



UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

FACULTAD DE QUÍMICA.

“PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE
ANILINOPEREZONA Y SUS DERIVADOS EN MEDIOS
APRÓTICOS A DIFERENTES pH, USANDO TÉCNICAS
ELECTROANALÍTICAS”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO.

P R E S E N T A :

JOSÉ ANTONIO BAUTISTA MARTÍNEZ.

México D.F..

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

264953



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

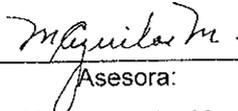
JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Miguel Saloma Terrazas.
Vocal: Q.F.B. Silvia Lilia Tejada Castañeda.
Secretaria: Dra. Martha Aguilar Martínez.
1er. Suplente: Q.F.B. Ana Isabel Carranco Perez.
2do. Suplente: M. en C. Aurora de los Angeles Ramos Mejia

Sitio donde se desarrollo el tema:

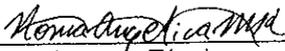
Laboratorio 110, Departamento de Fisicoquímica, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

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



Asesora:

Dra. Martha Aguilar Martínez.



Asesora Técnica:

M. en C. Norma Angélica Macías Ruvalcaba.



Sustentante:

José Antonio Bautista Martínez.

Agradecimientos.

A Moma y Popa por ser unas grandes personas que me han enseñado a apreciar todo lo que tengo y que sin su ayuda no podría haber llegado a este momento. Gracias por todo y por hacerme sentir orgulloso de mi herencia.

A mis hermanos Jorge y Cristina por ser los más latosos hermanos que uno puede tener y a pesar de todo quererlos tanto.

Un agradecimiento muy especial para la Dra. Martha Aguilar por ser mi tutora y guía en el enorme mundo del conocimiento, por enseñarme el valor del trabajo meticuroso y disciplinado.

Al H. Jurado por sus valiosos comentarios en la revisión de este trabajo y por el tiempo dedicado al mismo.

A Norma Angélica Macías por el apoyo prestado y ser una magnífica amiga.

A todos los amigos y compañeros del Laboratorio de Electroquímica.

A todos los truchos por ser mis amigos y estar siempre presentes en todo momento que se les necesita, Marco Antonio, Javier, David, Jorge, Perfecto, Ricardo, Enrique, María de la Paz, Magali, Raquel y Leticia.

*A mis tíos Tomás y Lilia y los escuinclos, a la familia Bautista Cruz,
tía Enimia y Rita.*

En especial con todo mi amor a

Blanca Estela.

Por ser mi amiga, confidente y la compañera de mi vida.

"Te amo tanto, que por ti

atravesaría los abismos mismos de la muerte,

solo para estar a tu lado".

A la memoria de:

Domitila García

y

Miguel Bautista Cruz.

Contenido

Tabla de abreviaturas y símbolos	i
Tabla de Compuestos Estudiados.	ii
Introducción.	1
1. Antecedentes.	4
1.1. Generalidades.	5
1.2. Electroquímica de quinonas.	7
1.3. Efecto de los donadores de protones.	10
1.3.1 Consideraciones generales	10
1.3.2 Protonación de Q^+ y Q^{2+} .	11
1.4. Voltamperometría Cíclica	14
1.4.1. Generalidades.	14
1.4.2. Factores que afectan las mediciones en Voltamperometría.	16
1.4.3 Dependencia corriente-potencial en voltamperometría.	17
1.4.4. Instrumentación en voltamperometría cíclica	22
1.4.5. Transferencia de Masa.	24
1.5 Efecto de los sustituyentes.	28
1.5.1. Generalidades.	28
1.5.2. Efectos estructurales.	29

1.5.3. Relación sustituyente / potencial de media onda.	33
1.6. Influencia del pH en medio aprótico sobre el mecanismo de electroreducción.	34
2. Desarrollo experimental.	39
2.1. Instrumentación.	40
2.2. Reactivos	41
2.3. Preparación del Electrodo de referencia de Ag/AgNO ₃ .	43
2.4. Preacondicionamiento del electrodo de C vítreo.	44
2.5. Purificación de Acetonitrilo.	44
2.6. Preparación del medio electrolítico. Medio aprótico.	45
2.7. Soluciones amortiguadoras de pH.	45
2.7.1. Preparación de solución amortiguadora pH 20	45
2.7.2. Preparación de solución amortiguadora pH 18,2	46
2.8. Preparación de las soluciones problema.	46
2.9. Voltamperometría cíclica.	47
3. Resultados y Discusión:	49
3.1. Comparación del comportamiento electroquímico de perezona y benzoquinona en medio aprótico	52
3.2. Influencia de la sustitución de un grupo anilino en la posición C ₅ de la perezona.	59

3.2.1. Comparación del estudio voltamperométrico de perezona y anilinoperezona en medio aprótico y en dos medios de pH amortiguado, pH 20 y pH 18,2.	59
3.2.2. Estudio voltamperométrico de anilinoperezona y sus derivados en medios aprótico, pH 20 y pH 18,2.	68
3.3. Análisis de los parámetros voltamperométricos.	76
3.3.1. Curvas t_{pc} vs $v^{1/2}$.	76
3.3.2. Curvas de la función corriente ($i_{pc}/v^{1/2}$) vs $\log v$	79
3.3.3. Curvas de potencial de pico catódico E_{pc} vs logaritmo de la velocidad de barrido (v).	83
3.4. Influencia de la doble ligadura en el sistema de reducción del anillo quinorde.	87
3.4.1. Descripción del voltamperograma de <i>p</i> -metoxi-anilinoperezona hidrogenada	87
3 5. Efecto de los sustituyentes sobre los potenciales de reducción del sistema quinona.	91
4. Conclusiones.	95
5. Referencias.	98

Tabla de abreviaturas y símbolos

A	Amperes
Ácido benzóico	HBz
Benzoato de Sodio	NaBz
DESP1	Reacción de desproporción de primer orden.
DESP2	Reacción de desproporción de segundo orden.
$E_{1/2}$	Potencial de media onda.
ECE	Mecanismo Electroquímico – Químico – Electroquímico.
E_{λ}	Potencial de cambio.
E_{pa}	Potencial de pico anódico.
E_{pc}	Potencial de pico catódico.
ESC	Electrodo saturado de calomel.
TFBTEA	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio
Fc/Fc ⁺	Par rédox ferroceno/ferrocino.
G	Gramos.
i_{pa}	Corriente de pico anódico.
i_{pc}	Corriente de pico catódico.
mL	Mililitros.
mV	Milivoltios
mV/s	Milivoltios por segundo.
Q ⁻	Anión radical semiquinona.
Q ²⁻	Dianión hidroquinona.

QH'	Radical neutro de la semiquinona.
ρ_{π}	Constante de sensibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes.
σ_x	Constante σ de Hammett del sustituyente.
V	Voltios.
v	Velocidad.

Tabla de Compuestos Estudiados.

Nombre	Clave
Benzoquinona	BQ
Perezona	PZ
Anilino perezona	APZ
<i>p</i> -metoxi-anilinoperezona	<i>p</i> -MeOAPZ
<i>p</i> -metoxi-anilinoperezona hidrogenada	<i>p</i> -MeOAPZH
<i>p</i> -bromo-anilinoperezona	<i>p</i> -BrAPZ
<i>p</i> -ciano-anilinoperezona	<i>p</i> -CNAPZ
<i>p</i> -metil-anilinoperezona	<i>p</i> -MeAPZ

"Señor

Te pido serenidad para aceptar las cosas que no puedo cambiar,

Valor para cambiar las que si puedo cambiar,

Sabiduría para encontrar la diferencia".

Introducción

Introducción:

Las quinonas se han convertido en los últimos años en un tema de gran interés, esto se debe a la importante cantidad de procesos metabólicos en los cuales intervienen y porque se les considera el segundo tipo de compuestos utilizados como fármacos anticancerígenos. En el caso de la perezona, una quinona natural, se ha encontrado que tiene propiedades antiparasitarias, influye sobre los mecanismos de intercambio de Ca^{2+} en el músculo cardíaco y puede regular los niveles de glucosa en la sangre.

Como los procesos metabólicos se llevan a cabo vía reacciones bioelectroquímicas, el estudio del comportamiento electroquímico de estos compuestos puede proporcionar los conocimientos necesarios para determinar la forma en como actúan en los sistemas biológicos.

El presente trabajo consta del estudio del comportamiento electroquímico de anilino perezona y cinco de sus derivados, a través de voltamperometría cíclica en medio aprótico y en dos soluciones de pH amortiguado, pH 20 y pH 18,2.

Para conocer la influencia que la presencia de un hidrogeno ácido en la estructura de la quinona tiene sobre su mecanismo de electrorreducción, se estudio también la reducción electroquímica de la perezona con respecto a la benzoquinona.

Otro aspecto abordado en este trabajo fue investigar la influencia de la imposición del pH en los procesos de reducción electroquímica de los derivados de la perezona, así como determinar la influencia de los diferentes sustituyentes en los potenciales del pico catódico de los diferentes compuestos estudiados.

Como la actividad biológica de los sistemas quinoides está directamente relacionada con sus potenciales rédox, el estudio de su comportamiento electroquímico y la influencia de los sustituyentes en éste, puede contribuir a la búsqueda más efectiva de nuevos compuestos con una mejor actividad biológica. Además, una de las aportaciones más importantes de esta investigación, incide directamente en la electrosíntesis orgánica en donde el diseño de nuevas moléculas puede dirigirse por el control conjunto del potencial del electrodo y de la disponibilidad de protones provenientes del medio electrolítico ó de la molécula misma para favorecer la formación y estabilidad de un determinado intermediario reactivo.

*"Cuando se comienza algo,
tal vez lo más difícil es
encontrar el principio".*

1. Antecedentes

1. Antecedentes

1.1. Generalidades

Las quinonas (I) son un tipo especial de cetonas α,β insaturadas derivadas de compuestos aromáticos, y su estructura es tal, que pueden convertirse fácilmente por reducción en hidroquinonas (Figura 1), es decir 1,4-bencenodiol (II) en el caso particular de la *p*-benzoquinona. Debido a su fuerte conjugación las quinonas son coloridas, así por ejemplo la benzoquinona es de color amarillo intenso.

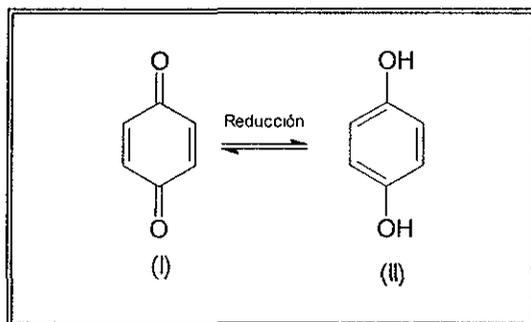


Figura 1. Reducción de 1,4-benzoquinona.

Los estudios electroquímicos de las quinonas, adquieren importancia por el hecho de que muchas de ellas han sido aisladas en sistemas biológicos y participan de manera activa en los ciclos de oxido-reducción fundamentales para los organismos vivos¹ como son el transporte de electrones en la cadena respiratoria de bacterias y mitocondrias, así como la cadena rédox de los

¹ Morrison R.T. y Boyd R.N., *Química Orgánica*, Addison Wesley, México (1983), 1180-1182.

organismos fotosintéticos.

Las quinonas son, después de los agentes alquilantes de cloroetilo,^{2,3} el segundo tipo de compuestos utilizados como fármacos antitumorales, esta actividad se relaciona con el potencial de la primera reducción de estas sustancias y se ha observado que para presentar este comportamiento deben tener intervalos de potencial de reducción de -286 a -380 mV,⁴ con respecto al electrodo normal de hidrogeno,

De la misma forma las quinonas también presentan actividad fungicida⁵ y han sido utilizadas como agentes antiparasitarios, y en el caso particular de la perezona, naftoquinonas y amino-naftoquinonas, para eliminar al *Trypanosoma* mega y *Crithidia fasciculata*.⁶

La perezona (Figura 2) es una quinona natural aislada de los extractos hexánicos de las raíces de las especies de *perezia*, se le conoce también como ácido pipitzahóico y su estructura fue determinada en 1965.⁷ Se ha utilizado como un cardioprotector en tratamientos posteriores a un infarto al miocardio para impedir daños en el músculo cardiaco, también se le conoce cierta

² Driscoll J.S., Hazard G.F., Wood H.B., and Goldin A., *Cancer Chemother.*, 1974, Rep. 4 part. 2, 1-27

³ Powis G., *Free Rad. Biol. Med.*, 1989, 6, 63-101.

⁴ Naylor M.A., Jaffar M., Nolan J., Stephens M.A., Butler S., Patel K.B., Everett S.A., Adams G.E. and Stratford I.J., *J. Med. Chem.*, 1997, 40(15), 2335-2346.

⁵ Nigel G.C., *Pestic. Sci.*, 1985, 16, 23-32.

⁶ Pahn E.M. de, Molina Portela, M.P., Stoppani A.O.M., *Rev. Argen. Microb.*, 1988, 20(3), 107-118.

⁷ Walls F., Salmón, M., Joseph-Nathan P., Padilla, J., *Bol. Inst. Quim. Univ. Nacl. Autón. Méx.*, 1965, XVII, 3.

actividad antiparasitaria,⁸ así como de regulador de los niveles de glucosa en la sangre.⁹

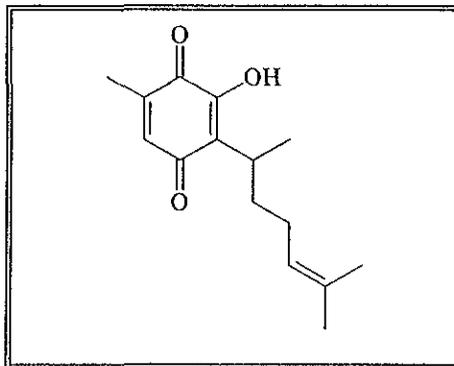


Figura 2. Perezona o ácido Pipitzahóico.

1.2. Electroquímica de quinonas

En estudios anteriores se ha observado que la electroquímica de las quinonas es compatible con los esquemas de series de reacciones consecutivas (Figura 3) que involucran el intercambio de protones y electrones dando lugar a la formación de la hidroquinona correspondiente.¹⁰

⁸ Joseph-Nathan P., Rev. Soc. Quím. Méx., 1970, 18, 226.

⁹ Alarcon-Aguilar F.J., Roman-Ramos R., Jimenez-Estada M., Reyes-Chilpa R., Gonzalez-Paredes B., Flores-Saenz J.L., *J Ethnopharmacology*, 1997, 55(3), 171-177.

¹⁰ Chambers J.Q., "Electrochemistry of Quinones", in *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, (Edited by S. Patai), John-Wiley & Sons, New York, 1974, Part 2, Chapter 14, p. 737.

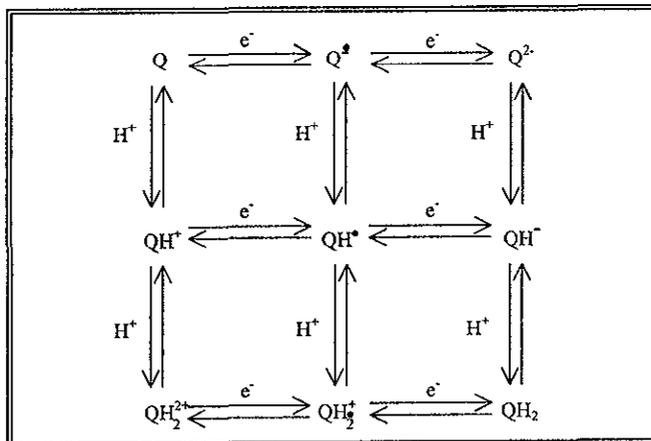


Figura 3. Esquema de reacciones consecutivas para quinonas.

Dependiendo del medio y de la naturaleza de la quinona pueden presentarse varios de los mecanismos de reacción posibles, como el mecanismo ECE (un paso químico entre dos pasos electroquímicos) así como las reacciones de desproporción de primer y segundo orden (DESP1 y DESP2); para estos casos ya se han informado los mecanismos en medio aprótico en presencia de un ácido débil como donador de protones¹¹, así como cuando se impone el nivel de acidez por medio de un par ácido - base amortiguador del pH.¹²

¹¹ González, F. J., Aceves, J. M., Miranda, R. y González, I., *J. Electroanal Chem*, **1991**, 310, 293-303.

¹² Ortiz, J.L., Delgado, J., Baeza, A., González, I., Sanabria, R., Miranda, R., *J. Electroanal Chem*.1996, 411, 103.

controlados cinéticamente o por difusión.

En la electroquímica de quinonas e hidroquinonas en disolventes no acuosos generalmente se involucran reacciones químicas acopladas a la transferencia de electrones en la capa de difusión. Además las reacciones de transferencia de electrones son muy rápidas, por lo que estas reacciones electroquímicas están controladas por difusión.¹⁰

1.3. Efecto de los donadores de protones⁴

1.3.1. Consideraciones generales

Cuando se adicionan electrones a la estructura de las quinonas, la densidad electrónica de los átomos de oxígeno y la basicidad de la molécula se incrementan sustancialmente, de esta forma cada una de las especies mostradas en la Figura 4 es capaz de aceptar uno o dos protones, cuando reducimos completamente la *p*-benzoquinona, el dianión hidroquinona formado (Q^{2-}) se puede considerar una base relativamente fuerte, ya que los pKa de esta especie presentan valores de 10,35 y 11,4. Para el caso de las semiquinonas los valores de pKa son mucho más pequeños. Para el radical neutro semiquinona (HQ^{\bullet}) el pKa determinado tiene un valor de 4,0 y fue medido por medio de radiólisis de pulso y resonancia de spin electrónico en

soluciones acuosas.¹⁴

Como en disolventes no acuosos el ion H^+ tiene una gama muy amplia de posibles valores de actividad, la influencia de los donadores de protones y la disponibilidad de los mismos en los procesos de oxidación - reducción de las quinonas se hace claramente evidente, dando lugar a cambios de casi 1V en los potenciales de reducción de éstas, dependiendo de la quinona, tipo y cantidad del donador de protones presentes en el medio.

Cuando consideramos cada una de las posibles formas de protonación, obtenemos las nueve especies que han sido ordenadas en la serie de reacciones electroquímicas mostradas en la Figura 4 y dependiendo de la fuerza ácida del donador de protones se pueden seguir diferentes rutas para la reducción de Q a QH_2 .

