1' , pero se sabe de la literatura que la especie QH' es más fácilmente reducible que Q , por lo que se propone que E_4 es menos negativo que E_1' . Por lo tanto, si se considera que el potencial del par rédox QH'/QH^- (E_4) es menos negativo que el potencial E_1' , entonces cuando se trabaja al potencial E_1' (esquema 4.17) se manifestará una sola onda de reducción con una corriente generada por la reducción simultánea de las dos especies Q y QH' .

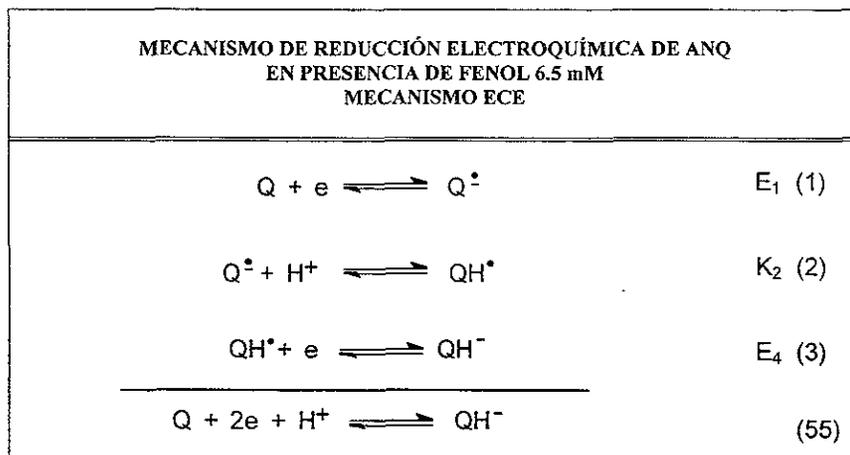
Dado que QH' es más fácilmente reducible que Q , la reacción de electronación de QH' puede también llevarse a cabo en la solución mediante una reacción de dismutación (38) (esquema 4.18).

De acuerdo a lo anteriormente discutido, cuando aparece QH^{\bullet} en la interfase, por las condiciones del potencial de electrodo en donde este se forma (E_1'), inmediatamente se transforma hasta QH^- (ecuación 3, esquema 4.19). Lo que explica el aumento en la corriente de reducción de la onda I (tabla 4.4), así como también la asignación que se ha realizado en la sección anterior para distinguir los potenciales en donde se reduce QH y Q^{\bullet} .

La existencia de la reacción de dismutación trae como consecuencia que se presente una posible competencia entre el proceso de dismutación (esquema 4.18) y el mecanismo ECE (esquema 4.19).



Esquema 4.18



Esquema 4.19

De acuerdo con esto, el pico de reducción $I_{c'}$ y su correspondiente pico de oxidación $I_{a'}$ con un $E_{1/2} = -1174$ mV y un $\Delta E_p = 85$ mV (figura 4.15b) están asociados a la reacción total (55). La reacción de reducción desde Q hasta QH^- se puede llevar a cabo por uno u otro mecanismo dependiendo de la velocidad de la reacción de protonación de $Q^{\cdot -}$ (reacción 2). En la sección 4.2.2.6 se muestra el análisis de los datos voltamperométricos encaminado a tratar de determinar el mecanismo de reducción de Q a QH^- (reacción 55).

El estudio por voltamperometría cíclica de ANQ llevado a cabo en acetonitrilo y en presencia de diferentes concentraciones de fenol, hizo posible determinar que cambios pequeños en la concentración de fenol modifican considerablemente la trayectoria de reducción del sistema quinona.

Las hipótesis de la acidez de los diferentes intermediarios formados y el cálculo del potencial para los diferentes pares rédox involucrados, mediante la aplicación de la ecuación de Nernst, nos permitió explicar los desplazamientos observados, así como la aparición y desaparición de las ondas voltamperométricas.

Las diferentes trayectorias de reducción que pueden llevarse a cabo en el intervalo de concentraciones utilizado (0.5 a 6.5 mM) se ilustran en la figura 4.16.

De acuerdo con la figura 4.16, se puede observar lo siguiente:

- En ausencia de fenol la reducción electroquímica procede vía dos pasos de transferencia de un electrón de Q a $Q^{\cdot-}$ y de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} .
- En el intervalo de concentración de 0.5 mM a 3.5 mM la reducción de la ANQ procede inicialmente con la transferencia de Q a $Q^{\cdot-}$. Al parecer la acidez del medio no es suficiente para protonar al $Q^{\cdot-}$, pero si es suficiente para protonar al Q^{2-} por lo que la segunda transferencia de electrones corresponde a la transferencia de $Q^{\cdot-}$ a $QH^{\cdot-}$.
- Entre 3.5 y 4.5 mM la acidez del medio permite protonar parcialmente al $Q^{\cdot-}$ producido en la primera transferencia de un electrón, por lo que la reducción de la ANQ procede en un paso monoelectrónico para formar $Q^{\cdot-}$ ó bien $QH^{\cdot-}$, para después presentar en un segundo proceso de transferencia de electrones la formación de $QH^{\cdot-}$. En la figura 4.16 se observa que la diferencia de potenciales asociados a ambos procesos de transferencia de carga se hace mas pequeña conforme se adiciona fenol.
- Cuando la concentración de fenol es de 6.5 mM, la acidez del medio es tal que todo el $Q^{\cdot-}$ formado en la primera transferencia de un electrón se protona completamente para dar $QH^{\cdot-}$, el cual sufre una reacción de dismutación, por lo que la reducción de ANQ procede vía un paso dielectrónico para formar $QH^{\cdot-}$.

