



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“EFECTO DE LA FORMACIÓN DE PUENTES DE
HIDRÓGENO EN PROCESOS ACOPLADOS DE
TRANSFERENCIA DE PROTÓN Y ELECTRÓN”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. EQ. EDUARDO MARTÍNEZ GONZÁLEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Enero, 2018

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. EQ. Eduardo Martínez González

DIRIGIDA POR:

Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez

CO-ASESOR:

Dr. Felipe de Jesús González Bravo

(DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, CINVESTAV ZACATENCO)

SINODALES

Presidente:

Dr. Raúl Ortega Borges

Firma

Secretario:

Dr. Gabriel Trejo Córdoba

Firma

Vocal:

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

Firma

Vocal:

Dr. René Antaño López

Firma

Vocal:

Dra. Diane K. Smith

Firma

Suplente:

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Firma

RESUMEN

Recientemente ha surgido el interés en descifrar los efectos del puente de hidrógeno en procesos acoplados de transferencia de protón y electrón, con objeto de entender el funcionamiento de diversos sistemas naturales y artificiales de conversión de energía. En este trabajo, se estudiaron interacciones entre especies radical anión y dianión electrogeneradas a partir de nitrocompuestos con ureas actuando como moléculas donadoras de protón (DH), incluyendo derivados de urea bidentada dihomooxalix[4]areno, con objeto de evaluar efectos de sustituyente en las especies reactivas sobre sus capacidades receptora y donadora de protón. Los resultados obtenidos revelaron que, las especies radical anión estabilizan al protón formando puentes de hidrógeno con cada urea estudiada; los efectos de sustituyente en estas estructuras fueron analizados y parametrizados empleando cálculos de estructura electrónica: se obtuvieron relaciones lineales entre propiedades calculadas para las especies receptora (poder electrodonador global, ω^-) y donadora (poder electroceptor local, $\sum_k \omega_k^+(r)$, en la región urea) de protón, con sus correspondientes valores experimentales de constantes de asociación (K_b). Se estabilizaron especies bi-radical dianión electrogeneradas a partir de *p*-nitrobenzonitrilo, *p*-nitrobenzaldehído y de *p*-nitroacetofenona, a temperatura ambiente. Dichas estructuras experimentaron procesos asociativos y de transferencia de protón, a través de sus grupos sustituidos (CN, CHO y COCH₃), con 1,3-dietilurea y 1,3-difenilurea, respectivamente. Se presenta evidencia experimental de la evolución de la reactividad iniciando en la formación de puentes de hidrógeno hacia la transferencia de protón, en sistemas *o*- y *m*-dinitrobencenos (particularmente en sus intermediarios reducidos como dianiones) interactuando con urea bidentada dihomooxalix[4]areno conteniendo grupos fenilo en su estructura. Se emplearon simulaciones voltamperométricas para construir un diagrama cinético de zonas, considerando a dicho mecanismo E_rC_rC_i de segundo orden, en el cual se explican las condiciones termodinámicas y cinéticas que determinan la transición desde la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares hacia procesos de transferencia de protón. Este diagrama cinético funcionó incluso para estimar los valores experimentales de constantes de transferencia de protón (k_f) y de asociación (K_b) para los sistemas dinitrobenceno interactuando.