1.3.2. Protonación de $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-}

En experimentos realizados por adición de agua a soluciones de quinonas en N,N-dimetilformamida,¹³ se observaron cambios en la segunda onda de reducción que involucra la transferencia de un electrón, y para muchas quinonas este cambio consistía en el desplazamiento de ésta onda hacia potenciales más positivos, pero no afectaba a la primer onda de reducción.

¹⁴ Adams G.E. and Michael B.D., *Trans Faraday Soc.*, 1965, **63**, 1171

Los resultados indicaban que la rápida protonación del dianión hidroquinona (Q^{2-}) tenía lugar en la capa de difusión; si se utilizaba un donador de protones más fuerte que el agua era posible protonar al anión radical semiquinona ($Q^{\bullet-}$) a los potenciales correspondientes a la primera onda de reducción. Esto se demostró, en estudios de reducción de antraquinona en presencia de fenol y de ácido benzoico,¹⁵ observándose que con pequeñas adiciones sucesivas de estos donadores de protones se pudo observar que la primera onda de reducción incrementa su magnitud mientras que la segunda onda desaparecía¹⁶, dando lugar a un sistema de una sola onda de reducción correspondiente a la transferencia de dos electrones, este comportamiento se explica por la protonación del anión radical semiquinona ($Q^{\bullet-}$) para formar el radical neutro semiquinona (QH^{\bullet}) al potencial de la primera onda de reducción.

Tomando en cuenta la protonación de estas especies se genera un sistema de reacciones (Figura 5) que dependiendo de cual de ellas sea el paso determinante, se define el tipo de mecanismo de reducción del que se trata.

¹⁵ Given P.H and Peover M.E., *J Chem Soc.*, **1960**, 385.

¹⁶ Eggins, B. R., Chamberst, J. Q., *J. Electrochem Soc.*, **1970**, 117, 186.

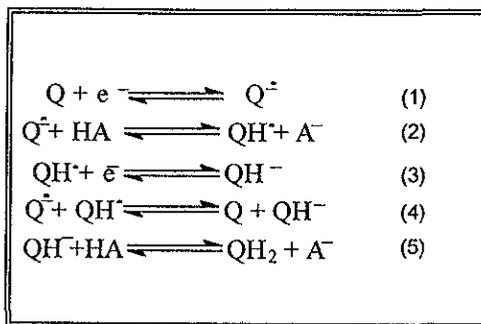


Figura 5. Sistema de ecuaciones para la reducción de quinonas

De esta forma tenemos tres posibles tipos de mecanismos:¹⁷

- Mecanismo Electroquímico-Químico-Electroquímico (ECE): las reacciones que predominan en este sistema son las reacciones 1 a 3 con una insignificante interferencia del paso 4 y en donde la reacción 2 es lenta.
- Mecanismo de Desproporción 1 (DESP1): en este caso las reacciones 1,2 y 4 son las predominantes en este sistema con una insignificante interferencia del paso 3 y en donde la reacción 2 es la reacción lenta que controla la velocidad del sistema.
- Mecanismo de Desproporción 2 (DESP2): tiene las mismas condiciones que el mecanismo anterior, excepto que ahora el paso 4 es el determinante de la velocidad en el sistema.

¹⁷ Amatore, C. and Seavéant, J.M. *J Electroanal. Chem* , 1979, 102, 21

1.4. Voltamperometría Cíclica

1.4.1. Generalidades

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroanalíticas más versátiles que existen para el estudio de las especies electroactivas y se considera como uno de los primeros análisis electroquímicos que se debe realizar para el estudio de diferentes compuestos (orgánicos, inorgánicos, complejos de coordinación)¹⁸, materiales biológicos y superficies de electrodo.

El voltamperograma resultante es análogo a un espectro convencional, ya que nos proporciona información a través de una respuesta a la energía de barrido.

En esencia la voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de una señal de excitación en forma de onda triangular (Figura 6) de un barrido de potencial impuesto a un electrodo de trabajo con respecto al tiempo y se mide con respecto a un electrodo de referencia, esta señal de excitación puede tener uno o más ciclos que tienen un potencial de inicio (E_i), potencial de retorno (E_{pr}) y un potencial final (E_f)

¹⁸ Kissinger, Peter T., Heineman, William R., *Journal of Chemical Education*, 1983, 60, 9

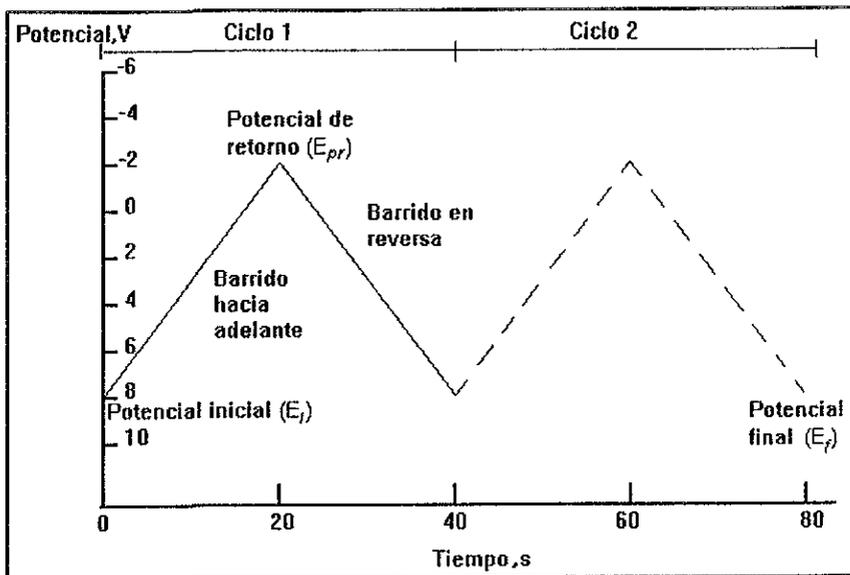


Figura 6. Señal de excitación típica para voltamperometría cíclica en forma de onda triangular.

La señal de salida (o de respuesta) que se mide es la corriente generada como consecuencia de la diferencia de potencial aplicada, la forma usual de expresar las curvas de los voltamperogramas son gráficas de corriente versus potencial, pero como la diferencia de potencial aplicada es directamente proporcional al tiempo también pueden estas expresarse como dependientes del tiempo.

Los parámetros mas importantes en la voltamperometría cíclica son las magnitudes de corriente de pico anódico (i_{pa}), la corriente de pico catódico (i_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}), el potencial de pico catódico (E_{pc}) y la separación entre estos dos últimos parámetros $E_{pa} - E_{pc}$ (ΔE_p)

En la Figura 7 se muestra un voltamperograma típico para el sistema de $K_3Fe(CN)_6$.

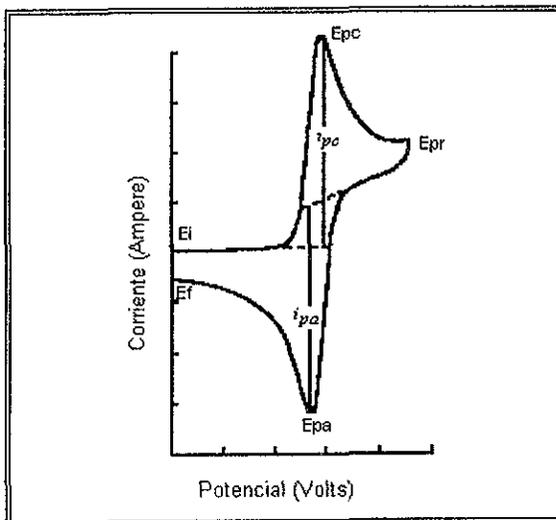


Figura 7. Voltamperograma para el $K_3Fe(CN)_6$ 6mM en KNO_3 1M, electrodo de platino y ESC como referencia, velocidad de barrido 50 mV/s.¹⁹

1.4.2. Factores que afectan las mediciones en Voltamperometría

En la voltamperometría cíclica la corriente de respuesta depende de los siguientes pasos:¹⁹

1. La transferencia de material electroactivo hacia la superficie del electrodo.
2. La reacción de transferencia electrónica.
3. Los reactivos o los productos de la reacción de transferencia de carga que se acumulan o absorben sobre la superficie del electrodo y que presentan

¹⁹ Mabbott, G.A., *J. Chem Educ.*, 1983, 60, 697.

efectos resistivos y capacitivos.

4. En la superficie del electrodo encontramos moléculas del disolvente y iones del electrolito soporte que por efecto del campo eléctrico, provocado por la diferencia de potencial, se pueden orientar y distribuir alrededor del electrodo provocando el mismo efecto que un capacitor en la interfase del electrodo con la solución.
5. Difusión del material electroлизованo de la superficie del electrodo a la solución.

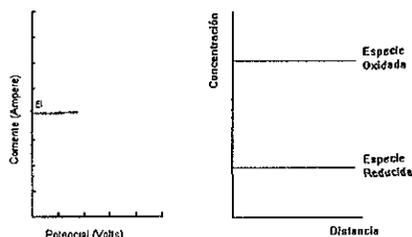
Uno de los puntos fundamentales en el momento de la realización de la voltamperometría es la selección del potencial de inicio en un punto de corriente nula, es decir en un potencial donde no se provoca la electrólisis de la especie electroactiva.

1.4.3. Dependencia corriente-potencial en voltamperometría

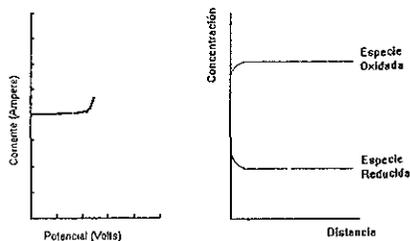
Como la corriente depende de la concentración del material electroactivo en la superficie del electrodo, en un voltamperograma clásico tenemos los siguientes pasos²⁰, en donde la concentración se refiere a la concentración sobre la superficie del electrodo y la distancia se cuenta desde el electrodo hacia el seno de la solución:

²⁰Kissinger, P.T., *J Chem. Educ.*, 1983, **60**, 702.

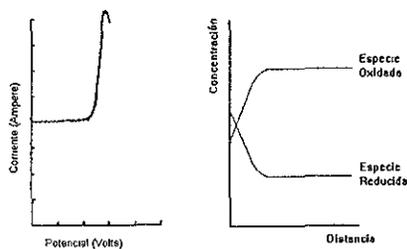
- a. Haciendo un barrido hacia potenciales negativos se parte de un potencial inicial que no es lo suficientemente negativo para reducir a la especie electroactiva y en donde la concentración de esta cerca de la superficie del electrodo es prácticamente igual a la existente en el seno de la solución,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



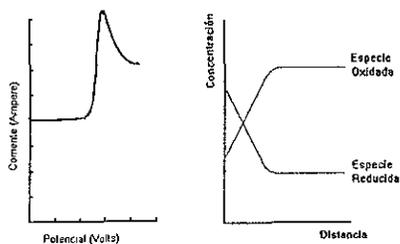
- b. La diferencia de potencial es lo suficientemente negativa para reducir a la especie oxidada y la concentración de la misma comienza a disminuir sobre la superficie del electrodo.



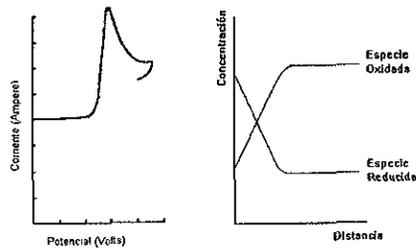
- c. Como consecuencia de la disminución de la concentración de la especie oxidada sobre la superficie del electrodo tenemos un pico en la corriente de respuesta.



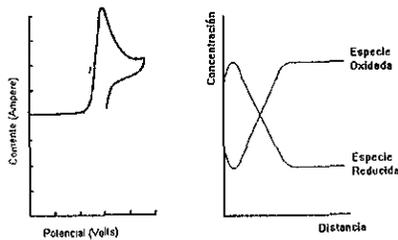
- d. La marcada disminución de la especie oxidada en la superficie del electrodo provoca la caída de la corriente hasta un punto de corriente nula.



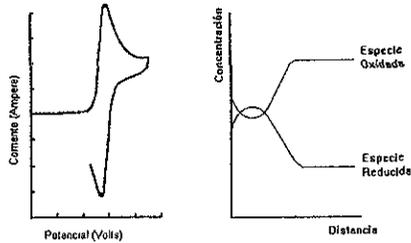
- e. La dirección del barrido de potencial se cambia en este punto de corriente nula y el electrodo de trabajo que previamente actuaba como cátodo, ahora se convierte en ánodo.



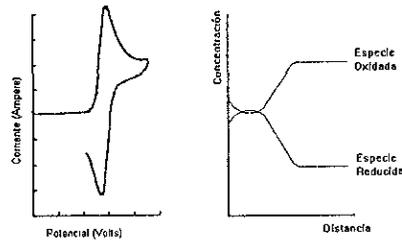
- f. En el momento en el cual la diferencia de potencial se hace lo suficientemente positiva para oxidar a la especie reducida, comienza a disminuir la concentración de esta última sobre la superficie del electrodo.



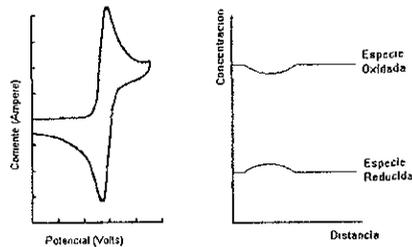
- g. Se llega a un punto en el cual la concentración de la especie reducida, disminuye a un punto tal que provoca un pico en la corriente anódica de respuesta.



- h. La corriente anódica decae rápidamente al disminuir de la misma manera la concentración de la especie reducida en la superficie del electrodo.



- i. Se llega nuevamente a un punto de corriente nula y la concentración de la especie reducida llega prácticamente a las condiciones iniciales del sistema.



Para todos estos pasos el proceso de transferencia de masa que domina es el de difusión.

1.4.4. Instrumentación en voltamperometría cíclica

Para los experimentos de voltamperometría cíclica se utilizan celdas no divididas con un arreglo de tres electrodos (Figura 8) y se tiene:

- a) Un microelectrodo de trabajo, entre los más utilizados se encuentran microelectrodos sólidos de platino, oro, carbón vitreo, pasta de carbón o los que utilizan mercurio (gota suspendida de mercurio y de película de mercurio depositada sobre un electrodo de oro).
- b) Un electrodo de referencia por ejemplo electrodo de calomel saturado (SCE) y Ag^0/Ag^+ .
- c) Un electrodo auxiliar o contraelectrodo generalmente un alambre de platino.

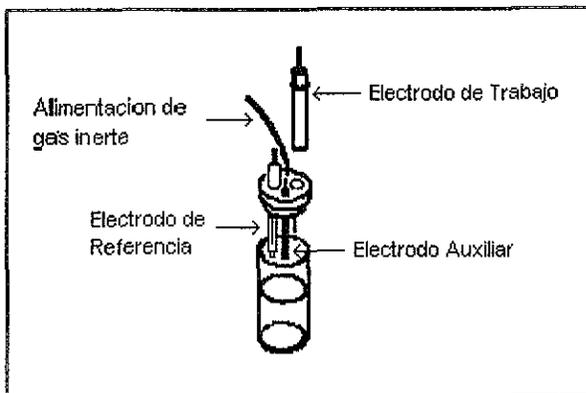


Figura 8 Arreglo de un sistema de tres electrodos.

El equipo de voltamperometría cíclica involucra un generador de ondas que produce la señal de excitación, un potencióstato que aplica esta señal, un convertidor de corriente a voltaje y un sistema de visualización del voltamperograma resultante que puede ser un graficador x-y (sólo recomendado para velocidades inferiores a 500 mV/s), un osciloscopio o a través de sistemas de computo que permiten almacenar la información en medios magnéticos y posteriormente procesar esta información.¹⁸

Los tres primeros elementos por lo general se engloban en un solo sistema electrónico, este arreglo (Figura 9) tiene la ventaja de prevenir que grandes corrientes pasen a través del electrodo de referencia y evita que pueda cambiar su potencial.

La interpretación del voltamperograma resultante es muy interesante, ya que requiere de una combinación de intuición química y un excelente estudio de los modelos de los compuestos, exactamente de la misma manera en la que lo hacen los espectroscopistas cuando interpretan técnicas ópticas, de resonancia magnética y de espectrometría de masas ²¹

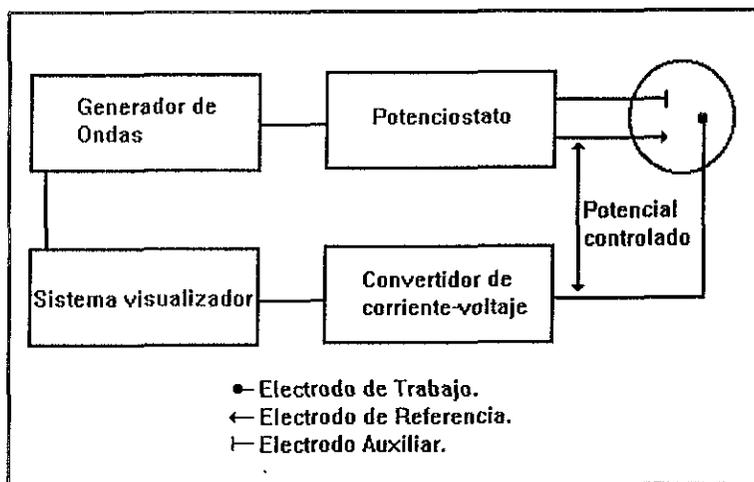


Figura 9. Esquema electrónico de un sistemas de tres electrodos.

1.4.5. Transferencia de Masa

En las diversas técnicas electroanalíticas existentes la transferencia de masa del seno de la disolución a la superficie del electrodo se puede realizar por medio de tres fenómenos de transporte.

²¹ Jürgen Heize, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 831

1. Difusión: es el movimiento natural de materia provocado por las diferencias de concentración dentro del sistema, el movimiento se realiza en dirección de las zonas de mayor a menor concentración. Para el caso de las técnicas electroanalíticas la oxidación o la reducción de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo provoca una disminución de la misma en la interfase electrodo - disolución lo que genera gradientes de concentración.