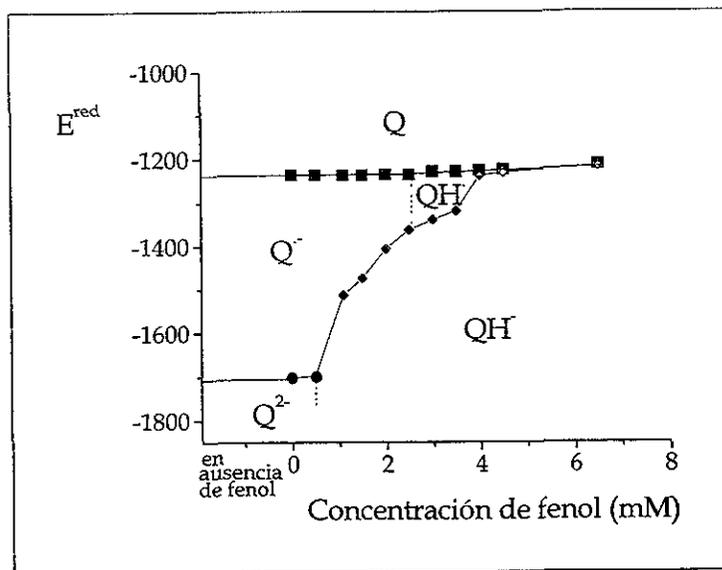


Figura 4.16 Relación de los potenciales de reducción de las ondas I (■), II (●) y III (◆) en función de la concentración de fenol.

Es importante mencionar, que los voltamperogramas cíclicos en presencia de concentraciones crecientes de fenol para las diferentes ANQ's sustituidas, esencialmente mostraron el mismo comportamiento que la ANQ. Así, se observó que en presencia de fenol 6.5 mM todas las ANQ's estudiadas mostraron la presencia de una sola onda de reducción correspondiente al paso de Q a QH⁻, los valores de $E_{1/2}$, E_{pc} , $-E_{1/2}$, i_{pa}/i_{pc} y ΔE_p obtenidos en presencia de fenol 6.5 mM se muestran en la tabla 4.5. De estos resultados, se puede decir, que al igual que como ocurre en el medio aprótico, los diferentes sustituyentes únicamente modificaron los potenciales rédox sin modificar el mecanismo de reducción. Debido a que en los compuestos *m*-COOHANQ y *p*-COOHANQ, se tiene la interferencia de los protones ácidos del grupo carboxílico, su estudio electroquímico en presencia de fenol no se llevó a cabo

Tabla 4.5 Parámetros electroquímicos^a de las 2-anilino-1,4-naftoquinonas en Et₄NBF₄ 0.1 M /acetonitrilo, en presencia de fenol 6.5 mM.

Compuesto	E _{1/2} /mV	ΔE _p /mV	E _{pc} - E _{1/2} /mV	i _{pa} /i _{pc}
NQ	-1011	90	34	0.9060
<i>m</i> -EtANQ	-1184	80	40	0.8678
<i>p</i> -BuANQ	-1183	68	34	0.8507
<i>p</i> -MeANQ	-1182	70	35	0.9350
<i>p</i> -EtANQ	-1182	79	39	0.9486
<i>p</i> -MeOANQ	-1181	76	36	0.8155
<i>p</i> -HexANQ	-1175	73	36	0.9214
ANQ	-1174	85	42	1.0330
<i>m</i> -MeANQ	-1170	77	38	0.9964
<i>m</i> -ClANQ	-1145	75	37	1.0438
<i>m</i> -FANQ	-1145	75	37	1.0098
<i>p</i> -CF ₃ ANQ	-1145	84	42	0.9913
<i>p</i> -ClANQ	-1136	62	31	0.8251
<i>m</i> -NO ₂ ANQ	-1136	39	29	0.7734
<i>p</i> -BrANQ	-1126	58	29	0.9703
<i>m</i> -CNANQ	-1116	64	32	0.8117
<i>p</i> -COCH ₃ ANQ	-1109	76	38	0.9991
<i>p</i> -NO ₂ ANQ	-1025	57	28	0.5885

^a Determinados por voltamperometría cíclica a velocidad de 100 mV/s . Electrodo de trabajo, Pt; contraelectrodo Pt. Los potenciales están dados con respecto al par Fc/Fc⁺

Por otra parte, el voltamperograma cíclico de *m*-NO₂ANQ en presencia de fenol, mostró que como ocurre en los otros compuestos, las dos ondas de reducción correspondientes al sistema quinona, se unieron dentro de una sola onda (picos Ic' y Ia') correspondiente a la transferencia de dos electrones (figura 4.17b). Las figuras 4.17a y b muestran que la adición de fenol también afectó la reducción del grupo nitro, dando como resultado la presencia de un solo pico de reducción irreversible en -1490 mV (pico III_c).