ABSTRACT

For understanding the operation of a wide range of natural and artificial energy conversion processes, a growing interest in elucidating hydrogen bonding effects on proton coupled electron transfer reactions has arisen. In this work, interactions between electrogenerated radical anions and dianions from nitrocompounds with ureas acting as hydrogen bond donor species (DH) were studied, including dihomooxalix[4]arene bidentate ureas, assessing substituent effects on the proton donor and acceptor abilities of the reactive species. Results obtained revealed that radical anion species stabilize the proton by forming hydrogen bonds with each studied urea; substituent effects were analyzed and parameterized using electronic structure calculations, obtaining linear relationships between calculated properties for proton donor (local electroaccepting power, $\sum_k \omega_k^+(r)$, at the urea region) and acceptor (global electrodonating power, ω^-) species with their corresponding experimental values of binding constants (K_b). Electrogenerated bi-radical dianions from *p*-nitrobenzonitrile, *p*-nitrobenzaldehyde and *p*-nitroacetophenone were stabilized at room temperature. Such structures experienced both associative and proton transfer processes, through their substituted groups (CN, CHO y COCH₃), with 1,3-diethylurea and 1,3-diphenylurea, respectively. Experimental evidence of the evolution of hydrogen bonding into proton transfer processes is presented for systems composed of *o*- and *m*-dinitrobenzenes (as dianions) interacting with dihomooxalix[4]arene bidentate urea containing phenyl groups in its structure. Voltammetric simulations were used to construct a kinetic regime 3D zone of diagram for a second order E_rC_rC_i mechanism, in which the thermodynamic and kinetic conditions determining the transition from intermolecular hydrogen bonding towards proton transfer reactions are explained. This kinetic diagram even served to estimate the experimental binding constants (K_b) and proton transfer (k_f) constants for dinitrobenzene compounds interacting.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez y la co-autoría del Dr. Felipe de Jesús González Bravo (Departamento de Química, CINVESTAV-IPN Zacatenco), con financiamiento del proyecto 256943 (Fondo de Investigación Científica Básica 2015, SEP-CONACyT-México)

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo refleja también los esfuerzos de un asesor comprometido con mi formación académica y con el tema de investigación. Gracias Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez, por ser un excelente director de tesis y amigo a la vez. Por haber confiado en mi capacidad, permitir que yo desarrollara este proyecto en base a mis curiosidades, y por su entusiasmo mostrado al discutir resultados y avances de tesis.

Al Dr. Ignacio González, por estar siempre pendiente de mis resultados y logros.

A la Dr. Linda Victoria González Gutiérrez, por su amistad y entrega al colaborar con el grupo de trabajo, por mantenerse siempre pendiente de que el laboratorio funcione en excelentes condiciones.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C, por confiar en mí capacidad y por brindar un espacio digno durante mi estancia como alumno.

A mi co-asesor y miembros del jurado, por su tiempo dedicado al leer, revisar y comentar acerca de este trabajo, con lo que fue posible mejorar el contenido y la calidad de la tesis.

A Néstor Chávez, Guillermo Zoé y Raúl Castellanos; por sus ocurrencias, sincera amistad, nobleza, y por ser amigos incluso de mi hija Brittany, quien disfruta platicar y jugar con ustedes. A los compañeros de generación de Raúl y Memo, por ser agradables personas y por su amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgarme apoyo económico durante mi formación doctoral.

DEDICATORIAS:

Muchos esfuerzos dediqué durante el desarrollo de este trabajo. Buenos y malos momentos tuvieron que pasar: enojos, desvelos, malpasadas, festejos y alegrías; pero hoy concluye una etapa más de vida. No parece que ustedes hayan intervenido en este proceso, pero siempre a mi lado están. Son y serán por siempre mi fuente de inspiración, la energía y el motor que impulsa mi vida a diario. Gracias familia, por su amor, apoyo y comprensión. No tengo duda en dedicar este trabajo a ustedes: hija y esposa, Brittany Madaí Martínez Gutierrez y Paola Maday Gutierrez Maltos; hermanos, Alan Rodrigo Martínez González y Yohana Martínez González; padre y madre, Fausto Martínez Olivera y Leticia González García; sobrinos y abuelos.

7 años de amistad, tesis de licenciatura, maestría y doctorado; nuestro trabajo en conjunto. Artículos publicados, congresos y premios conseguidos; se derivan de un equipo sólido y con ganas de trascender. Parece fácil, pero no lo fue. A pesar de las adversidades él siempre estuvo pendiente de mi formación, impulsando para que yo siguiera adelante. Por su puesto, suele regañar, criticar tu trabajo y exigir resultados, pero sabe que responderás o en su defecto, él te ayudará. Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez, le dedico esta tesis en agradecimiento al apoyo que me brindó durante el periodo en que fui su alumno. Ella también refleja sus esfuerzos y por supuesto, los logros obtenidos de su contenido también son parte de usted. Gracias.