2. Migración: toda partícula cargada (positiva o negativamente) que se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico dentro de una celda electroquímica tiende a moverse de manera natural en la dirección de éste a una velocidad proporcional a la intensidad del mismo.

3. Convección: o agitación debida al movimiento del material contenido en un volumen de un elemento hidrodinámico en una solución, la convección puede ser natural o forzada, causada por un movimiento mecánico o por gradientes de concentración o de temperatura.

Los tres elementos de transferencia de masa pueden englobarse en una ecuación en términos matemáticos de transporte de masa¹⁵ (flujo por unidad de área) descrito en una dimensión desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.

$$J_{(x,y)} = -D(\delta C_{(x,y)} / \delta x) - (zF/RT)DC_{(x,y)} (\delta \phi_{(x,y)} / \delta x) + C_{(x,y)} V_x(x,y) \quad (6)$$

Donde J es el flujo por unidad de área del material electroactivo hacia la superficie del electrodo ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$); D es su coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); C es la concentración del material electroactivo (mol cm^{-3}); ϕ es el potencial electrostático, y V_x es la velocidad hidrodinámica.

De la ecuación anterior se puede ver que el flujo por unidad de área de masa es proporcional a los perfiles de variación del potencial electrostático y de la velocidad hidrodinámica mostrados en la figura 10 y que este flujo por unidad de área se evalúa a diferentes tiempos y distancias

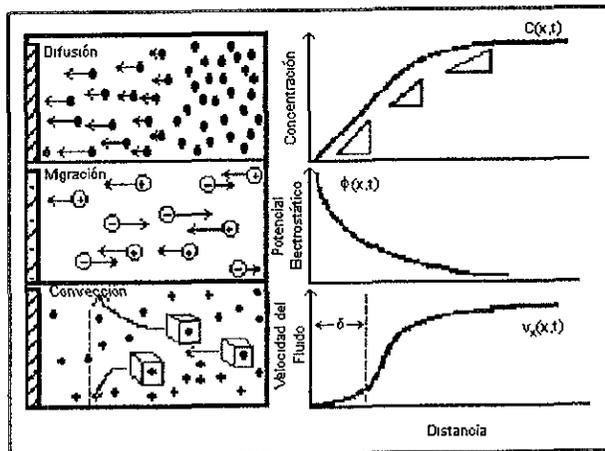


Figura 10. Elementos de transferencia de masa y sus perfiles de comportamiento con respecto de la distancia a la superficie del electrodo.

Si se estudian los perfiles de concentración para el flujo por unidad de área debido a la difusión, se puede observar que este aumenta conforme nos

acercamos a la superficie del electrodo.

Si trabajamos en un estado estacionario la mayor contribución al flujo por unidad de área de transferencia de masa, será debido a la difusión, de esta forma la corriente respuesta a la diferencia de potencial impuesto estará de acuerdo con la ley de Nernst.

$$i = nFAD (\delta C_{(x,y)} / \delta x) \quad (7)$$

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

También se desarrollaron ecuaciones que relacionan la corriente respuesta con la velocidad de barrido y el número estequiométrico de electrones intercambiados, esta relación se conoce como ecuación de Randles-Sevcik.

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (8)$$

Dónde los elementos que se introducen son n que es el número estequiométrico de electrones transferidos y v que es la velocidad de barrido de potencial en V/s.

Puede asegurarse que el único proceso de transferencia de masa que se involucra en la voltamperometría cíclica es la difusión, mediante la eliminación de toda agitación en la solución con el material electroactivo (evitando la convección), y mediante la adición de una sal inerte que actúa como electrolito soporte en una concentración 100 veces mayor que la de la especie electroactiva, al hacer esto dispersamos el campo eléctrico generado por la diferencia de potencial en un mayor número de partículas cargadas por lo que su influencia en el compuesto bajo estudio es mínima eliminando el movimiento de masa debido a la migración.

1.5. Efecto de los sustituyentes

1.5.1. Generalidades

Hacia 1938 se comenzaron a realizar los primeros experimentos para establecer los efectos de los sustituyentes sobre los potenciales de oxidación – reducción de compuestos orgánicos,²² después de lo cual se dio a conocer la “regla de la electronegatividad” en donde se establece que los sustituyentes con una mayor electronegatividad desplazan hacia potenciales más negativos a los potenciales de reducción de los compuestos estudiados.

²² Shikata, M., and Tachi I. *Collection Czech Chem. Commun*, 1938, 10, 368.

Otro de los factores que altera los potenciales de los compuestos orgánicos es la presencia de: anillos aromáticos, dobles y triples enlaces²³ observándose que las moléculas que presentan una mayor conjugación, en la reducción polarográfica sus potenciales de reducción se encuentran a valores más positivos que los potenciales de compuestos en donde hay menor conjugación o donde ésta no existe.

Finalmente los cambios en los potenciales rédox fueron explicados en función de: i) interacciones polares, donde se expresa el desplazamiento de la densidad electrónica a través de los enlaces (efecto inductivo) y/o a través del espacio (efecto de campo); ii) interacciones por 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 iii) interacciones estéricas en donde se establece la susceptibilidad del proceso de electrodo a la demanda estérica del sustituyente.

1.5.2. Efectos estructurales

Los cambios estructurales afectan la forma de los voltamperogramas cíclicos de varias formas, ocasionando cambios en: a) los potenciales rédox; b) la corriente límite por diferencias en el coeficiente de difusión y c) el mecanismo, reversibilidad o velocidad del proceso de electrodo, lo que se puede apreciar por cambios en: 1) el número de ondas observadas, 2) la altura de la onda, que se

²³ Zuman, P. *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, 1967, Chapters I, II, III and IV.

relaciona con el número de electrones intercambiados y 3) el carácter de la onda (difusión, cinética, corriente de adsorción, etc.). En algunos casos, pequeños cambios estructurales pueden generar un comportamiento electroquímico totalmente distinto. Además, hay que tomar en cuenta que la forma, altura y potencial de la onda están estrechamente relacionados con la composición del electrólito soporte, el electrodo y el disolvente, por lo cual estos elementos deben de tenerse en cuenta cuando se establecen las condiciones óptimas de comparación y discusión de las relaciones estructurales.

Cuando se ve afectado el comportamiento electroquímico esto puede ser ocasionado por:

- a) intercambio del grupo electroactivo.
- b) Sustitución de diferentes grupos en un punto distinto al del grupo electroactivo.

En la primera categoría se involucran cambios en la clase y/o número de átomos del grupo electroactivo como cuando se comparan compuestos derivados de halógenos (cloro, iodo, bromo), nitro y nitroso compuestos. Debido a que el grupo conjugado completo se considera como el grupo electroactivo, un cambio en la extensión del grupo electroactivo puede considerarse como análogo a intercambiar el grupo electroactivo.

En la segunda categoría se incluyen los cambios de sustituyentes en un lugar diferente al del grupo electroactivo para sistemas de la forma X-Y-R, donde R es el grupo electroactivo, el cual lleva a cabo una reacción determinada (electrorreducción) bajo ciertas condiciones específicas. En estas comparaciones solo hay variaciones en el tipo de sustituyente X o en el grupo molecular X-Y, en estos grupos se pueden distinguir entre los efectos polares, de resonancia y estéricos.

Una condición necesaria para poder realizar comparaciones de los potenciales redox como función de los cambios de energía durante el proceso de electrodo, es el que los mecanismos de reacción de electrodo para todos los compuestos incluidos en la serie sean idénticos.

Esta condición no se cumple usualmente en los cambios incluidos en la primera categoría, por lo que estas comparaciones son poco precisas y por lo tanto muy poco confiables, ya que difícilmente diferentes grupos electroactivos tienen mecanismos de reacción idénticos.

En el caso de la segunda categoría, la inclusión de un sustituyente en un punto distinto al del grupo electroactivo, solo afecta la distribución electrónica sobre la molécula sin modificar el mecanismo de reducción y/o oxidación, de esta forma cuando una serie de compuestos presenta el mismo tipo de curva voltamperométrica 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 que ocurre un cambio en el grupo electroactivo.

Como ya se ha mencionado la condición necesaria para una correcta correlación de los efectos estructurales, es que el mecanismo del proceso de reacción sea el mismo para todos los compuestos involucrados, así podemos considerar que este mecanismo es igual cuando:

- i) El número de electrones transferidos en la reacción, indicado por la altura de pico, es el mismo.
- ii) En todos los casos la corriente límite es controlada por difusión.
- iii) El grado de irreversibilidad de todos los sistemas estudiados es el mismo, es decir, si todos los sistemas involucrados son reversibles, o para los sistemas irreversibles el declive de pico expresado en coeficientes de transferencia no varía notablemente para todos los compuestos en cuestión.
- iv) El efecto de la composición del electrolito soporte, o la presencia de sustancias activas sobre la superficie del electrodo tiene el mismo efecto sobre el comportamiento electroquímico de la serie entera de compuestos.

Si todas las condiciones anteriores se cumplen, se asume que la reacción de electrodo procede por el mismo mecanismo, y solamente para estos

compuestos los cambios de los efectos estructurales sobre los potenciales rédox pueden tratarse cuantitativamente.

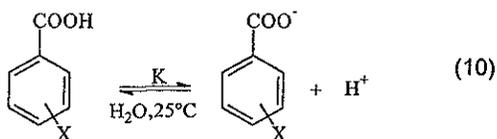
1.5.3. Relación sustituyente / potencial de media onda

El efecto de los sustituyentes en los potenciales de oxidación – reducción se ha correlacionado bien por medio de la ecuación de Hammett modificada por Zuman²³ (ecuación 9), de acuerdo con esta ecuación el cambio de los potenciales rédox está dado por:

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

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 posición del sustituyente y en un cierto grado del tipo de anillo aromático al que está unido, pero es independiente del grupo electroactivo. La constante de proporcionalidad $\rho_{\pi,R}$ (unidades 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 de las condiciones particulares de trabajo (composición del medio electrolítico, temperatura, etc.) y del grupo electroactivo (R).

El parámetro σ_x se define por la reacción de disociación siguiente:



$$\sigma_x = \log K - \log K_0 \quad (11)$$

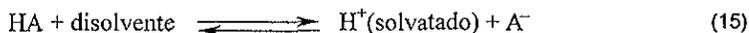
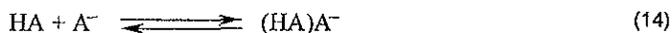
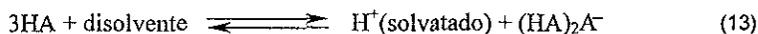
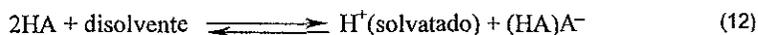
Donde σ_x es una medida cuantitativa de los efectos electrónicos de los sustituyentes X, K es la constante de equilibrio para el ácido benzoico sustituido y K_0 es la constante de equilibrio para el ácido benzoico sin sustituir.

1.6. Influencia del pH en medio aprótico sobre el mecanismo de electroreducción²⁴

El estudio de la electroreducción de compuestos orgánicos y los cambios que experimentan sus mecanismos al adicionar al sistema especies donadoras de protones, ya han sido estudiados, pero hasta el momento poco se ha informado acerca de los niveles de acidez de las soluciones de trabajo y la interpretación de las ondas con respecto a las especies electrogeneradas predominantes bajo ciertas condiciones experimentales.

²⁴ Baeza, Alejandro., *Tesis de Grado (Doctorado)*, 1997, Facultad de Química.

En este trabajo se estudia el comportamiento de la anilino-perezoona y sus derivados en acetonitrilo en medio aprótico y por imposición del pH. En acetonitrilo las reacciones ácido – base de algunas quinonas ya han sido



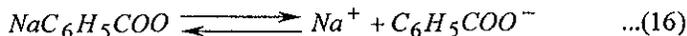
estudiadas y se han establecido los siguientes equilibrios para pares del tipo

HA / A⁻ ;

El equilibrio de la reacción (12) puede compararse con las reacciones de polinucleación de la formación de complejos de coordinación en soluciones acuosas o no acuosas. La abundancia relativa de las especies polinucleares depende de los valores relativos de las constantes de equilibrio de (12) y (13), así como de la concentración del ácido disuelto.

Para las diluciones de bajas concentraciones (milimolares) o que presenten un valor de K_{HA_2} muy bajo; el equilibrio para la disociación simple mostrado en (13) es el que predomina y establece en el equilibrio la concentración de H^+ .

En este caso se utiliza el ácido benzóico y la sal sódica de su base conjugada, que es poco soluble en acetonitrilo. Su disociación se da por:



aquí su concentración esta dada por su constante de solubilidad en el medio (Ks); para la mayor parte de las sales sódicas de bases conjugadas de ácidos orgánicos, hay poca información sobre los valores de sus productos de solubilidad; por lo que si se pretende utilizar otro par ácido - base para la imposición de pH, hay que determinar su Ks, que en general se encuentra en el orden de milimol/L.

Para los casos en los que predomina la disociación simple, la predicción del pH de la solución puede realizarse por medio de la ecuación de Hendersson - Hasselbach:

$$pH = pK_{dHA} + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \quad (17)$$

donde pK_{dHA} es el producto de disociación del ácido orgánico, $[A^-]$ es la concentración de la base conjugada (dada por el producto de solubilidad de la misma) y $[HA]$ es la concentración del ácido.

determinado un valor de 18,55) y $[A^-]$ es la solubilidad de la sal de la base conjugada del ácido (el benzoato de sodio en condiciones de saturación presenta un valor de 1×10^{-3} mol/L).

De esta forma el pH para soluciones con acetonitrilo tamponadas por medio del par ácido - base (CH_3COOH/ CH_3COO^-) se encuentra definido por la ecuación condicional :

$$pH = 18,55 + \log\left(\frac{1 \times 10^{-3}}{[HBz]}\right) \quad (21)$$

Aun cuando es importante conocer los procesos ácido-base de los medios de reacción utilizados en este trabajo de investigación es conveniente recordar que el objetivo fundamental fue estudiar como la variación en el pH del medio electrolítico afecta el proceso de electroreducción de la perezona y las anilino perezonas, así como determinar el efecto de los sustituyentes en dicho proceso.

*"Habiendo tantos caminos,
tantas formas de enfrentar un problema,
¿ Porqué solo uno es el correcto ?"*

2. Desarrollo Experimental

2. Desarrollo experimental

2.1. Instrumentación

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

Se utilizó una celda simple con un arreglo de tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia), un burbujeador de N_2 . Para el trabajo de voltamperometría se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vitreo con una área de $2,25 \text{ mm}^2$ marca BAS modelo MF-2012. El electrodo auxiliar utilizado es un electrodo de platino marca BAS en espiral de $23,0 \text{ cm}$ de longitud modelo MN-1033. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgNO_3 , el cual consiste de un alambre de plata sumergido en una solución $0,1 \text{ M}$ de nitrato de plata en acetonitrilo, el contacto del electrodo de referencia con la solución se hizo a través de un tubo lugin con un vidrio poroso (vicor) como medio de separación con el sistema.

Se utilizó un rotavapor Büchi para el secado del electrolito y de los compuestos amortiguadores del pH.

2.2. Reactivos

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

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

Para los estudios electroquímicos se utilizó acetonitrilo grado espectroscópico marca Aldrich (99,5% de pureza). Se utilizó CaCl_2 en granallas marca Aldrich para el secado del acetonitrilo. El pentóxido de fósforo utilizado es marca Merck con un 98,0% de pureza. El tetrafluoroborato de tetraetilamonio utilizado como electrolito soporte fue marca Aldrich con un 99% de pureza y un peso molecular de 217,06 g/mol. El benzoato de sodio y el ácido benzoico utilizados para el amortiguamiento del pH es marca Aldrich con una pureza de 99%.

El nitrato de plata (99% de pureza) utilizado en la elaboración del electrodo de referencia fue marca Merck. El alambre de plata utilizado con un diámetro de 1mm y 99.99 % de pureza fue marca Aldrich.

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

Para la recristalización del electrolito soporte se utilizaron mezclas de hexano y acetona, ambos con 99,99 % de pureza marca J.T. Baker

La tela para el pulido de los electrodos fue marca BAS modelo MF-1040

2.3. Preparación del Electrodo de referencia de Ag/AgNO_3

El electrodo de Ag/AgNO_3 consistió en un alambre de plata sumergido en una solución de nitrato de plata 0,1 M contenidos dentro de un tubo lujín teniendo en un extremo un vidrio poroso (vicor), el cual permite el contacto eléctrico entre ambas soluciones pero evita que estas se mezclen. El arreglo del electrodo se muestra en la figura 11.

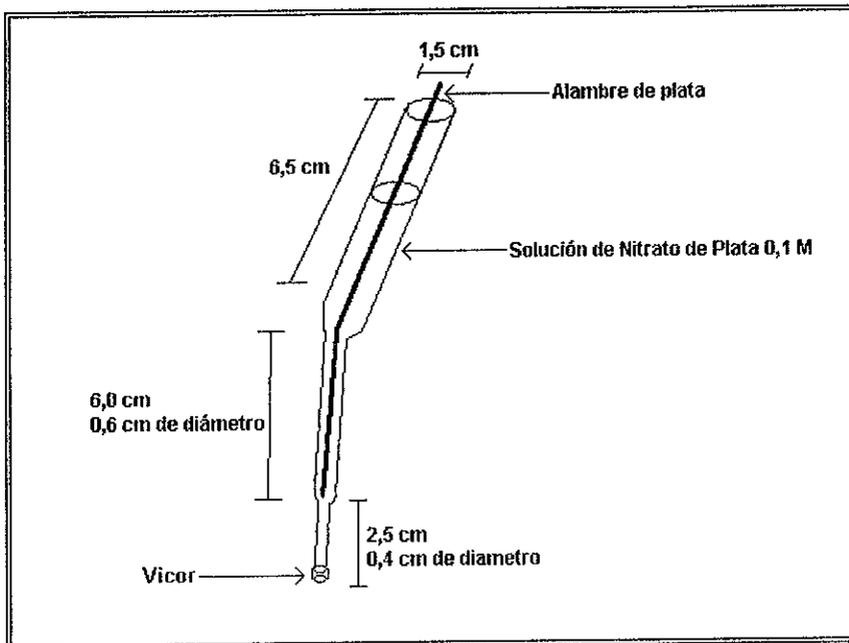


Figura 11. Distribución del electrodo de Ag/AgNO_3

2.4. Preacondicionamiento del electrodo de C vítreo²⁵

Antes de cada medición electroanalítica el electrodo de carbón vítreo se pulió con una pasta de alumina y agua destilada sobre una tela acojinada. Esto se realizó con movimientos circulares cortos y presionando suavemente durante 60 segundos, después el electrodo se lavó con abundante agua destilada y se secó con papel adsorbente, posteriormente se lavó con acetona para eliminar cualquier residuo de agua sobre la superficie del electrodo.