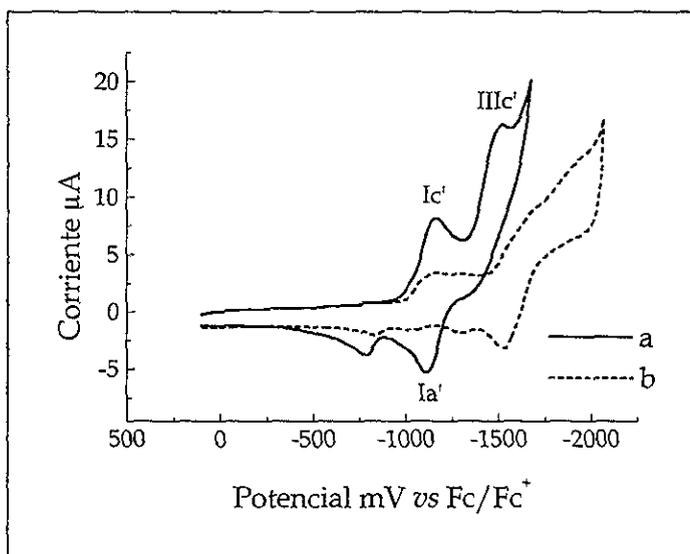


Figura 4.17 Voltamperograma cíclico de *m*-NO₂ANQ 0.3 mM en Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo a) en ausencia de fenol (línea continua) y b) en presencia de fenol 6.5 mM (línea punteada). Electrodo de trabajo Pt. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Para corroborar que el pico catódico en -1490 mV (pico III_c) corresponde a la reacción de reducción del grupo nitro, se obtuvo el voltamperograma cíclico de *m*-nitroanilina en presencia de fenol. En la figura 4 18 se presenta la comparación del voltamperograma cíclico de *m*-nitroanilina

a) en ausencia de fenol y b) en presencia de fenol. Esta figura confirma, que en presencia de fenol, las ondas IVc y IVa correspondientes a la reducción de un solo electrón, de RNO_2 a RNO_2^- y la onda irreversible Vc correspondiente a la transferencia de tres electrones, de RNO_2^- a RNHOH , se juntaron en una sola onda de reducción irreversible correspondiente a la reducción de cuatro electrones (pico IIIc) (ecuación 56). Estos resultados, son consistentes con el comportamiento electroquímico en disolventes próticos informado para otros compuestos similares.^[50]

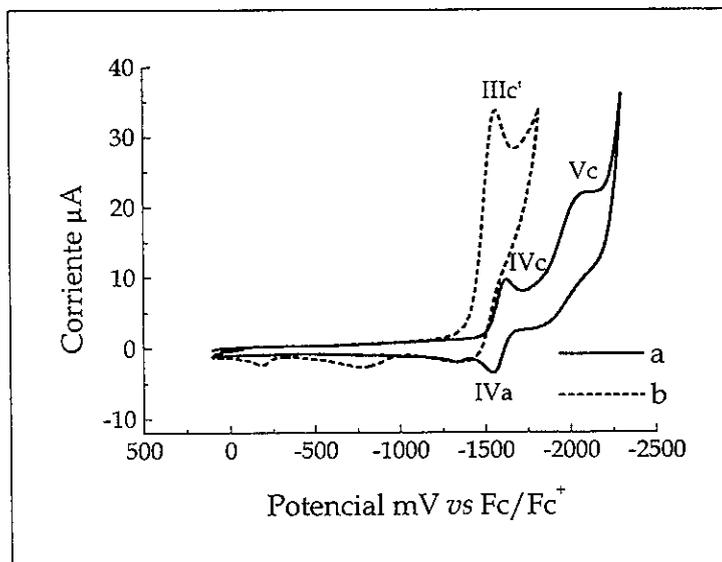


Figura 4.18 Voltamperograma cíclico de *m*-nitroanilina 0.2 mM en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo a) en ausencia de fenol y b) en presencia de fenol 6.5 mM. Electrodo de trabajo Pt. Velocidad de barrido 100 mV/s.

4.2.2.6 ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS VOLTAMPEROMETRICOS: i_{pc} , $i_{pc}/v^{1/2}$ y E_{pc}

Como ya se mencionó anteriormente, el objetivo principal de esta sección será el tratar de determinar el mecanismo de la reducción electroquímica de las ANQ's en presencia de fenol 6.5 mM. Para este estudio se eligieron tres compuestos modelo: el compuesto padre (ANQ); un compuesto con un grupo donador de electrones (*p*-MeOANQ) y uno con un sustituyente atractor de electrones (*p*-COMeANQ).

4.2.2.6.1 ANÁLISIS DE LA CORRIENTE DE PICO (i_{pc})

El análisis de la corriente de pico catódico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido en los tres compuestos estudiados mostró un comportamiento lineal, lo que indica que el proceso se encuentra controlado por difusión. Debido a que todos los compuestos presentaron el mismo comportamiento, en la figura 4.19 se ejemplifica únicamente la relación i_{pc} vs $v^{1/2}$ para la ANQ. La tendencia lineal mostrada en la figura 4.19, está de acuerdo con lo predicho para los procesos del tipo $E_1C_1E_2$ (donde $E_2 > E_1$) ó de dismutación. Conociendo que en ambos mecanismos, la tendencia relativa de las variables mencionadas es lineal, estas gráficas se consideran únicamente como una condición que cumplen los mecanismos del tipo ECE ó de dismutación. Sin embargo, dado que otros mecanismos también satisfacen esta condición, no es posible utilizar estas representaciones para lograr la discriminación mecanística.^[53]

Es importante hacer notar, que en todos los compuestos estudiados, el valor de la pendiente de la gráfica de i_{pc} vs $v^{1/2}$ en presencia del donador de protones (figura 4.19a), es aproximadamente el doble del valor de la pendiente obtenida para la reducción de Q a Q⁻ (onda I) en ausencia de protones (figura 4.19b). Estos resultados son una clara indicación, de que durante la reducción

electroquímica en presencia de fenol, en todos estos compuestos se transfieren dos electrones, lo que justifica la presencia de un solo pico de reducción.