Publicaciones:

- E. Martínez-González, G. Armendáriz-Vidales, J. R. Ascenso, P. M. Marcos, C. Frontana. Site-Specific Description of the Enhanced Recognition Between Electrogenerated Nitrobenzene Anions and Dihomooxalix[4]arene Bidentate Ureas. *Journal of Organic Chemistry*. 2015, 80, 4581-4589.
- T. Maldonado, E. Martínez-González. Intramolecular Hydrogen Bonding/Selfprotonation Processes Modulated by the substituent Effect in Hydroxyl-substituted Naphthoquinones. *Electroanalysis*. 2016, 28, 2827-2833.
- E. Martínez-González, F. J. González, J. R. Ascenso, P. M. Marcos, C. Frontana. Competition between Hydrogen Bonding and Proton Transfer during Specific Anion Recognition by Dihomooxalix[4]arene Bidentate Ureas. *Journal of Organic Chemistry*. 2016, 81, 6329-6335.
- E. Martínez-González, C. Frontana. Reactivity of Electrogenerated Biradical Dianions during Electron Transfer Controlled Hydrogen Bonding: Non-Innocent Behavior of Electron Withdrawing substituents. En proceso

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
GLOSARIO	1
INTRODUCCIÓN	3
I. MARCO TEÓRICO	6
I.1. Intermediarios de reacción en procesos PCET	6
I.2. Coordinada de reacción de procesos PCET	8
I.3. Nitrocompuestos y ureas como modelo de estudio de procesos PCET	11
I.4. La electroquímica como herramienta de estudio de procesos PCET	13
I.5. Descriptores moleculares de las capacidades receptora y donadora de protón	19
HIPÓTESIS	22
OBJETIVOS	22
II. INFORMACIÓN EXPERIMENTAL	24
II.1. Reactivos	24
II.2. Instrumentación	25
II.3. Cálculos teóricos	25
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
CAPÍTULO III.1. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO Y TEÓRICO DE PROCESOS ETCHB ENTRE NITROCOMPUESTOS RADICAL ANIÓN Y DERIVADOS DE UREA	26
III.1.1. Respuesta electroquímica y obtención de datos experimentales de K_b	27
III.1.2. Descripción global y local de las capacidades receptora y donadora de protón	31
III.1.6. conclusiones	37

III.1.7. referencias	38
CAPÍTULO III.2. PROCESOS PCET EN ESPECIES DIANIÓN INTERACTUANDO CON UREAS: DESDE LA FORMACIÓN DE ADUCTOS HACIA LA TRANSFERENCIA DE PROTÓN	44
III.2.1. Influencia de los grupos electroattractores en estructuras <i>p</i> -nitrobenceno involucradas en procesos ETCHB	45
<i>III.2.1.1. Especies dianión electrogeneradas y su interacción con 1,3-dietilurea</i>	46
<i>III.2.1.2. Descripción global y local de la reactividad de estructuras <i>p</i>-nitrobenceno reducidas</i>	50
III.2.2. Evolución de puentes de hidrógeno en procesos de transferencia de protón. Dinitrocompuestos reducidos como especies receptoras de protón	54
<i>III.2.2.1. Reacciones de transferencia de protón en procesos ETCHB</i>	55
<i>III.2.2.2. Análisis cinético de la evolución de puentes de hidrógeno en procesos de transferencia de protón</i>	58
III.2.3. Procesos PCET en especies bi-radical dianión	65
III.2.4. conclusiones	72
III.2.5. referencias	74
CONCLUSIONES GENERALES	77
ANEXOS	79

GLOSARIO

Símbolo	Descripción
K_b	Constante de equilibrio de asociación
k_f	Contante de velocidad de transferencia de protón, $M^{-1}s^{-1}$
CH_3CN	Acetonitrilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
CH_2Cl_2	Cloruro de metileno
Q	Quinona
DH	Especie donadora de protón, con uno (DH) y dos sitios de enlace ($(HD)_2 - R_2$)
O	Molécula receptora de enlace por puente de hidrógeno en su forma neutra
R	Molécula receptora de puente de hidrógeno en su forma reducida a su correspondiente radical anión, $R^{\bullet-}$, o dianión, R^{2-}
$[O]_s$	Concentración de especies neutras en la superficie de electrodo, mol cm^{-3}
$[R]_s$	Concentración de especies reducidas en la superficie de electrodo, mol cm^{-3}
$Q^{\bullet-}$	Quinona como radical anión
Q^{2-}	Quinona como radical dianión
$NO_2^{\bullet-}$	Grupo nitro como radical anión
NO_2^{2-}	Grupo nitro como dianión
$Q^{2-} \cdots HD$	Complejo formado entre una quinona como dianión y el donador de protón
$DH \cdots O$	Complejo formado entre la molécula receptora en su forma neutra y el donador de protón
$DH \cdots R$	Complejo formado entre la molécula receptora en su forma reducida y el donador de protón
ETCHB	Proceso de formación de puentes de hidrógeno controlados por transferencia electrónica, por sus siglas en ingles
PCET	Procesos acoplados de transferencia de protón y electrón, por sus siglas en inglés
ξ_p	Potencial de pico adimensional
$\frac{1}{\pi^2}\chi(\sigma t)$,	Función corriente para las respuestas voltamperométricas
$f^-[\rho_{N_0}; \mathbf{r}]$	Función de Fukui, $f = \frac{\partial \rho(r)}{\partial N}$
N	Numero de electrones
n-Bu ₄ NPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
$v(r)$	Potencial externo constante
σ_x	Constante de Hammett para un sustituyente x
$\omega^-(\mathbf{r})$	Poder electrodonador relacionado a la función de Fukui
$\omega^+(\mathbf{r})$	Poder electroaceptor relacionado a la función de Fukui