Antes de la realización de las mediciones electroanalíticas, el electrodo previamente pulido se mantuvo en el medio electrolítico aplicándole un potencial de 1 V durante 50 minutos para preacondicionar su superficie.

2.5. Purificación de Acetonitrilo

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

El disolvente se destiló inmediatamente antes de usarse.

²⁵ Operational Manual for CV-1B Cyclic Voltammetry Instrument and CV-3 and CV-5 Cyclic Voltammetry Packages, Edit. Bioanalytical Systems Inc.

2.6. Preparación del medio electrolítico. Medio aprótico

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

2.7. Soluciones amortiguadoras de pH.

2.7.1. Preparación de solución amortiguadora pH 20

Para el estudio a pH 20 el medio electrolítico se saturó con benzoato de sodio (aproximadamente 10 mg por 5 mL). Previamente el benzoato de sodio se secó en la estufa a 120°C durante 12 h y se utilizó inmediatamente después de enfriarse. Para evitar que se hidrate el benzoato de sodio, que es muy higroscópico, se mantuvo dentro de un desecador durante el tiempo en que permaneció fuera de la estufa. Antes de las mediciones electroanalíticas el medio se burbujeo con N₂ durante 10 minutos.

2.7.2. Preparación de la solución amortiguadora pH 18,2

En el caso de las soluciones amortiguadoras a pH 18,2; a la solución anterior del medio electrolítico saturada con benzoato de sodio, se agregaron 100 μL de una solución 0,1 M de ácido benzóico y se dejó burbujear N_2 durante 10 minutos antes de usarse.

2.8. Preparación de las soluciones problema

Las soluciones problema se prepararon pesando directamente en matraces aforados de 5 mL la cantidad suficiente del compuesto a estudiar para obtener una concentración 1mM y aforando con la solución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio previamente burbujeadada con N_2 durante 60 minutos, en este caso tanto el burbujeo de la solución como el preacondicionamiento del electrodo se llevaron a cabo al mismo tiempo.

2.9. Voltamperometría cíclica

El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo mediante el estudio del comportamiento electroquímico de la perezona y sus anilino derivados utilizando los siguientes compuestos:

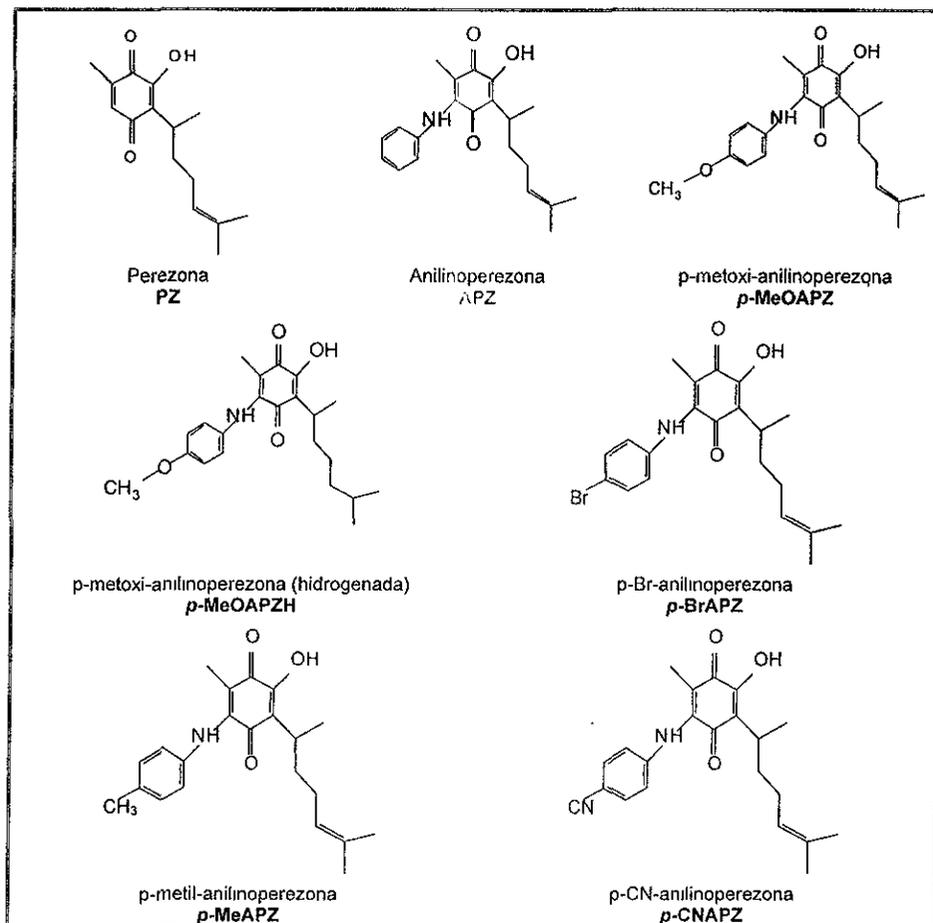


Figura 12. Estructura de los compuestos estudiados.

Estos compuestos se trabajaron en medio de acetonitrilo utilizando como electrolito soporte tetrafluoroborato de tetraetilamonio en concentración 0,1 M y electrodo de trabajo de carbón vitreo, de referencia de Ag/AgNO₃ (0,1 M en acetonitrilo) y electrodo auxiliar de platino.

Los compuestos se trabajaron a pH neutro, pH 20 (solución saturada de benzoato de sodio) y pH 18,2 (solución saturada de benzoato de sodio y 100 μ L de una solución 0,1 M de ácido benzoico para cada 5 mL de solución problema) y a una concentración de 1,0 mM.

Para la anilino perezona se trabajaron también a diferentes concentraciones a los diferentes pH mencionados, estas concentraciones fueron 0,5 mM; 1,0 mM; 1,5 mM; 2,0 mM y 3,0 mM.

Todos los compuestos a cada pH y en cada concentración se estudiaron a las velocidades de 5, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 y 9000 mV/s.

Para determinar los potenciales de inicio, regreso y final, se realizo para todos los compuestos un barrido de potencial en todo el intervalo de dominio del medio electrolítico y posteriormente se acotaron los potenciales de manera tal que solo involucraran a los picos de oxidación y reducción del sistema.

*"Una pelea es el enfrentamiento
de dos necesidades,
una discusión es el de dos inteligencias".*

3. Resultados y Discusión.

3. Resultados y Discusión.

Como se ha descrito con anterioridad (sección 1.2.), existen diversos factores que pueden alterar el comportamiento de compuestos que contienen el grupo quinona, entre éstos se encuentran: a) protones ácidos dentro de la estructura de la molécula, b) la presencia de especies donadoras de protones y c) cambios estructurales. Con el propósito de estudiar, como estos factores modifican el comportamiento de compuestos que contienen el grupo quinona, en este trabajo se llevó a cabo lo siguiente:

1.- El estudio del comportamiento electroquímico en medio aprótico de una quinona natural conteniendo un protón ácido en su estructura (perezona) y su comparación con el comportamiento obtenido para la reducción de la 1,4-benzoquinona.

2.- Comparación entre la **PZ** y la **APZ** para estudiar el efecto de un cambio estructural (sustitución de un anillo de anilina en la posición C₅ de la perezona) en el mecanismo de reducción.

3.- El estudio voltamperométrico en medio aprótico y en los dos diferentes medios electrolíticos de pH impuesto. pH 20 y pH 18,2 para **PZ** y cuatro anilino derivados sustituidos en posición *para*- con diferentes grupos donadores o atractores de electrones.

4.- Con el propósito de ver si la doble unión en la perezona afecta el proceso de reducción del grupo quinona se llevó a cabo la comparación del comportamiento electroquímico de *p*-MeOAPZ y *p*-MeOAPZH donde la doble unión se encuentra hidrogenada (Figura. 14).

5.- Para conocer el efecto de los cambios estructurales se estudiaron cinco diferentes *p*-sustituidas-anilino-perezonas y se llevó a cabo la correlación de sus potenciales de reducción (E_{pc}) con las respectivas constantes σ_x de Hammett de sus sustituyentes.

3.1. Comparación del comportamiento electroquímico de perezona y benzoquinona en medio aprótico

El sistema quinoide más simple que se tiene es el de la **BQ**, en su comportamiento electroquímico presenta dos ondas de reducción reversibles.

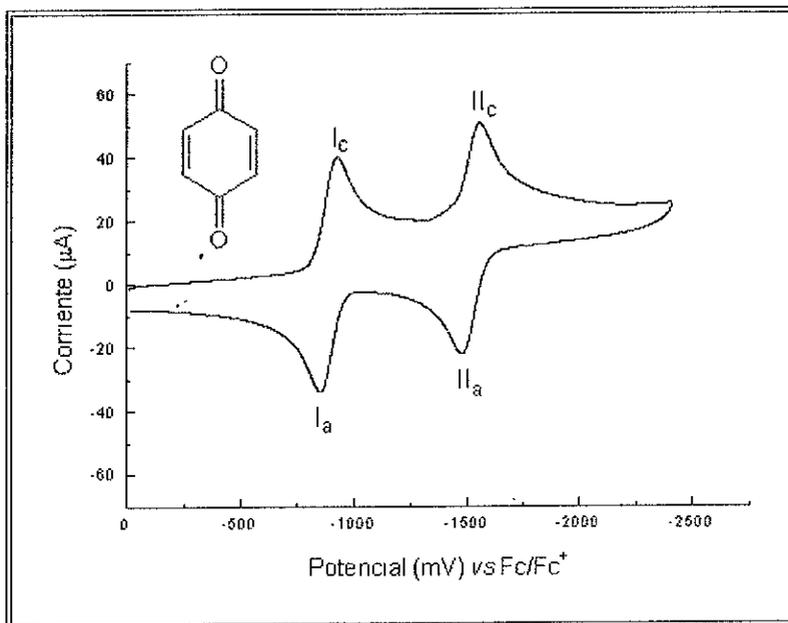
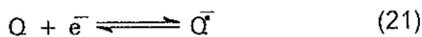
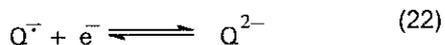


Figura 13 Voltamperograma cíclico de **BQ** 1mM en 0,1 M TFBTEA en CH_3CN , C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s

Este sistema es un ejemplo del comportamiento típico de las quinonas en medios apróticos donde el mecanismo de reducción para la onda I, picos I_c y I_a es.



y para el sistema de la onda II, picos II_c y II_a el mecanismo de reducción es:



Comparando el comportamiento de la **BQ** con el de la **PZ** en el mismo medio electrolítico (Figura 14), podemos observar el efecto de tener un protón ácido en la estructura de la quinona.

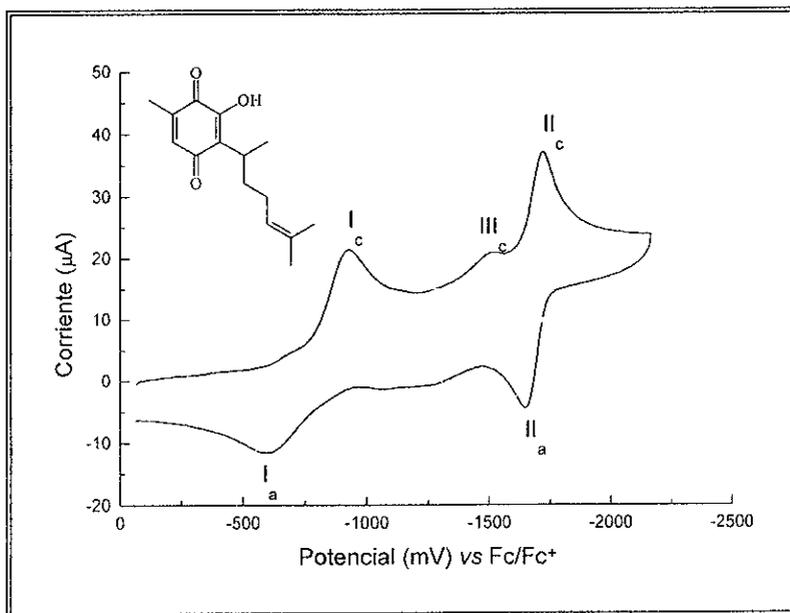


Figura 14. Voltamperograma de PZ en 0,1 M TFBTEA en CH₃CN, C vítreo como electrodo de trabajo Velocidad de barrido 100 mV/s.

En este caso la perezona presenta un comportamiento distinto al comportamiento típico de las quinonas en medio aprótico, es decir dos picos de

reducción y sus correspondientes picos de oxidación (figura 13).

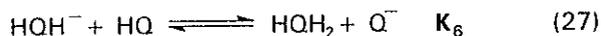
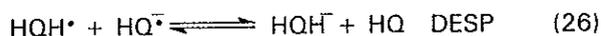
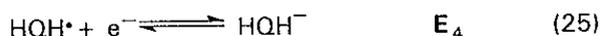
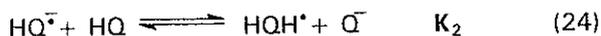
Los potenciales de los picos de reducción, tanto para la **BQ** como para la **PZ**, están referidos al par Ferroceno/Ferrocinio, en este caso se puede observar que para la **BQ** sus dos sistemas de reducción-oxidación presentan un comportamiento reversible (ΔE_p cercano a 60 mV), la **PZ** muestra en las ondas I_c y I_a , un valor muy grande de ΔE_p , indicando un comportamiento cuasi-reversible.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos ^a de **BQ** y **PZ** en medio aprótico.

Compuesto	Onda I				Onda II			
	E_{pcI}	E_{paI}	i_{pdI}/i_{pc}	ΔE_p	E_{pcII}	E_{paII}	i_{pdII}/i_{pc}	ΔE_p
BQ	-928	-852	0,92	76	-1557	-1478	1,03	79
PZ	-926	-611	0,485	315	-1720	-1649	1,117	71

^a Determinados por voltamperometría cíclica a 100mV/s, los potenciales están dados en mV y referidos al par Fc/Fc^+ .

Además los valores de i_{pd}/i_{pc} para la **BQ** están muy cercanos al valor teórico de 1,0 descrito para sistemas reversibles de un electrón, mientras que para la **PZ** el valor de 0,485 pone en evidencia la existencia de una reacción química acoplada a la transferencia de carga (reacción de autoprotonación) provocada por la presencia de un protón ácido en la estructura de la quinona, por lo que de acuerdo con la literatura¹³ se pueden presentar los siguientes mecanismos de reducción:



Donde HQ representa a la quinona con un protón ácido en su estructura. Cuando las reacciones que dominan la reducción son la (23), (24) y (25) en donde la reacción (24) es lenta, el mecanismo es del tipo ECE (electroquímico - químico - electroquímico). En el caso de que las reacciones dominantes sean (23), (24) y (26) es un mecanismo DESP1 (reacción de desproporción de primer orden) siendo la reacción (24) el paso lento del sistema. Por último, cuando se presenta el mecanismo DESP2 (reacción de desproporción de segundo orden) dominan las mismas reacciones que en el mecanismo anterior, pero en este caso el paso lento lo determina la reacción (26).

La secuencia de reacciones anterior puede también representarse mediante el diagrama general de transferencia de electrones y de protones experimentado por las quinonas (figura 15). Los protones pueden provenir de un donador externo o de la molécula de la quinona misma, siendo esto último una reacción de autoprotonación.

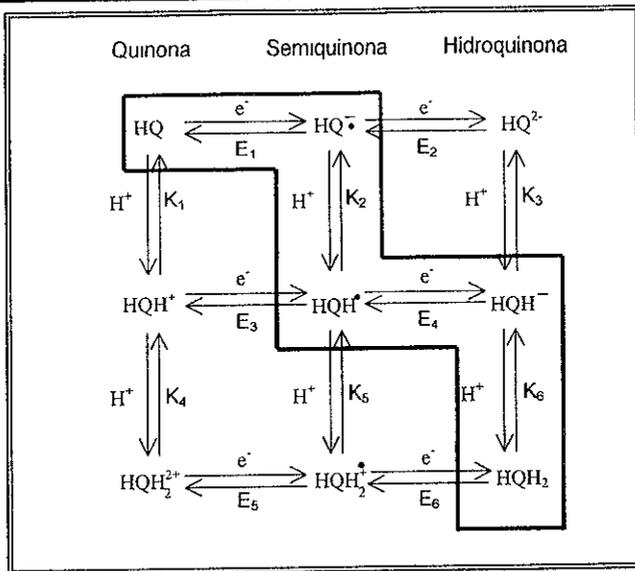


Figura 15. Diagrama cuadrado mostrando las transferencias de electrones y protones para quinonas en presencia de donadores de protones.

Relacionando las reacciones con el voltamperograma de la **PZ** (figura 14) podemos decir, que en la onda I_c , esta se reduce vía un electrón para formar el anión radical $HQ^{\bullet-}$ (reacción 23), a un potencial E_1 , pero como el protón del grupo $-OH$ es un protón ácido, este protona al $HQ^{\bullet-}$ formado, produciendo HQH^{\bullet} y perezonato Q^- (reacción 24). Posteriormente, HQH^{\bullet} se reduce para dar HQH^- (reacción 25) a un potencial E_4 y dado que HQH^{\bullet} es más fácilmente reducible que **PZ** (HQ) ($E_4 < E_1$) las dos reducciones se llevan a cabo simultáneamente en el potencial de la onda I_c . En las condiciones experimentales anteriores la quinona original HQ protona al anión HQH^- dando HQH_2 (reacción 27). Esto se comprobó con un segundo experimento de

voltamperometría cíclica, cuando se invirtió el potencial de barrido después del primer pico de reducción I_c en $E_\lambda = -1200$ mV (Figura. 16), la curva 16b muestra que el pico de oxidación I_a está asociado al pico de reducción I_c , correspondiendo el pico I_a a la oxidación del HQH_2 formado en el primer pico de reducción I_c (reacciones 23-25 y 27).