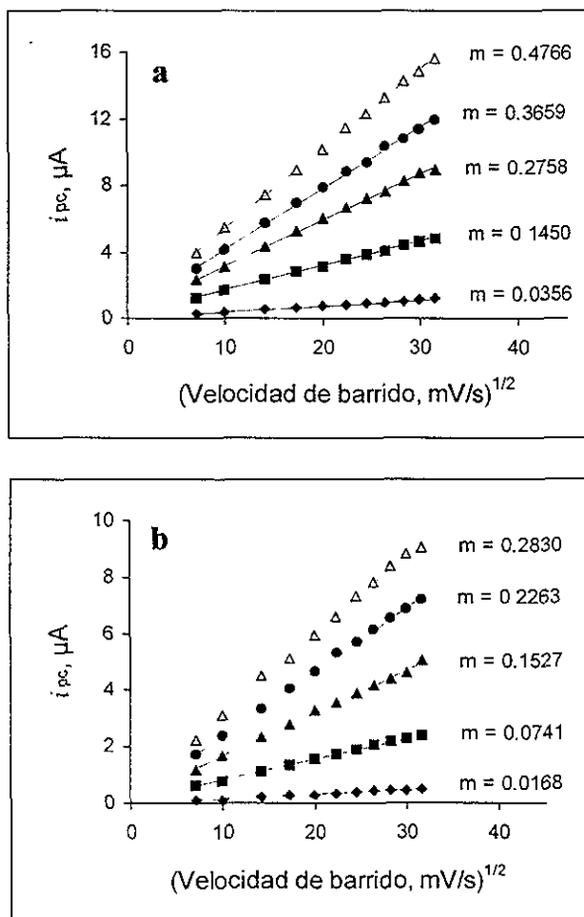


Figura 4.19 Comportamiento de la corriente de pico catódico respecto a la velocidad de barrido, para ANQ (♦) 0.5 mM, (■) 1.0 mM, (▲) 2.0 mM, (●) 3.0 mM y (△) 4.0 mM, **a**) en presencia de fenol 6.5 mM y **b**) en ausencia de fenol.

Otra de las condiciones que deben de satisfacer los mecanismos ECE y DISM, es la tendencia lineal entre la corriente de pico y la concentración de la sustancia electroactiva.^[54] En la figura 4.20 se observa que dicha relación sigue la tendencia lineal esperada.

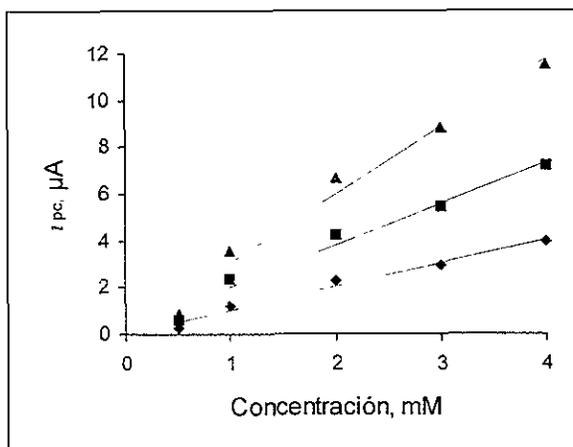


Figura 4.20 Comportamiento de la corriente de pico catódico respecto a la concentración de ANQ en presencia de fenol 6.5 mM a varias velocidades de barrido: (◆) 50 mV/s, (■) 100 mV/s y (▲) 500 mV/s

4.2.2.6.2 ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN CORRIENTE ($i_{pc}/v^{1/2}$)

La función corriente de pico en su forma dimensional para los compuestos ANQ, *p*-MeOANQ y *p*-COMeANQ se presenta en la figura 4.21. Estas representaciones resultan de gran utilidad, dado que la tendencia de estas gráficas puede utilizarse como un criterio de diagnóstico del mecanismo de reacción.^[54]

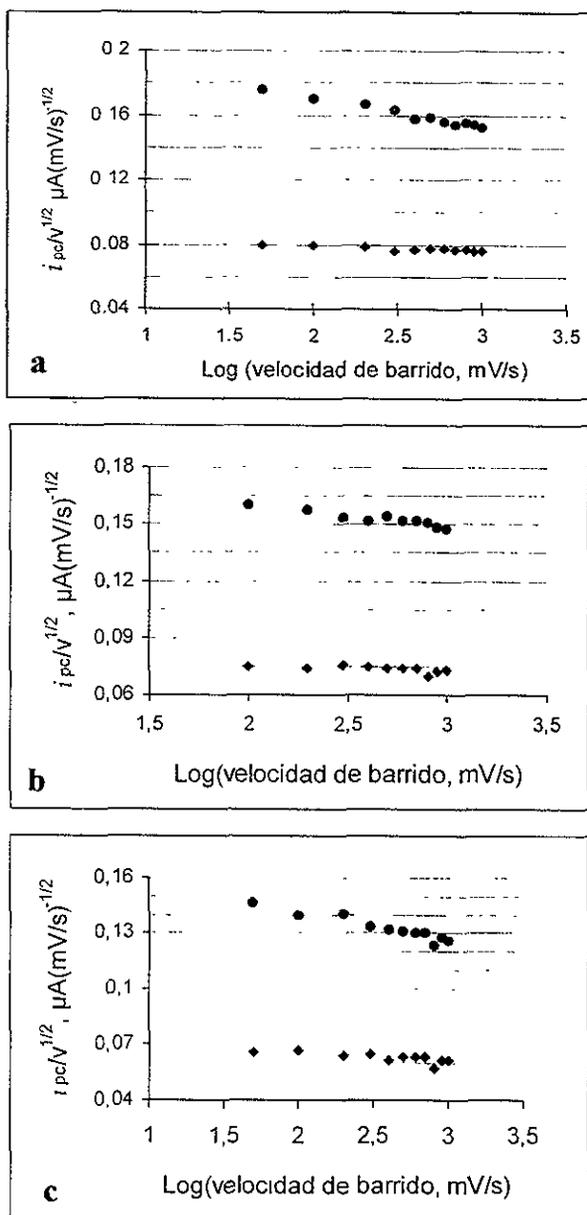


Figura 4.21. Comportamiento de la función corriente de pico para : a) ANQ, b) *p*-MeOANQ y c) *p*-COMeANQ en presencia (●) y en ausencia (◆) de fenol.