•••	Enlace vía puente de hidrógeno	
Λ_0	Parametro adimensional de la transferencia electrónica	
λ_c	Parámetro adimensional que describe la cinética de una reacción química acoplada	
α	Coeficiente de transferencia electroquímico	
p	Probabilidad con la que se transfieren el electrón y el protón	
Símbolo	Descripción	Unidades
AE	Afinidad electrónica	eV
I	Potencial de ionización	eV
a_0	Radio medio de una especie reducida	Å
D_0	Coeficiente de difusión	cm ² s ⁻¹
I	Potencial de ionización	ev
T	Temperatura	K
v	Velocidad de barrido de potencial	Vs ⁻¹
ω^-	Poder electrodonador	eV
ω^+	Poder electroaceptor	eV
λ_i	Componente interno de la energía de reorganización	eV
λ_{TE}	Energía de reorganización debido al proceso de TP	eV
λ_{TE}	Energía de reorganización debido al proceso de TE	eV
λ_t	Energía total de reorganización	eV
M	Masa molar de determinano reactivo	g mol ⁻¹
k^0	Constante de transferencia electrónica para el proceso de reducción de la especie: O, $k_s^{O/R}$; o del complejo $DH \dots O$, $k_s^{DH \dots O/DH \dots R}$	cm s ⁻¹
$E_{1/2}$	Potencial de media onda voltamperométrico	V
E_{pc}	Potencial de pico de reducción	V
E_{pa}	Potencial de pico de oxidación	V
E^0	Potencial estándar de un electrodo o de un par redox	
ΔG_f^\ddagger	Energía libre de activación asociada a la formación de un estado de transición	KJ, KJ mol ⁻¹
ΔG_0^\ddagger	Barrera intrínseca de la reacción	KJ, KJ mol ⁻¹
μ	Potencial químico	
Z	Factor pre-exponencial	cm s ⁻¹
X	Coeficiente de transmisión	
η	Dureza química	
Constante	Descripción	unidades
F	Constante de Faraday: (9.64853 x 10 ⁴)	C mol ⁻¹
k_B	Constante de Boltzman = 1.380658 x 10 ⁻²³	J K ⁻¹
R	Constante de los Gases (8.31447)	J mol ⁻¹ K ⁻¹

INTRODUCCIÓN

El estudio de procesos de formación de puentes de hidrógeno controlados por transferencia electrónica (ETCHB, por sus siglas en inglés) es un tema de interés debido a sus importantes aplicaciones en el diseño de estructuras supramoleculares, con aplicaciones específicas, incluyendo sensores químicos e interruptores moleculares [1-5]. Estos sistemas constan de una especie electroactiva o receptora de moléculas donadoras de protón (DH), que experimenta cambios en sus potenciales de reducción hacia valores menos negativos, a medida que incrementa la concentración de especies DH en la disolución; esto es debido al proceso de formación de puentes de hidrógeno intermoleculares; la fuerza de esta interacción determina su aplicación y selectividad. En una tesis previa [2], se analizaron efectos de sustituyente en nitrocompuestos reducidos sobre sus capacidades receptoras de 1,3-dietilurea (como especies DH), obteniendo una relación directa entre valores experimentales de constantes de asociación (K_b) y un índice de la reactividad (poder electrodonador) calculado para cada especie reducida. Sin embargo, se requiere parametrizar efectos de sustituyente también en estructuras DH, a fin de complementar el entendimiento de los efectos estructura-reactividad en procesos ETCHB; lo que sería útil en el diseño de estructuras supramoleculares con aplicaciones cada vez más específicas.