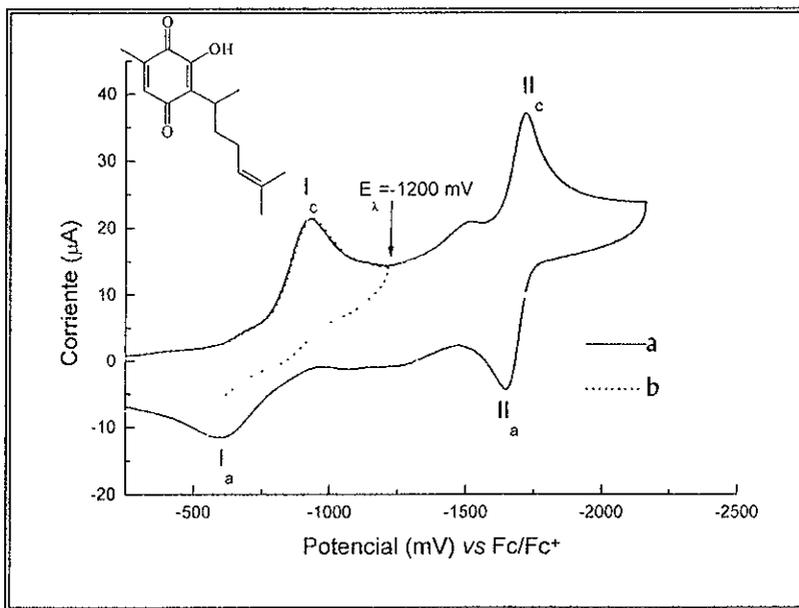
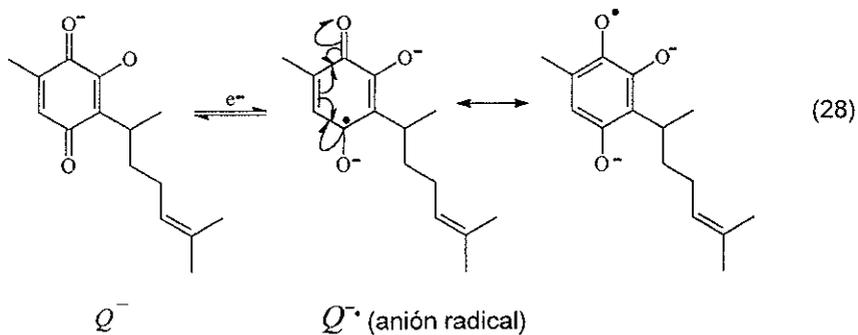


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos de PZ en 0,1 M TFBTEA en CH_3CN , C vítreo como electrodo de trabajo Velocidad de barrido 100 mV/s a) $E_\lambda = -2200$ mV, b) $E_\lambda = -1200$ mV

La onda II_c está relacionada con la reducción reversible de la perezona no protonada Q^- (perezonato) por medio de la siguiente reacción de reducción:



3.2. Influencia de la sustitución de un grupo anilino en la posición C₅ de la perezona.

3.2.1. Comparación del estudio voltamperométrico de perezona y anilinperezona en medio aprótico y en dos medios de pH amortiguado, pH 20 y pH 18,2.

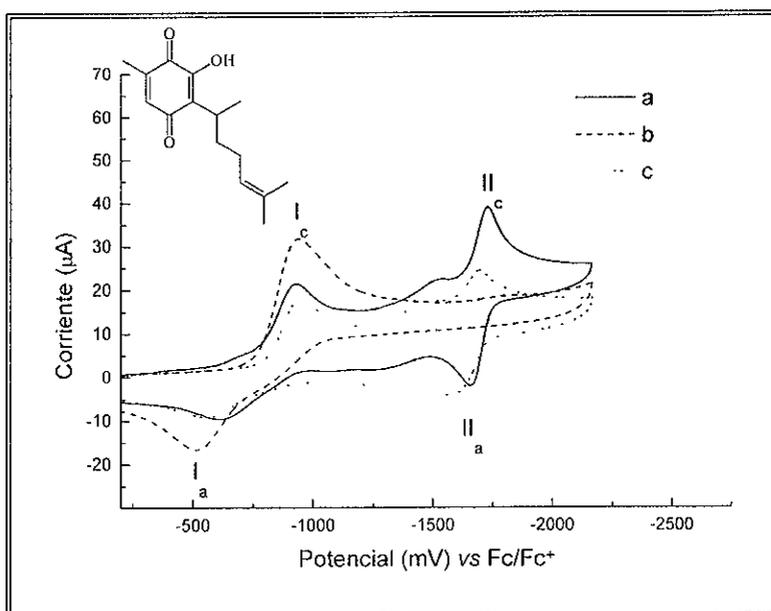


Figura 17 Voltamperogramas cíclicos de PZ 1mM en medio aprótico de TFBTEA 0,1 M en CH₃CN, a) sin amortiguador; b) amortiguador de HBZ/Bz⁻ pH 18,2, c) en presencia de NaBz saturado pH 20. C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Como se ha mencionado con anterioridad, la PZ presenta en medio aprótico un sistema cuasi-reversible de reducción-oxidación en $E_{pcl} = -926$ y $E_{pai} = -611$ y otro de características reversibles en $E_{pcl} = -1720$ y $E_{pai} = -1649$. A pH 20 se observó un comportamiento similar con potenciales para la primera onda en $E_{pcl} = -939$, $E_{pai} = -605$, y para la segunda onda en $E_{pcl} = -1689$ y $E_{pai} = -1562$,

mientras que a pH 18,2 desapareció la onda II_c a la vez que se observó un incremento en la corriente correspondiente a la onda I_c en $E_{pdl} = -939$ mV (Figura 17).

La **APZ** (Figura 18) presentó un comportamiento parecido al de la **PZ** en los medios electrolíticos aprótico y pH 18,2, en tanto que a pH 20 se observó en el voltamperograma cíclico que el pico correspondiente a la reducción del perazonato (pico II_c) desapareció, mostrando a su vez un nuevo pico en -1651 mV (pico III_c) correspondiente a la reducción del anión radical $HQ^{\cdot-}$ a HQ^{2-} , la presencia del pico III_c indica que en la escala de tiempo del experimento la reacción (24) no es completa. Los resultados voltamperométricos de **PZ** y **APZ** en los tres medios estudiados se presentan en las tablas 2 a 4.

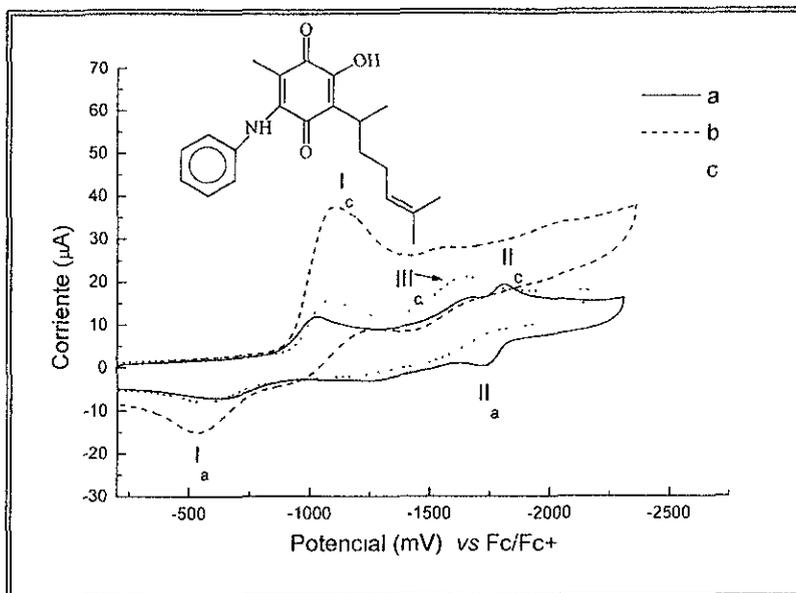


Figura 18 Voltamperogramas cíclicos de APZ 1mM en medio aprótico de TFBTEA 0,1 M en CH_3CN , a) sin amortiguador; b) amortiguador de HBZ/Bz⁻ pH 18,2; c) en presencia de NaBz saturado pH 20. C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Comparando los parámetros electroquímicos de PZ y APZ podemos observar las diferencias propias de la presencia de un anillo de anilina sobre la posición C₅ del anillo de la quinona en la PZ

Tabla 2. Parámetros electroquímicos ^a de PZ y APZ en medio aprótico

Compuesto	Onda I				Onda II			
	E_{pct}	E_{pat}	i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p	E_{pct}	E_{pat}	i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p
PZ	-926	-611	0,485	315	-1720	-1649	1,117	71
APZ	-1015	-647	0,441	478	-1808	-1733	1,744	75
<i>p</i> -MeOAPZ	-1096	-602	0,210	494	-1900	-1787	1,091	113
<i>p</i> -MeAPZ	-1061	-624	0,254	437	-1910	-1809	1,069	101
<i>p</i> -BrAPZ	-1011	-562	*	449	-1731	*	*	*
<i>p</i> -CNAPZ	-925	-608	0,608	317	-1745	-1583	0,235	162

^a Determinados por voltamperometría cíclica a 100mV/s, los potenciales están dados en mV y referidos al par Fc/Fc⁺

Tabla 3. Parámetros electroquímicos ^a de PZ y APZ a pH 20.

Compuesto	Onda I				Onda III			
	E_{pcI}	E_{paI}	i_{paI}/i_{pc}	ΔE_p	E_{pcIII}	E_{paIII}	i_{paIII}/i_{pc}	ΔE_p
PZ	-939	-605	0,112	334	*	*	*	*
APZ	-1076	-569	0,32	507	-1651	*	*	*
<i>p</i> -MeOAPZ	-1107	-491	0,240	616	-1736	*	*	*
<i>p</i> -MeAPZ	-1096	-529	0,273	567	-1800	*	*	*
<i>p</i> -BrAPZ	-1054	-542	0,306	512	-1621	*	*	*
<i>p</i> -CNAPZ	-983	-634	0,207	349	-1611	-1678	2,121	67
	Onda II							
PZ	-1689	-1562	2,14	127				

^a Determinados por voltamperometría cíclica a 100mV/s, los potenciales están dados en mV y referidos al par Fc/Fc⁺.

* No existe la onda correspondiente en este sistema.

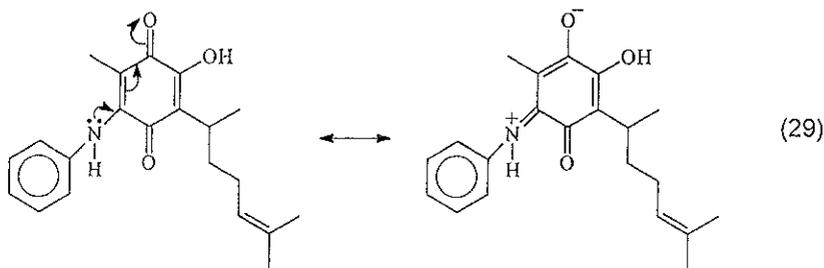
Tabla 4 Parámetros electroquímicos ^a de PZ y APZ a pH 18,2.

Compuesto	Onda I			
	E_{pcI}	E_{paI}	i_{paI}/i_{pc}	ΔE_p
PZ	-1105	-540	0,219	399
APZ	-1084	-530	0,209	554
<i>p</i> -MeOAPZ	-1110	-469	0,257	641
<i>p</i> -MeAPZ	-1095	-497	0,360	598
<i>p</i> -BrAPZ	-1055	-544	0,185	511
<i>p</i> -CNAPZ	-1017	-553	0,532	464

^a Determinados por voltamperometría cíclica a 100mV/s, los potenciales están dados en mV y referidos al par Fc/Fc⁺.

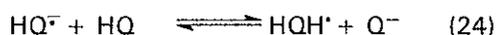
En medio aprótico ambos compuestos mostraron evidencia de autoprotonación, observado ésto por el valor del ΔE_p mayor que el descrito para los sistemas reversibles de un electrón (60 mV) y también por el hecho que la relación i_{pa}/i_{pc} no es la unidad, que es el valor teórico descrito para los sistemas redox reversibles en donde no hay complicaciones debidas a reacciones químicas acopladas a la reacción de transferencia de electrones.²⁶

La **APZ** presentó un potencial E_{pcl} (-1015 mV) más catódico que el correspondiente de la **PZ** ($E_{pcl} = -926$ mV), indicando que el efecto donador de electrones del nitrógeno de la anilina, aumenta la densidad electrónica del anillo de la quinona provocando que sea más difícil la donación de electrones en este sistema. De tal manera que se requiere una mayor cantidad de energía para llevar a cabo la reducción del sistema quinona en la **APZ** que en la **PZ**. Por otra parte, el efecto donador de electrones del nitrógeno provoca que el protón del -OH sea menos ácido en la **APZ** que en la **PZ**.



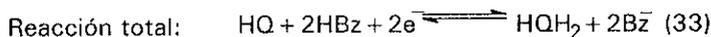
²⁶ Fry, A. J. *Synthetic Organic Electrochemistry*, De. Harper & Row, New York, 1972, 79-95

A pH 20 debería esperarse que el **NaBz** desprotonara al $-OH$ en ambas **PZ** y **APZ**, sin embargo esto no lo hace totalmente ya que se sigue observando el pico I_c , lo cual demuestra que el **NaBz** no es una base lo suficientemente fuerte como para desprotonar a estas especies, esto deriva en el siguiente mecanismo de reacción para el pico I_c

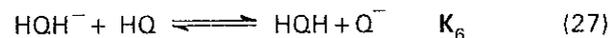
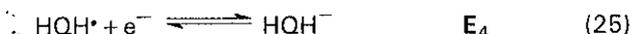
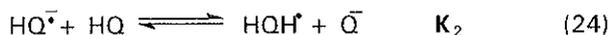


En presencia de **NaBz**, el cual desprotona parcialmente a HQ , se produce una cantidad mayor de peroxonato Q^- que el producido en la reacción (24) en ausencia de **NaBz**, esto ocasiona que la reacción se desplace hacia los reactivos por el principio de LeChâtelier, provocando una disminución del Q^- y del HQH^{\cdot} , así como un exceso de $HQ^{\cdot-}$ y HQ . El exceso de $HQ^{\cdot-}$ favorece la reacción de dismutación (30) la cual ocurre al potencial del pico I_c , sin embargo, la presencia del pico III_c indica que en la escala de tiempo del experimento, la reacción (30) no es tan rápida como para agotar todo el anión radical $HQ^{\cdot-}$ producido en el pico I_c . Por otra parte, la ausencia de la segunda onda (picos II_c y II_a) confirman la desaparición del Q^- .

A pH 18,2 los protones del medio proporcionados por el **HBz** pueden reaccionar con las especies $HQ^{\bullet-}$ y HQH^- generadas durante el proceso de reducción, de acuerdo con el siguiente mecanismo de reacción:



Por otra parte, como se mencionó anteriormente la especie HQ puede también actuar como donador de protones, de acuerdo con el siguiente mecanismo de reducción



De las reacciones totales (33) y (34) se observa que si HQ es la especie que dona los protones en las reacciones (24) y (27), el número de electrones

requeridos para la reducción de una molécula de HQ es tres veces menor que cuando el ácido adicionado (**HBz**) es la especie que lleva a cabo las reacciones de protonación (31) y (32).

Considerando que la corriente i es proporcional al número de electrones transferidos, el aumento de la corriente de reducción del pico I_c observado en la reducción electroquímica a pH 18,2 es una clara indicación de que el **HBz** presente en el medio está llevando a cabo la reacción de protonación de los intermediarios generados durante el proceso de reducción.

Es importante hacer notar, que a pH 18,2 el voltamperograma cíclico de **PZ** muestra un incremento en la corriente de reducción del pico I_c menor que el observado en la **APZ** (Figuras 17 y 18 respectivamente). Estos resultados sugieren, que en el caso de la **PZ**, las reacciones de protonación de los intermediarios $HQ^{\cdot-}$ y HQH^- se lleva a cabo tanto por la HQ como por el **HBz** adicionado, indicando esto que la acidez del grupo $-OH$ en la **PZ** es mayor o muy parecida que la del **HBz** adicionado. El incremento de la corriente de reducción del pico I_c a pH 18,2 en la **APZ**, de aproximadamente tres veces con respecto al medio aprótico, está de acuerdo con la reacción (33), indicando con esto que el **HBz** presente en el medio, debido a su mayor acidez, con respecto a la **APZ**, es la única especie que lleva a cabo la reacción de protonación

En ambos compuestos se aprecia una disminución muy marcada en la corriente de la onda II_c (figuras 17b y 18b), lo cual indicó que el perazonato formado en la reacción (24) fue protonado por el **HBz** adicionado.

3.2.2. Estudio voltamperométrico de anilino-perezona y sus derivados en medios aprótico, pH 20 y pH 18,2

En esta sección se describirá el comportamiento voltamperométrico de los compuestos *p*-MeOAPZ, *p*-MeAPZ, *p*-BrAPZ y *p*-CNAPZ comparándolos con el de APZ, para determinar la influencia del medio electrolítico amortiguado y del sustituyente sobre la reducción del sistema quinona de las mismas.

La *p*-MeOAPZ (Figura 19) mostró un comportamiento similar al de la APZ (Figura 18), el primer pico de reducción (I_c) a pH 20 y en medio aprótico no presentó diferencias significativas (Tabla 2).

Al igual que en la APZ, en la *p*-MeOAPZ a pH 20 se observó que el pico II_c desapareció (figura 19c), observándose a su vez la aparición del pico III_c ($E_{pcIII} = -1736$ mV) causado por la reducción del anión radical $HQ^{\cdot-}$ a HQ^{2-} . Como ya se mencionó, anteriormente, a este pH la reacción (24) se desplaza hacia la izquierda, formándose así gran cantidad de $HQ^{\cdot-}$, por lo que, la presencia del pico III_c es una evidencia de que a este pH la reacción de desproporción (30) no es completa, debido a que no es lo suficientemente rápida para agotar todo el $HQ^{\cdot-}$ producido sobre la superficie del electrodo en el pico I_c ($E_{pcI} = -1107$ mV), dando oportunidad a que algo de él se reduzca al HQ^{2-} en un paso posterior, reacción (35)(pico III_c):



Los potenciales encontrados para los picos de reducción (I_c y II_c) para el medio aprótico son $E_{pcl} = -1096$ y $E_{pcli} = -1900$ mV con sus correspondientes picos de oxidación (I_a y II_a) en $E_{pal} = -602$ y $E_{pali} = -1787$ mV.