De las tendencias de las curvas de la figura 4.21, se puede deducir lo siguiente:

- En presencia de fenol hay un decaimiento de la función corriente, el cual no se observa cuando la reducción se lleva a cabo en ausencia de fenol, estos resultados, son compatibles con los criterios del diagnóstico informados para un mecanismo ECE.^[54]
- Al comparar la magnitud relativa de la función corriente en presencia y en ausencia de fenol, se puede advertir, que en presencia de fenol, el valor de dicha función, es aproximadamente el doble del valor obtenido cuando el sistema no contiene fenol. Estos resultados corroboran que en presencia de fenol se están intercambiando dos electrones.

4.2.2.6.3 ANÁLISIS DEL POTENCIAL DE PICO CATÓDICO (E_{pc})

El análisis del potencial de pico (E_p) respecto a la concentración (C) de la especie electroactiva y a la velocidad de barrido (v), es de gran utilidad para el análisis del mecanismo de la reacción, ya que permite distinguir entre un mecanismo ECE ó de dismutación 1 (DISM1) y un mecanismo de dismutación 2 (DISM2). Las tendencias de las curvas de E_p vs $\log v$ y E_p vs $\log C$ obtenidas experimentalmente, se pueden comparar con las curvas teóricas descritas para tales mecanismos y de esta manera, es posible conocer el mecanismo de la reacción electroquímica.

De acuerdo a lo descrito por Saveant y Amatore,^[53] los criterios para el diagnóstico del mecanismo de reducción se muestran en la tabla 4.6. Sin embargo, se observa que dichas gráficas son incapaces de distinguir entre un mecanismo ECE y un mecanismo de dismutación de primer orden (DISM1).

Tabla 4.6 Criterios de diagnóstico voltamperométrico para los mecanismos ECE, DISM1 y DISM2.

Mecanismo	Ep vs log v (mV)	Ep vs log C (mV)
ECE	30	0
DISM1	30	0
DISM2	20	20

En la figura 4.22 se presenta el comportamiento del potencial de pico catódico respecto a la velocidad de barrido para los compuestos ANQ, *p*-MeOANQ y *p*-COMeANQ, se puede observar que en todos los casos se manifiesta una tendencia lineal con una pendiente muy cercana al valor teórico de 30 mV característico de los mecanismos ECE ó DISM1.^[53]

Considerando que la posibilidad de que algún efecto de adsorción es despreciable al pulir el electrodo de trabajo antes de cada medida, las tendencias mostradas en la figura 4.22 ponen de manifiesto la existencia de un proceso de dismutación DISM1, ó bien de un mecanismo del tipo ECE y descartan la posibilidad de que la reacción se lleve a cabo vía un mecanismo de dismutación de segundo orden (DISM2).

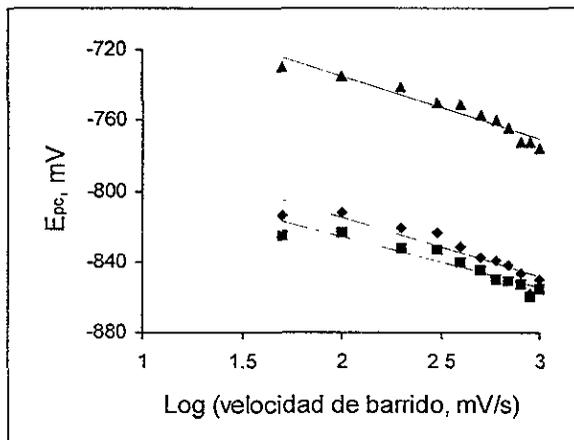


Figura 4.22 Gráficas de E_p vs $\log v$, para (◆) ANQ ; (■) *p*-MeOANQ y (▲) *p*-COMeANQ en presencia de fenol 6.5 mM.

Para confirmar, si realmente los datos experimentales representan la tendencia de un mecanismo ECE ó DISM1, y no un mecanismo DISM2, se llevó a cabo la comparación de las pendientes experimentales con las pendientes teóricas (tabla 4.7) mediante la aplicación de una prueba de hipótesis ("t" de Student) para muestras pequeñas.

En este caso, la prueba de "t" permite determinar, si los datos experimentales de E_p vs $\log v$ para los compuestos estudiados, proporcionan una evidencia suficiente que indique que la pendiente experimental (m_{exp}) realmente representa la pendiente teórica (m_{teo}). En este análisis se prueba la hipótesis nula (H_0) de que $m_{exp} = m_{teo}$, a un nivel de significancia ($\alpha = 0.05$).

La regla de decisión señala, que no se rechace H_0 , si el valor de t calculado con los datos experimentales (t_{exp}) cae dentro del intervalo de los valores críticos de t (t_{crit}), obtenidos de tablas con $\nu = n-2$ grados de libertad y con un nivel de significancia $(1-\alpha/2)$, y que se rechace H_0 si t_{exp} cae fuera del intervalo de (t_{crit}).^[55]

En las tablas 4.7 y 4.8 se presentan los resultados del análisis estadístico de comparación entre la pendiente experimental (m_{exp}) y la pendiente teórica (m_{teo}) para los mecanismos ECE-DISM1 y para el mecanismo DISM2 respectivamente.

Tabla 4.7 Prueba de hipótesis para la pendiente experimental en base a la pendiente teórica de los mecanismos ECE y DISM1 ($m_{teo} = 30$ mV).