El puente de hidrógeno es considerado incluso un intermediario de reacción en procesos acoplados de transferencia de protón y electrón (PCET, por sus siglas en inglés) [1, 6-11], pero sus contribuciones energéticas suelen despreciarse del análisis global y debido a que posee un tiempo de vida media demasiado corto [6, 7]. Sin embargo, y a pesar de su corta vida, los puentes de hidrógeno afectan de manera considerable la energética de procesos PCET [6, 8-11]; por lo que no deben pasar desapercibidos. Estos procesos controlan el mecanismo de conversión de energía en moléculas empleadas como catalizadores en dispositivos electrónicos (p. ej., celdas solares) [12-14]. Por ello, existe un creciente interés en estudiar sistemas moleculares sometidos a procesos PCET, con objeto de establecer las bases fundamentales que permitan diseñar sistemas de conversión de energía mucho más eficientes [12-17].

En su mayoría, las transferencias de protón son rápidas, en el régimen de los picosegundos. Sin embargo, en casos limitados, dichas reacciones son lo suficientemente lentas que compiten con otros procesos dentro de la misma escala de tiempo [7]; estos fenómenos fueron detectados en procesos ETCHB [1, 2, 8], en donde además de observar desplazamientos de potencial en función de [DH], también se observaron cambios en la reversibilidad de los procesos; por lo que esta estrategia experimental permitiría analizar competencias entre reacciones asociativas y reacciones de transferencia de protón. En particular, el estudio de procesos ETCHB entre nitrocompuestos y ureas resulta relevante [1-5, 18]: los grupos nitro en su estado neutro forman enlaces débiles o nulos con ureas. La reducción del grupo nitro a su correspondiente radical anión incrementa de manera considerable la carga negativa sobre sus oxígenos. Los oxígenos en estas condiciones enlazan vía puentes de hidrógeno a cada fragmento NH de la urea, y la transferencia de protón ocurre cuando el nitrocompuesto recibe un segundo electrón, pero solo en casos donde la urea contiene grupos electroattractores ($\sigma_x > 0$) en su estructura.

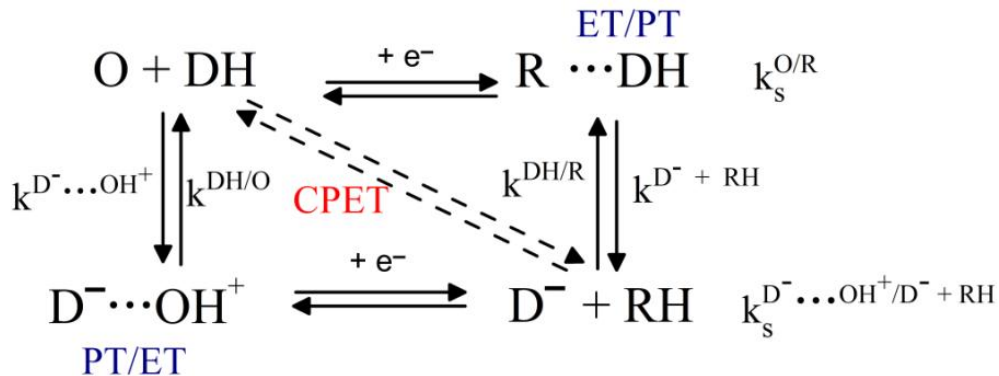
En base a las discusiones previas, se propuso extender el análisis de procesos ETCHB entre especies radical anión y dianión electrogeneradas a partir de nitro y dinitrocompuestos con diferentes ureas, incluyendo derivados de urea bidentada dihomooxalix[4]areno (estos sistemas permiten incorporar más de un sitio de enlace urea en su estructura [19, 20], lo que favorece el reconocimiento molecular), con objeto de evaluar efectos de sustituyente sobre el mecanismo de su interacción y sobre sus capacidades receptora y donadora de protón, respectivamente. Dichos efectos de sustituyente fueron examinados dentro del concepto de la electrofilicidad [21-23], empleando cálculos de estructura electrónica, obteniendo y correlacionando propiedades calculadas para las especies receptora y donadora de protón, con valores experimentales de K_b . La evolución de puentes de hidrógeno hacia procesos de transferencia de protón fue detectada de manera experimental (en especies dianión interactuando con ureas); por lo que se realizó un análisis termodinámico y cinético empleando simulaciones voltamperométricas, a partir de las respuestas electroquímicas obtenidas. Como resultado de este análisis se construyó un diagrama cinético de zonas, que explica las condiciones termodinámicas y cinéticas en las que estos procesos pueden ocurrir. Este diagrama cinético funcionó incluso para estimar los