A pH 18,2 (figura 19b) la corriente del pico I_c aumentó en una proporción cercana a dos en relación al medio aprótico y pH 20, este cambio se atribuye a la modificación del mecanismo de reducción de la quinona, pasando de un sistema en donde las reacciones de protonación se llevan a cabo por medio del H^+ del grupo $-OH$ a pH 20 y en medio aprótico, a un sistema donde la protonación la lleva a cabo parcialmente el **HBz** adicionado (pH 18,2) Esto se puede afirmar, ya que si el **HBz** hubiera sido la única especie donadora de protones, la corriente del pico I_c sería tres veces mayor a este pH que en medio aprótico o a pH 20

Es importante mencionar, que en la **p-MeOAPZ**, al igual que en la **APZ** se puede decir que el pico I_c en $E_{pcl} = -1110$ mV, corresponde a la reducción de HQ a HQH_2 . La desaparición de la segunda onda de reducción indica nuevamente que el **HBz** llevo a cabo la reacción de protonación del Q^- formado en el pico I_c , reacción (36):

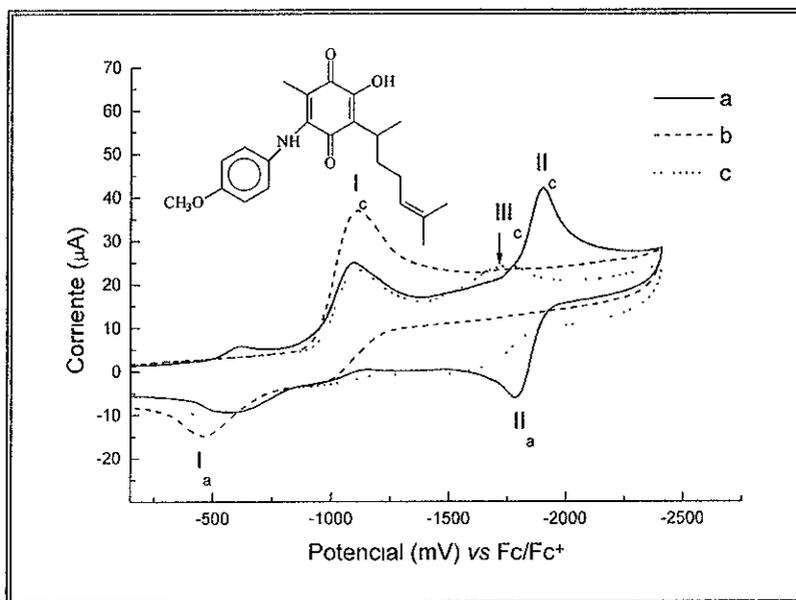


Figura 19. Voltamperogramas cíclicos de *p*-MeOAPZ 1mM en medio aprótico de TFBTEA 0,1 M en CH₃CN, a) sin amortiguador, b) amortiguador de HBZ/Bz⁻ pH 18,2; c) en presencia de NaBz saturado pH 20. C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s.

En medio aprótico, el voltamperograma de la *p*-MeAPZ (Figura 20) presenta las ondas I y II que tienen un comportamiento cuasi-reversible y reversible respectivamente. En donde el pico I_c con E_{pcl} = -1061 corresponde a las reacciones (23-25 y 27) y el pico I_a con E_{pal} = -624 mV (tabla 2) se relaciona a la

reacción de oxidación del HQH_2 formado en I_c . El pico II_c está asociado a la reducción reversible del Q^- (reacción 28).

A pH 20 se encontró el mismo comportamiento al de los casos anteriores teniendo los valores de potencial de pico catódico de $E_{p_{cI}} = -1096$ y $E_{p_{cIII}} = -1800$ (tabla 3) y solo fue posible determinar el valor de $E_{p_{aI}} = -529$ mV, aquí como en el caso anterior el pico II_a desapareció en este medio.

A pH 18,2 se presenta un solo sistema de oxido-reducción con potencial en $E_{p_{cI}} = -1095$ y $E_{p_{aI}} = -497$ mV correspondiendo a las reacciones (23-25 y 27).

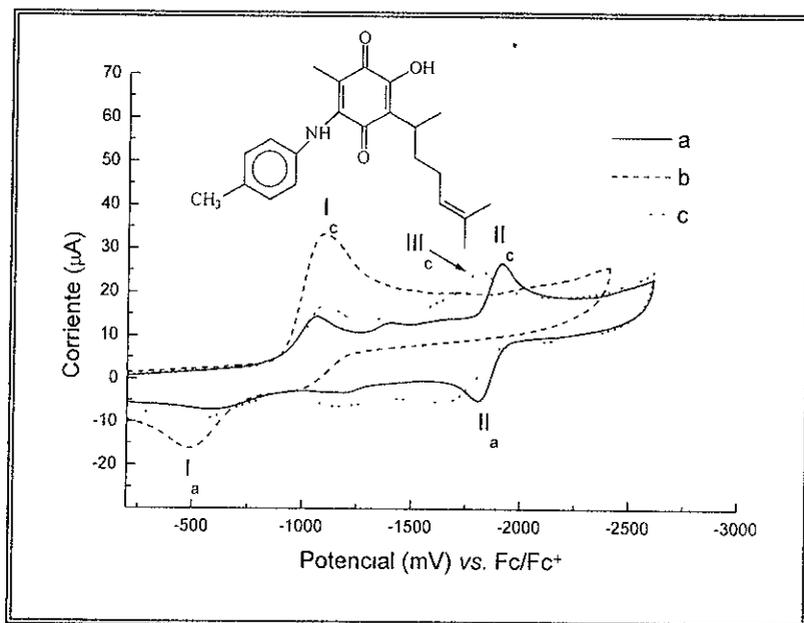


Figura 20. Voltamperogramas cíclicos de *p*-MeAPZ 1mM en medio aprótico de TFBTEA 0,1 M en CH_3CN , a) sin amortiguador, b) amortiguador de HBZ/Bz $^-$ pH 18,2; c) en presencia de NaBz saturado pH 20 C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s

En el caso de la **p-BrAPZ** (Figura 21) se observó en los tres medios estudiados un comportamiento muy similar al de los otros derivados. En medio aprótico, los dos picos de reducción, de HQ a HQH_2 y de Q^- a Q^- (anión radical), se encuentran en $E_{pcl} = -1011$ y $E_{pcli} = -1731$ mV respectivamente, siendo el segundo de ellos menos definido que en el caso de los compuestos anteriores. Se observa también el pico de oxidación de la especie HQH_2 en un potencial $E_{pai} = -562$, sin embargo el pico II_a , correspondiente a la oxidación de Q^- (anión radical), no se define adecuadamente por lo que no se pudo determinar su potencial (figura 21a).

De acuerdo con la figura 21b a pH 18,2 la reacción de reducción HQ a HQH_2 y la correspondiente oxidación del HQH_2 , se encuentran a valores de potencial de $E_{pcl} = -1055$ y $E_{pai} = -544$ mV respectivamente.

Al igual que en los casos anteriores a pH 20 se observan únicamente las ondas I y III, $E_{pcl} = -1054$, $E_{pai} = -542$ y $E_{pcli} = -1621$ mV.

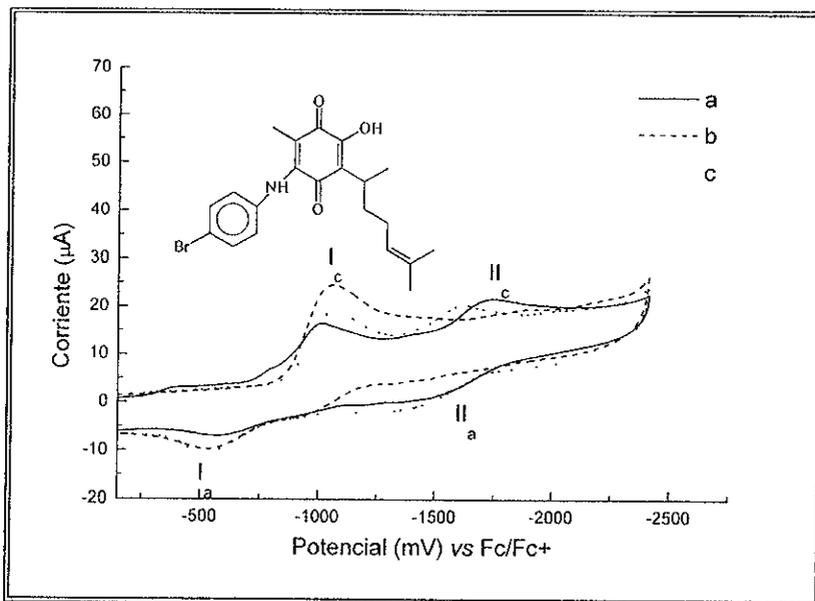


Figura 21 Voltamperogramas cíclicos de *p*-BrAPZ 1mM en medio aprótico de TFBTEA 0,1 M en CH₃CN, a) sin amortiguador; b) amortiguador de HBZ/Bz⁻ pH 18,2; c) en presencia de NaBz saturado pH 20. C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Nuevamente, la reducción electroquímica del sistema quinona en la *p*-CNPZ mostró un comportamiento voltamperométrico muy similar al de los otros derivados, sin embargo, en este caso fue posible observar también la reducción del grupo -CN en un potencial de -2065 mV (figura 22a). Las ondas *I_c* y *I_a* se encuentran bien definidas con valores de potencial de $E_{p_{cl}} = -925$ y $E_{p_{al}} = -608$, el segundo sistema se encuentra en los valores de $E_{p_{cl}} = -1745$ y $E_{p_{al}} = -1583$ mV con un comportamiento menos reversible en esta última onda que lo observado en los compuestos anteriores (tabla 2).

A pH 20 se observó para los picos I_c y III_c, valores de potencial de $E_{pCl} = -983$ y $E_{pClII} = -1611$ mV, para los picos de oxidación se tiene $E_{paI} = -634$ y $E_{paIII} = -1678$ mV (tabla 3).

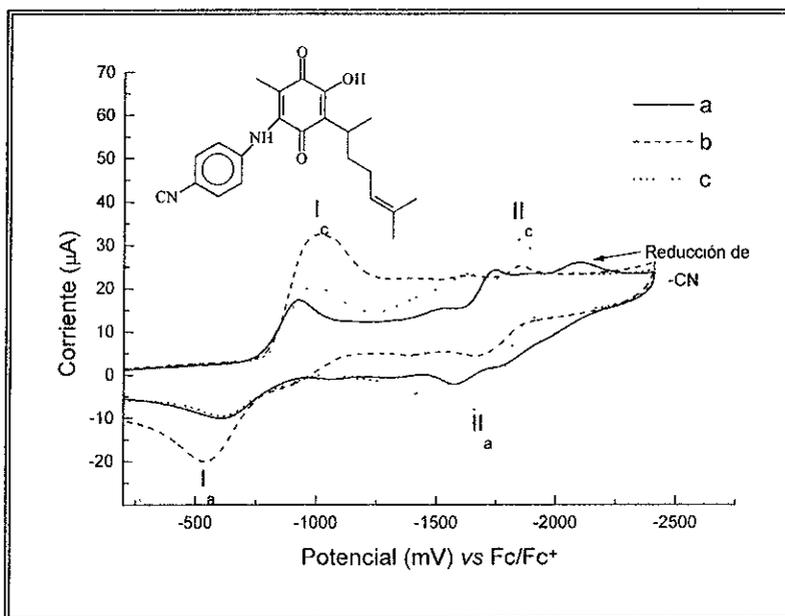


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos de *p*-CNAPZ 1mM en medio aprótico de TFBTEA 0,1 M en CH₃CN, a) sin amortiguador; b) amortiguador de HBZ/Bz⁻ pH 18,2; c) en presencia de NaBz saturado pH 20. C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Finalmente para el pH 18,2 el sistema de oxidación - reducción se encuentra a valores de $E_{pCl} = -1017$ y $E_{paI} = -553$ mV.

De acuerdo con parámetros electroquímicos resumidos en las tablas 2-4 para APZ y sus derivados, se puede observar, que todos ellos presentaron un

comportamiento voltamperométrico similar en los tres medios electrolíticos estudiados

Cuando se comparan los parámetros de la onda I, picos I_c y I_a (tablas 2-4) puede apreciarse que en medio aprótico (TFBTEA/acetoniitrilo) este sistema en todos los compuestos presenta valores grandes de ΔE_p y relaciones de i_{pa}/i_{pc} diferentes a la unidad, indicando la presencia de reacciones de autoprotónación.

Es importante mencionar que para todos los compuestos aquí estudiados, la corriente de reducción del pico I_c obtenidas a pH 18,2 fue mayor que la observada en medio aprótico y pH 20, sin embargo, solamente en el caso de la **APZ** se obtuvo una relación de uno a tres. Estos resultados sugieren que en todos los derivados de la **APZ**, tanto el **HBz** adicionado al medio, como el compuesto electroactivo mismo (*HQ*) participan en las reacciones de protonación de los intermediarios. De esto, es posible afirmar que para evitar que el *HQ* participe en reacciones de autoprotónación, es necesario trabajar con sistemas buffers que nos permitan obtener pH más ácidos.

3.3. Análisis de los parámetros voltamperométricos

3.3.1. Curvas i_{pc} vs $v^{1/2}$

El análisis del comportamiento de la corriente de pico catódico (i_{pc}) con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para los compuestos anteriormente mencionados presentó una tendencia lineal en el intervalo de velocidades de 100-1000 mV/s, indicando que el proceso se encuentra controlado por difusión. Debido a que se trabajó en las mismas condiciones experimentales de concentración, podemos considerar la pendiente de esta recta como una medida indirecta del número de electrones involucrados en el proceso de reducción que se lleva a cabo en el primer pico catódico I_c .

En todos los compuestos se observó que en medio aprótico y a pH 20 las pendientes de las curvas i_{pc} vs $v^{1/2}$ son muy parecidas, lo que sugiere que el mecanismo de reducción en ambos medios involucra el mismo número de electrones transferidos, en tanto que en el caso de pH 18,2 el valor de la pendiente es aproximadamente el doble de los obtenidos en los medios aprótico y pH 20. Estos resultados corroboran, que el ácido benzóico adicionado participa parcialmente en la protonación de los intermediarios electrogenerados.

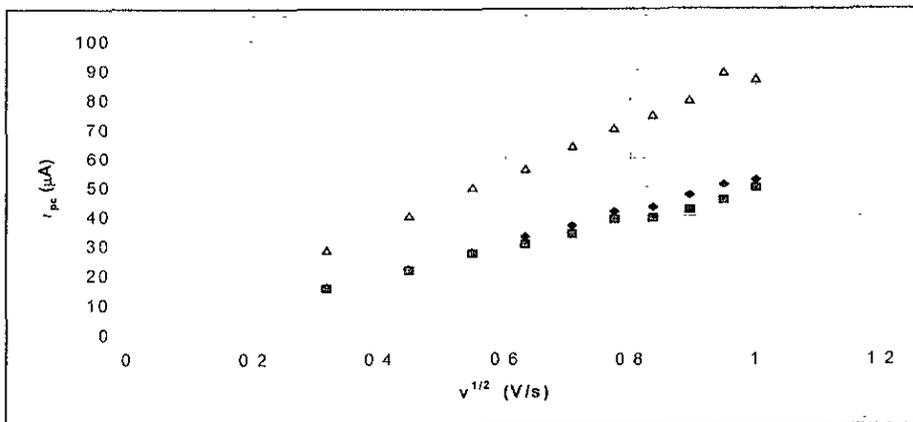


Figura 23. Gráfica de i_{pc} vs. $\log v$ para PZ en (♦) medio aprótico, (■) pH 20 y (▲) pH 18,2.

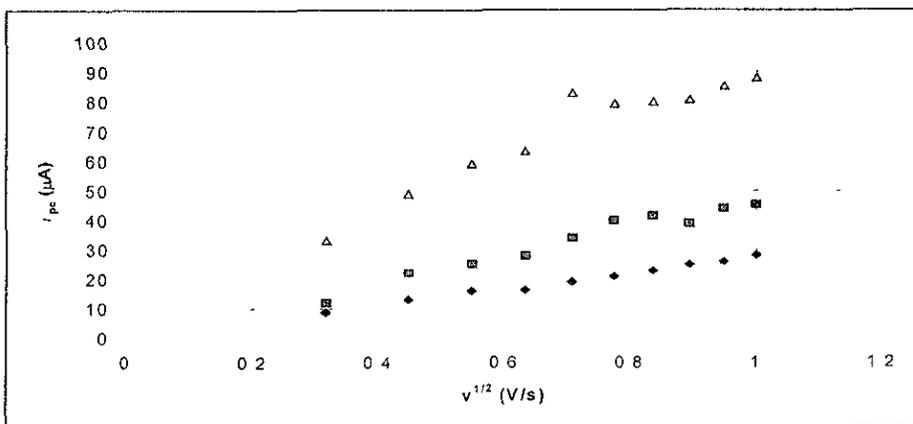


Figura 24 Gráfica de i_{pc} vs. $\log v$ para la APZ en (♦) medio aprótico, (■) pH 20 y (▲) pH 18,2.