Compuesto	m_{exp}	t_{exp}	t_{crit}	n
ANQ	-32.88	-0.7283	± 2.3646	9
p-MeOANQ	-33.42	-0.8136	± 2.2622	11
p-COMeANQ	-30.75	-0.4628	± 2.3646	9

Tabla 4.8 Prueba de hipótesis para la pendiente experimental en base a la pendiente teórica del mecanismo DISM2 ($m_{teo} = 20$ mV).

Compuesto	m_{exp}	t_{exp}	t_{crit}	n
ANQ	-32.88	-3.2526	± 2.3646	9
p-MeOANQ	-33.42	-3.1924	± 2.2622	11
p-COMeANQ	-30.75	-6.6490	± 2.3646	9

De la tabla 4.7 se puede observar que en todos los casos, el valor de t_{exp} cae dentro del intervalo de t_{crit} , por lo que se puede decir, que la pendiente experimental, representa la pendiente teórica de 30 mV característica de los mecanismos ECE ó DISM1. Por otra parte, en la tabla 4.8 se observa que las pendientes experimentales están mas alejadas del valor teórico predicho para un mecanismo DISM2 (20 mV). El análisis estadístico confirma que realmente, los

datos experimentales no representan la tendencia de un mecanismo DISM2, ya que en todos los casos, se rechaza la hipótesis que la pendiente experimental represente a la pendiente teórica de 20 mV. De lo anterior, se puede concluir con un 95% de confianza, que el mecanismo de reacción no corresponde a un mecanismo tipo DISM2.

Otra forma de corroborar las afirmaciones anteriores, consiste en analizar la gráfica de E_p vs $\log C$, en la cual, como se mencionó anteriormente su pendiente deberá ser igual a cero para los mecanismos ECE y DISM1 ó 20 mV para un mecanismo DISM2 (tabla 4.6). Sin embargo, en la figura 4.23 se observa, que los potenciales de reducción de la ANQ muestran una tendencia lineal con la concentración, con una pendiente de aproximadamente 100 mV, la cual está completamente alejada de los valores teóricos predichos para los mecanismos mencionados. Este comportamiento se debe, a que como no se está trabajando en medios amortiguados, al incrementar la concentración de la especie electroactiva y mantener constante la concentración de fenol (6.5 mM), la relación donador de protones / sustancia electroactiva disminuye, y como se mencionó en la sección 4.2.2, tanto el mecanismo de reducción, como los potenciales de reducción de las ANQ's dependen de la concentración del donador de protones presente en el medio de reacción. De estos resultados, es evidente, que en este caso , las tendencias mostradas en la figura 4.23, no son de utilidad para la discriminación mecanística.

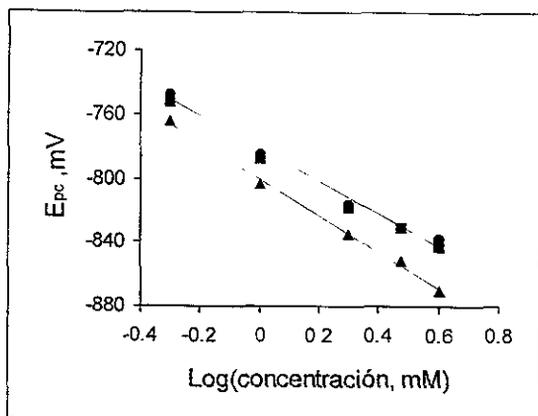
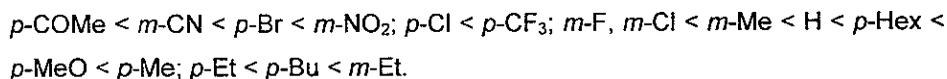


Figura 4.23 Comportamiento del potencial de pico E_{pc} vs $\log C$ para la ANQ en presencia de fenol 6.5 mM (●) 50 mV/s, (■) 100 mV/s y (▲) 500 mV/s.

De acuerdo con el análisis de los datos voltamperométricos, se puede decir que el mecanismo de la reducción electroquímica las ANQ's en presencia de fenol 6.5 mM procede vía un mecanismo ECE o bien un mecanismo de dismutación de primer orden DISM1, pero no vía un mecanismo de dismutación de segundo orden DISM2 (esquema 2.5). Además, es importante hacer notar que la técnica de voltamperometría cíclica no nos permite distinguir entre el mecanismo ECE y el mecanismo DISM1. Ha sido ampliamente descrito en la literatura que la distinción entre ambos mecanismos se puede llevar a cabo mediante la técnica de cronoamperometría^[25], y no es material de este trabajo.

4.2.2.7 EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES

En base a los potenciales $E_{1/2}$ dados en la tabla 4.5, el orden en el cual los diferentes sustituyentes hacen más difícil el proceso de reducción es:



De acuerdo con el orden de reducción mostrado arriba, se puede observar, que a diferencia del medio aprótico, donde los potenciales $E_{1/2}$ están en relación lineal con la magnitud del efecto electrónico y la posición del sustituyente, en este caso solo se observa que, independientemente de la magnitud donadora o atractora de electrones del sustituyente, los potenciales $E_{1/2}$ de las ANQ's sustituidas con grupos electro-donadores fueron más catódicos, que los correspondientes a las ANQ's conteniendo grupos electro-atractores.

Además, es importante mencionar que la relación de los $\Delta E_{1/2}$, obtenidos para la reducción electroquímica de las ANQ's en presencia de fenol, con las constantes σ_x de Hammett de los sustituyentes (figura 4.24) también dió una baja correlación lineal ($r = 0.8346$, $r^2 = 0.6695$).