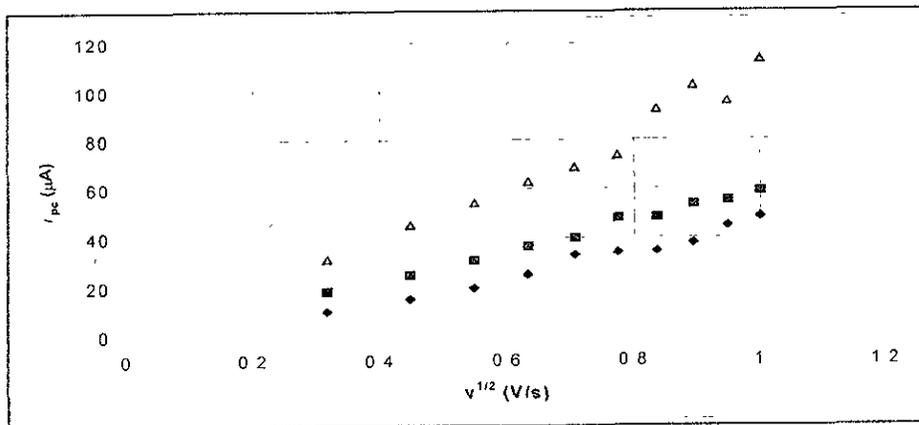


Figura 25. Gráfica de i_{pc} vs $\log v$ para la **p-MeOAPZ** en (♦) medio aprótico, (■) pH 20 y(▲) pH 18,2

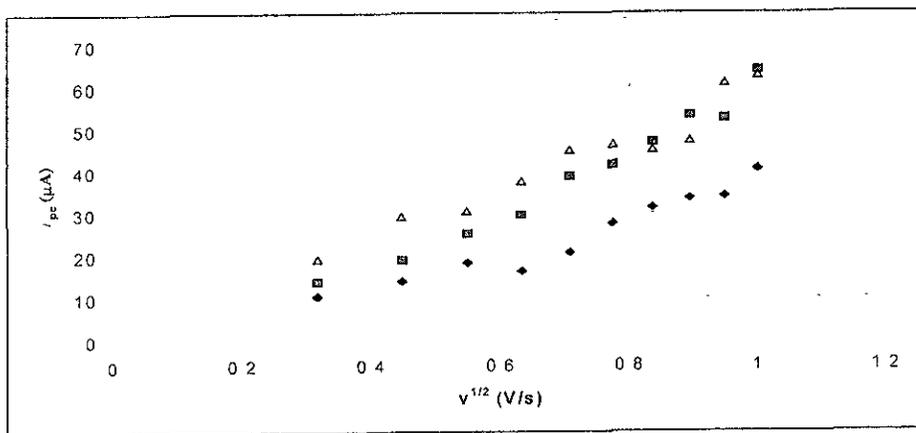


Figura 26. Gráfica de i_{pc} vs $\log v$ para la **p-BrAPZ** en (♦) medio aprótico, (■) pH 20 y (▲) pH 18,2

Tabla 5. Pendientes (m) y coeficientes de correlación (r) para las gráficas de i_{pc} vs $v^{1/2}$ para PZ, APZ, *p*-MeOAPZ y *p*-BrAPZ.

Compuesto	Aprótico		pH 20		pH 18,2	
	m ^a (10 ⁻⁶)	r	m ^a (10 ⁻⁶)	r	m ^a (10 ⁻⁶)	r
PZ	54,7	0,998	48	0,996	89,5	0,996
APZ	27	0,994	47,8	0,979	77,4	0,951
<i>p</i> -MeOAPZ	55,3	0,981	60	0,996	120	0,981
<i>p</i> -BrAPZ	43	0,965	71,5	0,986	58,9	0,967

^a Unidades de m [A/(V/s)^{1/2}] determinados para velocidades de barrido de 100 a 1000 mV/s.

3.3.2. Curvas de la función corriente ($i_{pc}/v^{1/2}$) vs log v

El análisis de las curvas de función corriente con respecto al logaritmo de la velocidad de barrido, cobra importancia por el hecho de que nos permite estudiar cambios en el número de electrones transferidos y en el mecanismo de electroreducción debidos a la imposición del pH en el medio de trabajo, por lo que estas curvas son muy utilizadas como criterio de diagnóstico del mecanismo de reacción.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

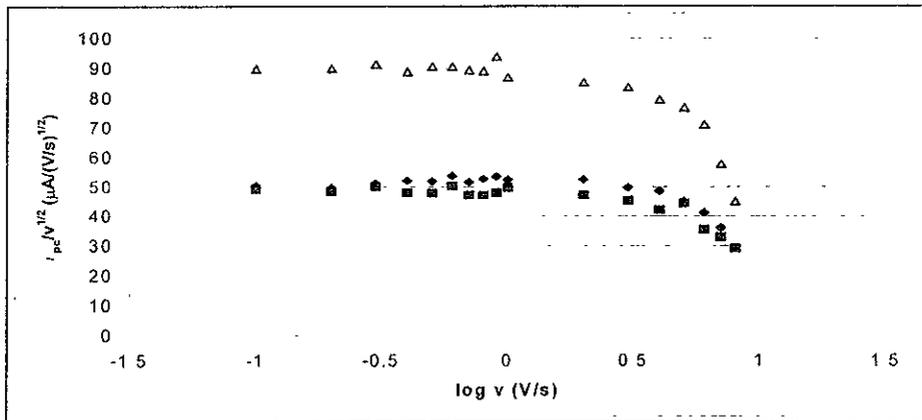


Figura 27. Gráfica de $i_{pc}/v^{1/2}$ vs log de la velocidad para PZ en (\blacklozenge) medio aprótico, (\blacksquare) pH 20 y (\blacktriangle) pH 18,2

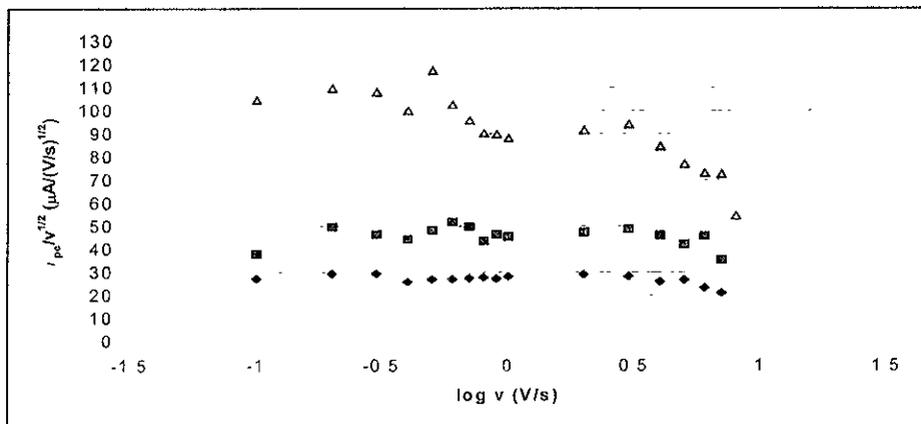


Figura 28 Gráfica de $i_{pc}/v^{1/2}$ vs log de la velocidad para APZ en (\blacklozenge) medio aprótico, (\blacksquare) pH 20 y (\blacktriangle) pH 18,2.

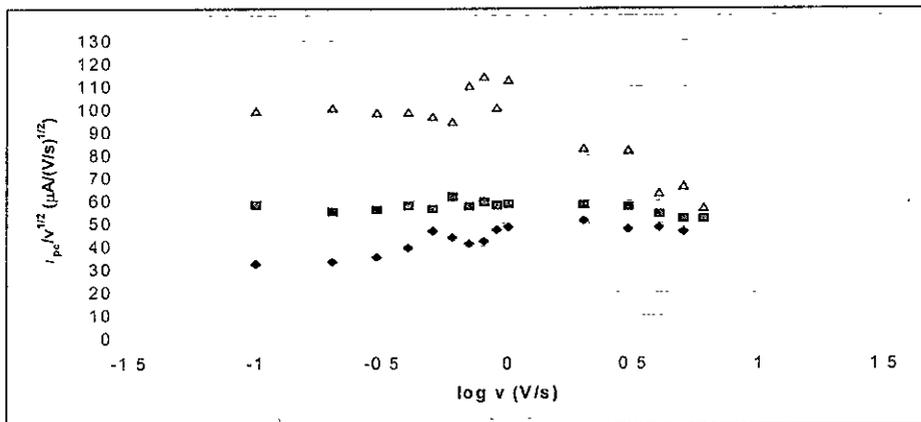


Figura 29. Gráfica de $i_{pc} v^{1/2}$ vs log de la velocidad para *p*-MeOAPZ en (◆) medio aprótico, (■) pH 20 y (▲) pH 18,2.

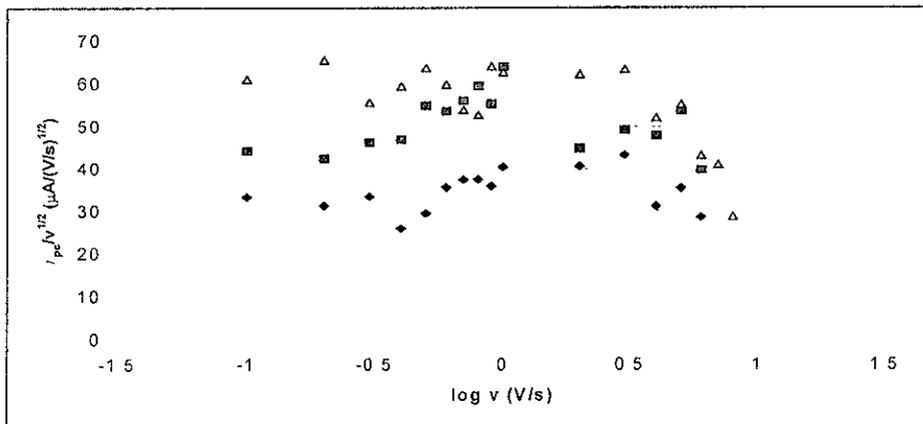


Figura 30 Gráfica de $i_{pc} v^{1/2}$ vs log de la velocidad para *p*-BrAPZ (◆) medio aprótico, (■) pH 20 y (▲) pH 18,2.

Tabla 6. Valores de función corriente para PZ, APZ, *p*-MeOAPZ y *p*-BrAPZ determinados en el intervalo de velocidades de 100 a 1000 mV/s.

Compuesto	$i_{pc} / v^{1/2} (\times 10^{-5})$		
	Aprótico	pH 20	pH 18,2
PZ	5,2	4,9	9
APZ	2,55	4,4	9
<i>p</i> -MeOAPZ	4.4	5,8	10
<i>p</i> -BrAPZ	3,5	5	6,5

Al observar la tendencia de las curvas (figuras 27-30) de función corriente vs $\log v$ se hace evidente que hay un aumento notable en el valor de la función corriente cuando se trabaja a pH 18,2. Estos resultados confirman lo que se había mencionado anteriormente que, con excepción de **APZ**, en todos los demás derivados el **HBz** adicionado así como la **PZ** misma llevan a cabo las reacciones de protonación. Solo se observó que la ***p*-BrAPZ** también se comporta de manera diferente del resto de los compuestos, esto se atribuye al comportamiento combinado del halógeno, que puede ser atractor de electrones por efecto inductivo debido a su electronegatividad, o puede ser donador de electrones por efecto de resonancia, vía los pares libres que presenta en su última capa de valencia.

3.3.3. Curvas de potencial de pico catódico E_{pc} vs logaritmo de la velocidad de barrido (v)

Los potenciales de pico catódico se utilizan como medio de discriminación para los mecanismos de reacción (ECE, DESP1 y DESP2) de acuerdo con los criterios propuestos para las curvas teóricas descritas para estos sistemas²⁷ (tabla 7)

En este caso, los compuestos estudiados presentan un comportamiento lineal hasta la velocidad de 1000 mV/s, después de la cual se observa una marcada caída en los valores de potencial de pico catódico.

Tabla 7. Valores de los criterios de diagnóstico voltamperométricos para mecanismos ECE, DESP1 y DESP2

Mecanismo	E_{pc} vs log v m[mV]	E_{pc} vs log C m[mV]
ECE	30	0
DESP1	30	0
DESP2	20	20

Como se puede apreciar estos criterios no pueden diferenciar entre un mecanismo ECE y uno de DESP1, pero si puede hacerlo entre estos dos y el de DESP2.

²⁷ Amatore, C. and Saveant, J.M. *J Electroanal Chem*, 1977, 35, 1859

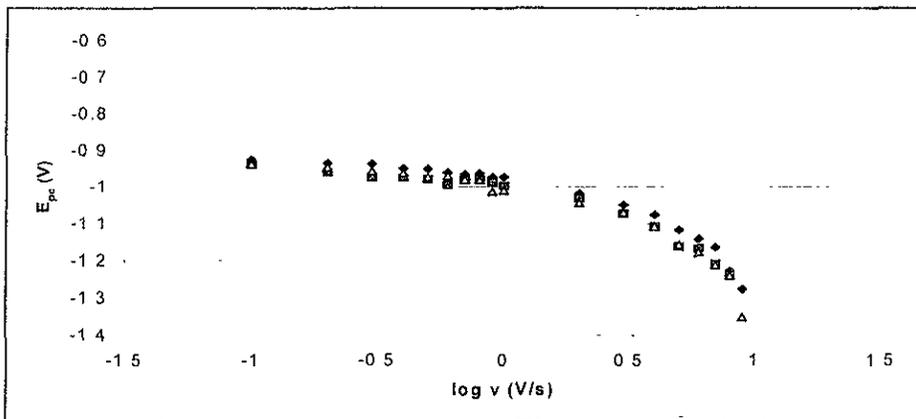


Figura 31 Gráfica de E_{pc} vs. $\log v$ para la PZ en (♦) medio aprótico, (■) pH 20 y (▲) pH 18,2.

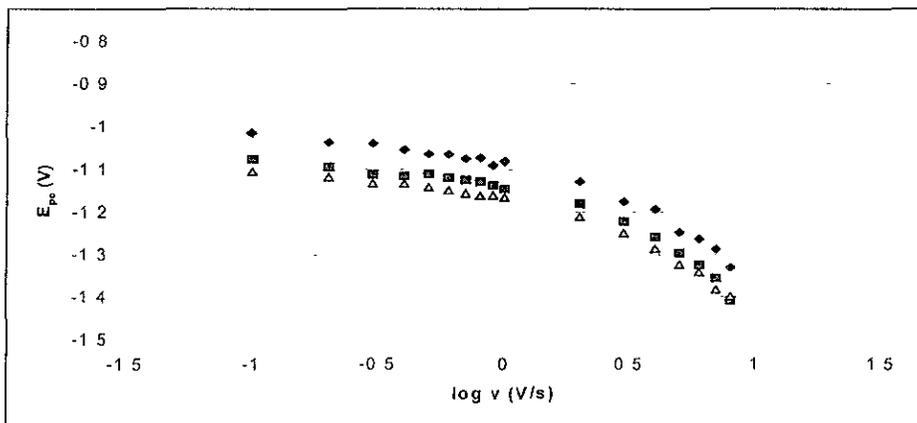


Figura 32 Gráfica de E_{pc} vs. $\log v$ para APZ en (♦) medio aprótico, (■) pH 20 y (▲) pH 18,2.

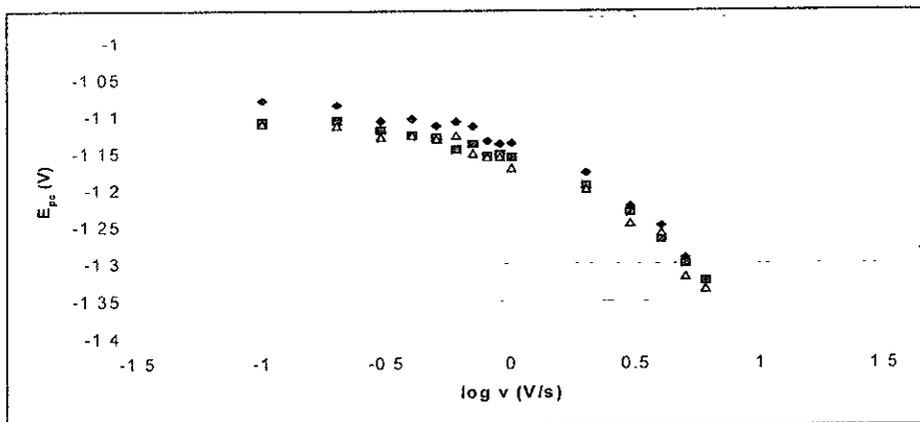


Figura 33. Gráfica de E_{pc} vs. $\log v$ para *p*-MeOAPZ en (\blacklozenge) medio aprótico, (\blacksquare) pH 20 y (\blacktriangle) pH 18,2.

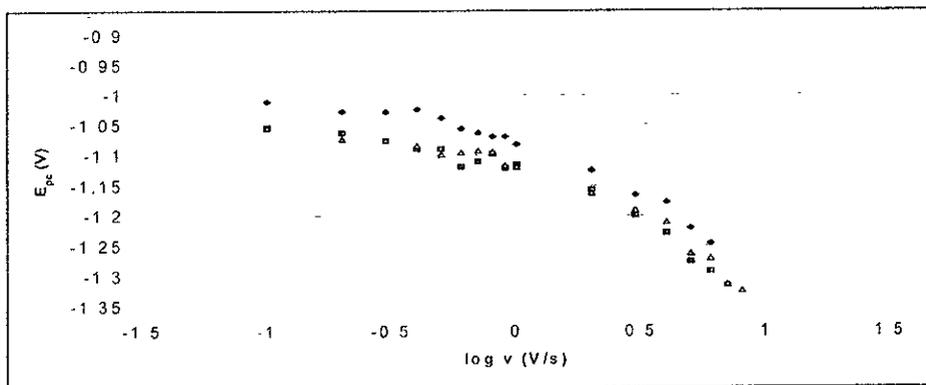


Figura 34 Gráfica de E_{pc} vs. $\log v$ para *p*-BrAPZ en (\blacklozenge) medio aprótico, (\blacksquare) pH 20 y (\blacktriangle) pH 18,2.

Tabla 8 Parámetros^c de E_{pc} vs log v para PZ, APZ, *p*-MeOAPZ y *p*-BrAPZ.

Compuesto	Aprótico		pH 20		pH 18,2	
	m	r	m	r	m	r
PZ	-50	0,914	-50	0,925	-70	0,912
APZ	-71	0,947	-61	0,930	-63	0,944
<i>p</i> -MeOAPZ	-59	0,932	-54	0,935	-55	0,885
<i>p</i> -BrAPZ	-69	0,935	-69	0,943	-58	0,943

c Unidades de m [mV] determinados para velocidades de 100 a 1000 mV/s

Del análisis de los resultados se puede observar que los valores de las pendientes (tabla 8) se alejan mucho de los valores teóricos previstos para los mecanismos de reacción esperados. Esto se debe a que a los pH de trabajo no es posible aislar un solo mecanismo de reacción, por lo cual los tres coexisten compitiendo entre ellos y dependiendo del medio electrolítico usado, uno de ellos domina la reducción del sistema quinoide pero influenciado a su vez por los otros dos.

De estos resultados, podemos concluir que para poder estudiar un solo mecanismo de reducción, sin la influencia de los otros, se debe trabajar a pH más ácidos, con lo cual se inhibiría la reacción de autoprotónación de los intermediarios electrogenerados y a medios más básicos con lo que se lograría la completa desprotonación del grupo -OH.

3.4. Influencia de la doble ligadura en el sistema de reducción del anillo quinoide.

Al comparar los voltamperogramas de la *p*-MeOAPZ y de *p*-MeOAPZH se encuentran diferencias notables (figura 35 y 36, tablas 9 a 11). En la *p*-MeOAPZH en medio aprótico se observa un corrimiento de los potenciales de reducción hacia potenciales menos catódicos para los picos I_c y II_c, pero a pH 20 se aprecia que mientras en la *p*-MeOAPZ el pico II_a desaparece, en la *p*-MeOAPZH éste sigue apareciendo, lo cual sugiere que la doble unión de la molécula *p*-MeOAPZ está reaccionando con el anión radical formado en el pico I_c. Para corroborar esto se hará en estudios futuros la electrólisis a potencial controlado de *p*-MeOAPZ y el producto obtenido se caracterizará, por técnicas espectroscópicas y electroquímicas.

3.4.1. Descripción del voltamperograma de *p*-MeOAPZH.

Este compuesto presentó (figura 35) dos picos de reducción en potenciales de -1018 y -1811 mV, con referencia al par ferroceno/ferrocinio en medio aprótico; de igual forma que en la *p*-MeOAPZ se observan los correspondientes picos de oxidación, correspondientes a la transferencia de un electrón en cada paso. En este caso se observa una mayor definición del segundo sistema de reducción-oxidación.

A pH 20 este compuesto muestra una marcada disminución en el segundo sistema reducción-oxidación, mientras que el primer pico de reducción no presenta una gran diferencia con respecto al medio aprótico. Los picos de reducción a este pH se encuentran en los valores de potencial de -1085 y -1804 mV.

A pH 18,2 se observa un solo pico de reducción en -1099 mV, con su correspondiente pico de oxidación y al igual que en el caso anterior, presenta pequeñas ondulaciones atribuibles a la adsorción del ácido benzoico sobre el electrodo de trabajo.

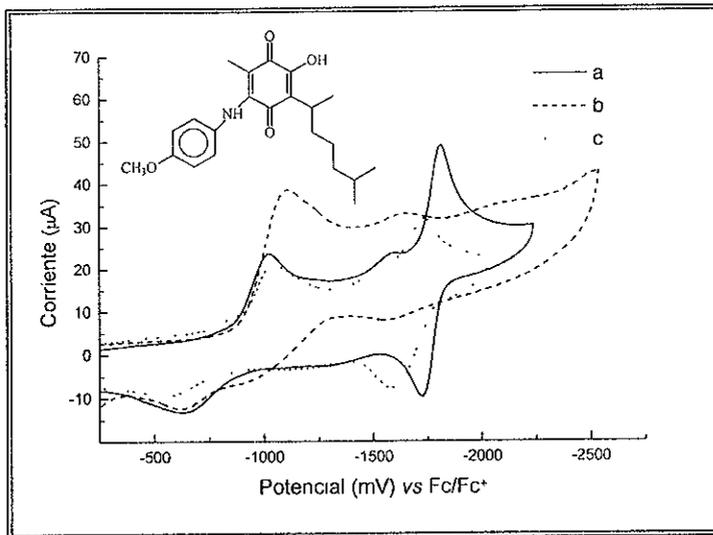


Figura 35 Voltamperogramas cíclicos de *p*-MeOAPZH 1mM en medio aprótico de TFBTEA 0,1 M en CH₃CN, a) sin amortiguador; b) amortiguador de HBZ/Bz⁻ pH 18,2, c) en presencia de NaBz saturado pH 20. C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s.

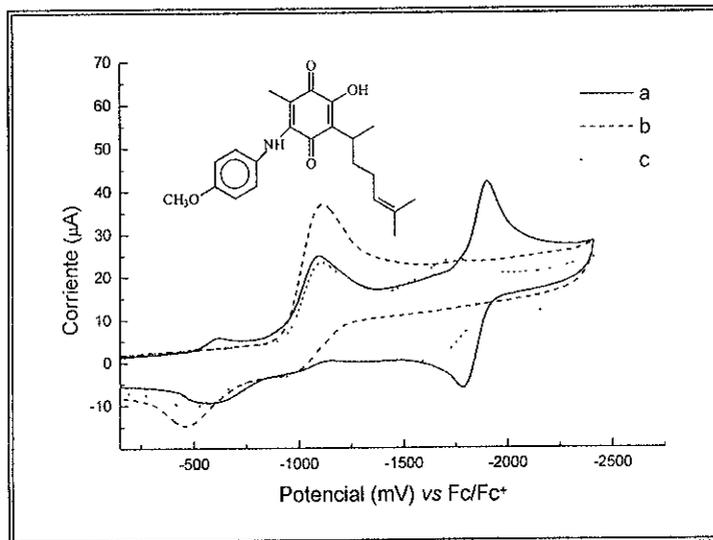


Figura 36. Voltamperogramas cíclicos de *p*-MeOAPZ 1mM en medio aprótico de TFBTEA 0,1 M en CH₃CN, a) sin amortiguador; b) amortiguador de HBZ/Bz⁻ pH 18,2; c) en presencia de NaBz saturado pH 20. C vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 100 mV/s

Tabla 9. Parámetros electroquímicos ^a de *p*-MeOAPZ y *p*-MeOAPZH en medio aprótico.

Compuesto	Onda I				Onda II			
	E _{pcl}	E _{pal}	i _{pa} /i _{pc}	ΔE _p	E _{pcll}	E _{pal}	i _{pa} /i _{pc}	ΔE _p
<i>p</i> -MeOAPZ	-1096	-602	0,210	494	-1921	-1793	0,902	128
<i>p</i> -MeOAPZH	-1018	-647	0,618	371	-1811	-1725	0,971	86

^a. Determinados por VC a 100mV/s, los potenciales están referidos al par Fc/Fc⁺, unidades (mV)

Tabla 10 Parámetros electroquímicos ^a de *p*-MeOAPZ y *p*-MeOAPZH a pH 20.

Compuesto	Onda I				Onda III			
	E _{pcl}	E _{pal}	i _{pa} /i _{pc}	ΔE _p	E _{pcll}	E _{pal}	i _{pa} /i _{pc}	ΔE _p
<i>p</i> -MeOAPZ	-1107	-491	0,240	616	-1736	*	*	*
<i>p</i> -MeOAPZH	-1085	-645	0.038	440	-1804	-1594	1,086	210

^a Determinados por VC a 100mV/s, los potenciales están referidos al par Fc/Fc⁺, unidades (mV)

* No existe la onda correspondiente en este sistema

Tabla 11. Parámetros electroquímicos ^a de *p*-MeOAPZ y *p*-MeOAPZH a pH 18,2.

Compuesto	Onda I			
	E _{pcl}	E _{pal}	i _{pa} /i _{pc}	ΔE _p
<i>p</i> -MeOAPZ	-1110	-469	0,257	641
<i>p</i> -MeOAPZH	-1099	-644	0,103	455

^a. Determinados por VC a 100mV/s, los potenciales están referidos al par Fc/Fc⁺, unidades (mV)

3.5. Efecto de los sustituyentes sobre los potenciales de reducción del sistema quinona.

Es importante mencionar, que toda la discusión que a continuación se hace, se refiere únicamente al potencial del primer pico catódico E_{pcl} obtenido por voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

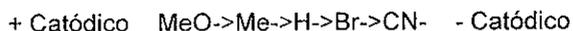
Como ya se mencionó anteriormente, la introducción del grupo anilina en la posición C_5 de la **PZ** cambió el potencial de reducción del pico I_c a valores más negativos que el potencial de reducción correspondiente a la **PZ** no sustituida.

De las tablas 2-4 se puede observar que la introducción de diferentes sustituyentes donadores o atractores en la posición *para*- del anillo de la anilina, ocasiona cambios en los potenciales de reducción del grupo quinona en una magnitud que depende del efecto electrónico del sustituyente. De los potenciales E_{pcl} y las constantes σ de Hammett, dados en las tablas 2-4 y 12 respectivamente, es evidente que existe una estrecha correlación entre el potencial de reducción E_{pcl} y la constante σ de Hammett del sustituyente. Esto se puede afirmar, ya que se observó que sustituyentes con valores negativos de σ , desplazaron los potenciales de reducción, del grupo electroactivo a valores más catódicos que el compuesto padre (**APZ**), mientras que los compuestos con valores positivos de σ , cambiaron el potencial E_{pcl} a valores menos catódicos que el correspondiente al compuesto de referencia (**APZ**) para el cual $\sigma = 0$.

Tabla 12 Valores de σ de Hammett para los diferentes grupos donadores y atractores de electrones presentes en el anillo de la anilina en APZ y sus derivados.²⁸

Compuesto	Sustituyente	Sigma de Hammett
<i>p</i> -CNAPZ	<i>p</i> -CN	0,66
<i>p</i> -BrAPZ	<i>p</i> -Br	0,23
APZ	H	0,0
<i>p</i> -MetAPZ	<i>p</i> -Me	-0,17
<i>p</i> -MeOAPZ	<i>p</i> -MeO	-0,27

De acuerdo con los valores de σ de Hammett mostrados en la tabla 12 el sustituyente más electroatractor es el *p*-CNAPZ y el más electrodonador es *p*-MeOAPZ, por lo que debería esperarse, que la capacidad de los sustituyentes para llevar a potenciales más catódicos la reducción de la primera onda del sistema quinoide siguiera el orden:



Cabe hacer notar, que dicho orden de reducción esta de acuerdo con los potenciales E_{pcl} obtenidos experimentalmente por voltamperometría cíclica (tablas 2 a 4).

²⁸ Corwin Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem Rev*, 1991, 91, 165-195.

En la figura 37 se observa que los potenciales E_{pcl} , obtenidos para la reducción electroquímica de APZ y sus derivados, muestran una buena correlación lineal con las constantes σ de Hammett. En el contexto de la ecuación de Hammett-Zuman (ecuación 9), la pendiente de estas líneas corresponde a la constante ρ de la reacción, que es una medida de la susceptibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes. El valor positivo de la constante de reacción ρ (tabla 13) indica que la reacción es promovida por una baja densidad de electrones en el grupo electroactivo, por lo que, un incremento en el carácter electrofílico del sustituyente conducirá a un cambio a valores menos negativos del potencial E_{pcl} .

Tabla 13 Resultados del análisis de regresión lineal de las gráficas de E_{pcl} vs σ de Hammett.

Medio	$m(\rho)$	r
Aprótico	0,1717	0,9505
pH = 20	0,1338	0,9851
pH = 18,2	0,1046	0,9223

De la tabla 13 se observa, que el mejor coeficiente de correlación se obtiene con los datos correspondientes al pH 20, esto se explica por el hecho de que las constantes σ de Hammett están determinadas para procesos en los cuales sólo se toman en cuenta los efectos estéricos, inductivos y de resonancia, por lo que al eliminar en parte la intervención de la autoprotónación podemos apreciar mejor el efecto del sustituyente.

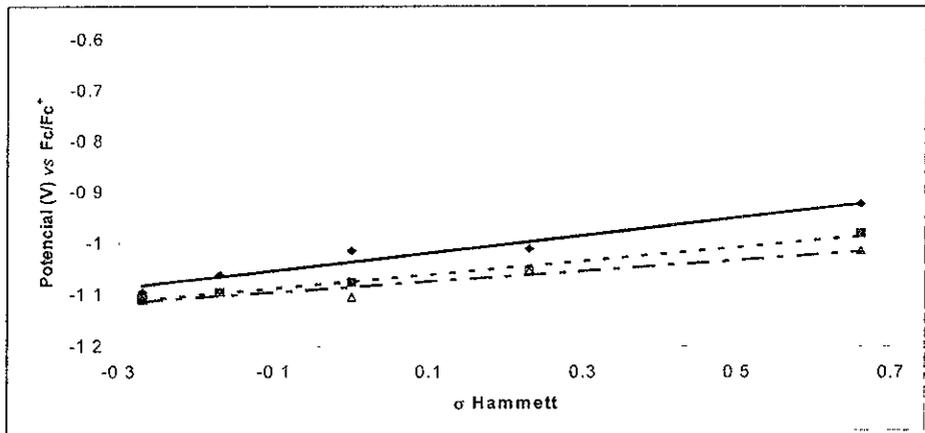


Figura 37 Gráfica de E_{pc} vs σ para APZ, *p*-CNAPZ, *p*-MeOAPZ, *p*-MeAPZ, y *p*-BrAPZ, en (\diamond , —) medio aprótico, (\square , - - -) pH 20 y (Δ , - - -) pH 18,2.

*"El más grande de los principios de la ciencia,
es la no existencia
de una verdad absoluta".*

4. Conclusiones

4. Conclusiones.

Se realizó el estudio del comportamiento electroquímico de la perezona, anilinoperezona y cinco derivados de esta última.

La comparación de la reducción electroquímica de benzoquinona y perezona en medio aprótico, hace evidente que el protón en la posición C₂ del anillo quinoide en la perezona, lleva a cabo reacciones de autoprotonación como se observa por el cambio en el carácter reversible de la primera onda de reducción I_c.

La sustitución de un anillo de anilina en la posición C₅ del sistema quinoide, propicia el corrimiento de los potenciales rédox hacia valores más catódicos, lo cual se explica por el efecto donador de electrones del átomo de nitrógeno de la anilina que aumenta la densidad electrónica de la molécula, lo cual deriva en que se requiere una mayor cantidad de energía para llevar a cabo la reducción.

En lo referente a la influencia de los sustituyentes en el potencial rédox del sistema quinoide, este demostró ser sensible al efecto de estos, observándose que los sustituyentes electroattractores facilitan la reducción del grupo quinona y que los grupos electrodonadores tienen un comportamiento contrario.

Se evidenció que la doble unión del sistema perezona afecta al comportamiento de reducción del sistema quinoide, al observarse un comportamiento notablemente distinto entre los compuestos *p*-MeOAPZ y *p*-MeOAPZH, teniendo esta última un carácter más reversible en la onda II_c en medio aprótico, en tanto que a pH 20 todavía muestra la onda II_a la cual para el primer compuesto desaparece a ese mismo pH.

Se observó la necesidad de continuar el estudio utilizando amortiguadores a pH tales que nos permitan trabajar en medios más alcalinos, mayores de pH = 20, para lograr la completa desprotonación de la perezona, y a pH más ácidos (menores que pH 18,2) para inhibir por completo el efecto de la autoprotónación y así poder estudiar de forma individual a cada uno de los mecanismos de reducción propuestos, sin la intervención de los otros

*"Las grandes bibliotecas se hacen
con muchos amigos y
poca memoria".*

5. Referencias

1. Morrison R.T. y Boyd R.N., *Química Orgánica*, Addison Wesley, México (1983), 1180-1182.
2. Driscoll J.S., Hazard G.F., Wood H.B., and Goldin A., *Cancer Chemother.*, **1974**, Rep. 4 part. 2, 1-27
3. Powis G., *Free Rad. Biol. Med.*, **1989**, 6, 63-101.
4. Naylor M.A., Jaffar M., Nolan J., Stephens M.A., Butler S., Patel K.B., Everett S.A., Adams G.E. and
5. Stratford I.J., *J. Med. Chem.*, **1997**, 40(15), 2335-2346.
6. Nigel G.C., *Pestic. Sci.*, **1985**, 16, 23-32.
7. Pahn E.M. de, Molina Portela, M.P., Stoppani A.O.M., *Rev. Argen. Microb.*, **1988**, 20(3), 107-118.
8. Walls F., Salmón, M., Joseph-Nathan P., Padilla, J., *Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx.*, **1965**, XVII, 3.
9. Joseph-Nathan P., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **1970**, 18, 226.

10. Alarcon-Aguilar F.J., Roman-Ramos R., Jimenez-Estrada M., Reyes-Chilpa R., González-Paredes B., Flores-Saenz J.L., *J. Ethnopharmacology*, **1997**, 55(3), 171-177.
11. Chambers J.Q., "Electrochemistry of Quinones", In *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, (Edited by S. Patai), John-Wiley & Sons, New York, **1974**, Part 2, Chapter 14, p. 737.
12. González, F. J., Aceves, J. M., Miranda, R. y González, I, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 310, 293-303.
13. Ortiz, J.L, Delgado, J, Baeza, A., González, I, Sanabria, R, Miranda, R., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 411, 103.
14. Wawzonek S., Berkey R., Blaha E.W and Runner M.E., *J. Electrochem. Soc.*, **1956**, 103, 456.
- 15 Adams G.E. and Michael B.D., *Trans. Faraday Soc*, **1965**, 63, 1171
16. Given P.H and Peover M.E., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 385.
- 17 Eggins, B. R., Chamberst, J. Q., *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, 117, 186.

18. Amatore, C. and Seavéant, J.M. *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 102, 21.
19. Kissinger, Peter T., Heineman, William R., *Journal of Chemical Education*, **1983**, 60, 9.
20. Mabbott, G.A., *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 697
21. Kissinger, P.T., *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 702.
22. Jürgen Heize, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831.
23. Shikata, M., and Tachi I. *Collection Czech. Chem. Commun.*, **1938**, 10, 368.
24. Zuman, P. *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, **1967**, Chapters I, II, III and IV.
25. Baeza, Alejandro., *Tesis de Grado (Doctorado)*, 1997, Facultad de Química.
26. Operational Manual for CV-1B Cyclic Voltammetry Instrument and CV-3 and CV-5 Cyclic Voltammetry Packages, Edit. Bioanalytical Systems Inc
27. Fry, A. J. *Synthetic Organic Electrochemistry*, De. Harper & Row, New York, **1972**, 79-95.

28. Amatore, C. and Saveant, J M. J. *Electroanal. Chem.*, **1977**, 35, 1859.

29. Corwin Hansch, A. Leo, R.W Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165-195.