Esto se explica debido a que aún cuando se trabajó a una concentración de fenol constante (6.5 mM), la solubilidad de las diferentes ANQ's en el medio impidió que en todos los casos, la relación sustancia electroactiva/ donador de protones fuera la misma y como se mencionó anteriormente, los potenciales $E_{1/2}$ dependen de la concentración del donador de protones presente en el medio. Por lo tanto, la aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman (ecuación 5) no tiene validez, ya que de acuerdo con la sección 4.2.2, el mecanismo de reducción electroquímica de las ANQ's depende de la concentración de protones, y como se mencionó en la sección 2.3, para poder comparar los potenciales rédox en función de las constantes σ_x de Hammett es necesario que el mecanismo del proceso de electrodo para todos los compuestos incluidos en la serie sea el mismo

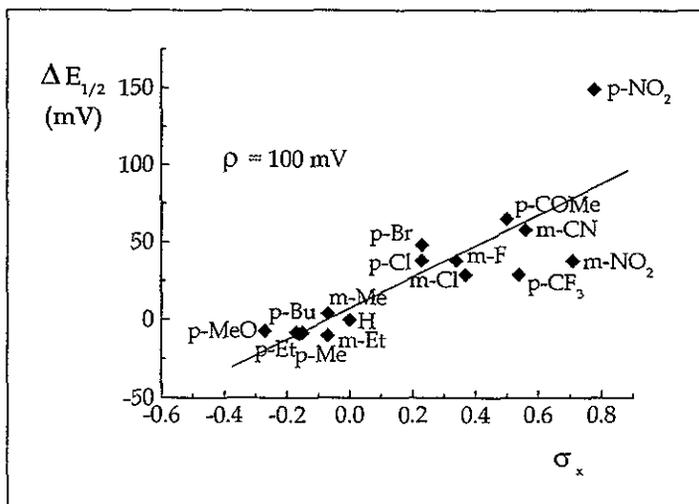


Figura 4.24 Relación de los potenciales $E_{1/2}$ de las 2-anilino-1,4-naftoquinonas sustituidas, determinados por voltamperometría cíclica en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo en presencia de fenol 6.5 mM, con las constantes σ_x de Hammett de los sustituyentes.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de diecinueve 2-anilino-1,4-naftoquinonas sustituidas, nueve de las cuales no han sido previamente descritas en la literatura.

La reducción electroquímica de las ANQ's en acetonitrilo procedió vía dos pasos reversibles correspondientes a la transferencia de un electrón de Q a $Q^{\cdot-}$ y de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} . La sustitución de diferentes grupos donadores y atractores de electrones en las posiciones *m*- y *p*- del anillo de la anilina, no modificó el mecanismo de reducción electroquímica.

Los potenciales de reducción del sistema quinona mostraron ser sensibles al efecto de los sustituyentes. Observándose que los grupos electro-atractores facilitaron el proceso de reducción de la quinona, mientras que con los grupos electro-donadores ocurrió lo contrario.

La aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman (5) a los potenciales $E_{1/2}$ obtenidos para la reducción electroquímica del sistema quinona en medio aprótico, nos permitió conocer que la reducción de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} es mas sensible al efecto de los sustituyentes que la reducción de Q a $Q^{\cdot-}$. El valor positivo de la constante de reacción (ρ) indica que la reacción es promovida por sustituyentes que disminuyen la densidad de electrones en el centro de reacción. La buena correlación lineal obtenida indica, que la habilidad aceptora de electrones del

sistema quinona, está en relación lineal con la perturbación electrónica de los sustituyentes. Estos resultados son una clara evidencia de que aun cuando la transmisión directa del efecto de los sustituyentes se ve impedida por la presencia del nitrógeno entre la quinona y el arilo sustituido, la reducción electroquímica del sistema quinona se ve influenciada por el tipo y posición del sustituyente en el anillo de la anilina. Por lo que se puede concluir, que el nitrógeno amínico participa en la transmisión del efecto del sustituyente de una parte a otra de la molécula.

Es importante mencionar, que este estudio permitió corroborar, que con excepción de los compuestos *m*-COOHANQ y *p*-COOHANQ, el mecanismo de reducción para todos los demás compuestos de la serie es el mismo. Por otro lado, la aplicación de la ecuación (5), también permitió estimar el valor de la constante σ_x de Hammett para el sustituyente *p*-hexilo, así como también predecir los potenciales $E_{1/2}$ para compuestos que todavía no se han estudiado.

El estudio por voltamperometría cíclica de las ANQ's llevado a cabo en acetonitrilo y en presencia de concentraciones crecientes de fenol hizo posible observar la importancia del nivel de acidez en el medio sobre la trayectoria de reducción del sistema quinona.

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica fue posible observar de una manera gráfica (curvas i vs E), clara y sencilla, las diferentes trayectorias de reducción que ocurren en presencia de diferentes concentraciones de fenol.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Coppinger, G. M. and Bauer, R.H. *J.Phys. Chem.* **1963**, 67, 2846.
2. Wolstenholm, G.E. W. and O'Conner, C.M. *Quinones in Electron transport* Churchill, London, **1961**.
3. Morton, R.A. Editor, *Biochemistry of Quinones*, Academic Press, London **1965**.
4. Lotina-Hennsen, B.; Achine, L ; Macías Ruvalcaba, N.; Ortiz, A.; Hernández, J.; Farfán, N. and Aguilar, M. *J. Agric. Food Chem.*, **1998** (en prensa)
5. Rich, P.R. *Biochemica et Biophysica Acta*, **1981**, 637(1), 28-33.
6. Oettmeier, W.; Dostatni R. and Santel, H. *Z. Naturforsch*, **1987**, 42(6), 693.
7. Price, P.J.; Suk, W.A.; Skeen, P.C.; Chirigos, M.A. and Huebner, R.J. *Science*, **1979**, 187(4182), 1200.
8. Dryhurst, G.; Kadish, K.M.; Scheller, F. and Renneberg, R. *Biological Electrochemistry*, Academic Press, New York, London, **1982**.
9. Driscoll, J.S.; Hazard, G.F.; Wood, H.B. and Goldin, A. *Cancer Chemotherapy Rept.*, **1974**, 1-27.
10. Powis, G. *Free Rad. Biol. Med.*, **1989**, 6, 63.
11. Mathew, A. E.; Zee-Cheng, R.K. and Cheng, C.C. *J. Med. Chem.*, **1986**, 29, 1792.
12. Zee-Cheng, R. K.; Podrebarac, E. G.; Menon, C. S. and Cheng, C. C. *J. Med. Chem.*, **1978**, 21(3), 291.
13. Jeng Lin, A. and Sartorelli, A.C. *Biochemical Pharmacology*, **1976**, 25, 206
14. Moore, H.W. *Science*, **1977**, 197, 527.
15. Anne, A. and Moiroux, N. *J de Chimie*, **1984**, 8, 260.

16. Blankespoor, R. L.; Shutt, D. L.; Tubergen, M. B. and Jong, R. L. *J. Org. Chem.*, **1978**, 52, 2059.
17. J. Q. Chambers, "Electrochemistry of Quinones", In *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, (Edited by S. Patai), John-Wiley & Sons, New York, **1974**, Part 2, Chapter 14, p. 737.
18. a) Mann, C.K. y Barnes, K.K. "Carbonyl Compounds" In *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York, **1970**; Chapter 6, p. 190. b) Lotina-Hennsen, B.; Aguilar Martínez, M.; Macías Ruvalcaba, N.A.; Ortiz, A.; Hernández, J. and Farfán, N. *J. Agric. Food Chem.* (en prensa).
19. Evans, H.D. "Carbonyl Compounds", In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Marcel Dekker, New York, **1978**, Vol XII, Chapter 1, p. 3.
20. Given, P.H. and Peover, M.E. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 385.
21. Bessard, J.; Cauquis, G. and Serve, D. *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 35, 3103.
22. Cauquis, C. and Marbach, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1971**, 5, 1908.
23. Mastragostino, M.; Nadjó, L. and Savéant, J.M. *Electrochim. Acta*, **1968**, 13, 721.
24. Eiggins, B.R. and Chambers, J.Q. *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, 111(2), 186.
25. Ortiz, J. L.; Delgado, J.; Baeza, A.; González, I.; Sanabria, R. and Miranda, R. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 411, 103.
26. Baeza, A.; Ortiz, J. L. and González, I. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 429, 121-127.
27. Edwards, T.G. and Grinter, R. *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, 64, 1070.
28. Jones, R. and Spostwood, T.M. *Austral. J. Chem.*, **1962**, 15, 492.
29. Peover, M.E. and Davies, J.D. *J. Electroanal. Chem.*, **1963**, 6, 46.
30. Rüssel, C. and Jaeniche, W. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 199, 139.
31. Shikata M. and Tachi I. *Collection Czech. Chem. Commun.* **1938**, 10, 368.
32. Zuman, P. *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, **1967**, Chapters I, II, III and VIII.
33. Roberts, J.D. and Moreland, W.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2167.

34. Hammett, L.P. *Chem. Rev.* **1935**, 17, 125.
35. Hammett, L.P. *Physical Organic Chemistry*, Mc. Graw-Hill, New York, **1940**, p.184.
36. Jaffé, H.H. *Chem. Rev.* **1953**, 53, 191.
37. Brown, H.C. and Okamoto, Y. *J.Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 4979.
38. Stock, L.M. and Brown, H.C. *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, London, **1963**.
39. Mohammed R.A.; Ayad M.A. and Chaaban A.I. *Acta Pharm. Jugoslav*, **1976**, 26, 287.
40. Pratt, Y.T. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3905.
41. Coetzee, J. F.; Cunningham, D.K; Mc. Guire, D.K. and Padmanabban. *Anal. Chem.*, **1962**, 39(4),1139.
42. House, H.O.; Feny, E. and Peet, N.P. *J. Org. Chem.*, **1971**, 36(16), 2371.
43. Catálogo Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, Indiana. Reprinted by permission.
44. Lund, H. "Practical Problems in Electrolysis". In *Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide* (Edited by Baizer, M.M. and Lund, H.), Marcel Dekker, Inc., New York, **1991**, Chapter II , pp 283.
45. Wardman, P.; Tai-Shun L. and Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, **1986**, 29, 1381.
46. Gritzner, G. and Küta, J. *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 4, 462.
47. Jensen, B.S. and Parker, V.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5211.
48. Fry, A. J. *Synthetic Organic Electrochemmistry*, Ed. Harper & Row, New York, **1972**, 79- 95.
49. Morrison, R.T. and Boyd, R. N. *Química Orgánica*, Addison-Wesley Iberoameericana, México, **1990**, p. 900.
50. Fry, A. J. In "Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives". (Edited by S. Patai), John-Wiley & Sons, Chichester, U.K, **1982**, Capítulo 8, pp 319
51. Hansch, C.; Leo, A. and Taft, W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.

52. Johnson, C. D. *The Hammett Equation*, Cambridge University Press, Great Britain, **1973**, Chapter 1 and 2.
53. Amatore, C. and Saveant, J.M. *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 85, 27.
54. Nicholson, R. S. and Shain, Y. *Anal. Chem.*, **1963**, 35, 1859.
55. Daniel, W.W. *Bioestadística. Base para el Análisis de las Ciencias de la Salud*, Uthea, México 1994, Capítulo 8, pag. 355.