valores experimentales de K_b y k_f , para la reacción asociativa y para el proceso de transferencia de protón, respectivamente. Los resultados obtenidos se discuten en función de las estructuras químicas de las especies reactivas.

I. MARCO TEÓRICO

I.1. Intermediarios de reacción en procesos PCET.

La formación de puentes de hidrógeno es un proceso que ocurre de manera esencial en innumerable cantidad de fenómenos naturales de reconocimiento molecular. El estudio y control de esta interacción permite diseñar dispositivos electrónicos, con aplicaciones específicas [1-5]. El puente de hidrógeno es considerado incluso un intermediario de reacción de procesos PCET, pero poco se conoce acerca de sus efectos en el mecanismo global [1, 6-11]. Dichos procesos PCET son elementos indispensables de celdas fotoelectroquímicas que catalizan la descomposición del agua, la reducción del CO₂, y la generación de H₂ [24]. Por lo tanto, descifrar los principios fundamentales que gobiernan la evolución de estos mecanismos también es crucial en el diseño de fuentes de energía renovable [12-15, 24]. Por simplicidad, los procesos PCET se explican en función de 4 estados diabáticos (Esq. 1); su mecanismo de reacción depende de las energías relativas de cada estado diabático [13, 14]. En el Esq. 1, el receptor en su estado neutro O recibe electrones para formar especies reducidas R.



Esquema 1. Posibles estados diabáticos formados durante un proceso de transferencia de electrón (TE, reacciones horizontales) acoplado a un proceso de transferencia de protón (TP, reacciones verticales) [25].

Las reacciones pueden ocurrir de manera secuencial o concertada (CPET, como se designa en inglés o Concerted Proton Electron Transfer), dependiendo de si el electrón y el protón se transfieren en una etapa cinética, CPET, o en dos etapas cinéticas con el electrón precediendo al protón, TE/TP, o viceversa, TP/TE [11, 26, 27]. En la vía concertada, no se forman intermediarios de reacción de alta energía (R...HD, D⁻...)

OH⁺); lo que le confiere al sistema un elevado poder catalítico. Sin embargo, pocas veces existen las condiciones en que se favorece este mecanismo [13, 14, 25, 28].

Los procesos secuenciales están determinados por la etapa más lenta, que puede ser la transferencia de electrón (caracterizada por el valor de las constantes de velocidad intrínsecas $k_s^{O/R}$, o $k_s^{DH\cdots O/DH\cdots R}$), o la transferencia de protón ($k_{TP}: k^{D^- \cdots OH^+}$; o $k^{D^- \cdots RH}$) [38]. Estos mecanismos han sido ampliamente estudiados [12-17, 25, 28], reportando metodologías para discernir entre vías secuenciales y concertadas, así como para calcular constantes de velocidad. Aunque el puente de hidrógeno forma parte de la trayectoria de reacción de procesos PCET, sus contribuciones energéticas suelen despreciarse [6, 7], pero esta interacción desempeña un papel fundamental en mecanismos naturales de conversión de energía; por lo que no debe pasar desapercibida:

En catálisis enzimática de reacciones ácido-base, la enzima estabiliza (vía puentes de hidrógeno) el estado de transición del mecanismo y en efecto, se incrementa la velocidad del proceso CPET ocurrido [29, 30]. Asimismo, en el sistema fotosintético (II) de plantas, algas y algunas bacterias, el cofactor quinona Q_B de la plastoquinona (Fig. 1), se reduce y protona de manera secuencial formando Q_BH₂, sugiriéndose como primera etapa la evolución de Q_B^{•-} (Q_B + e⁻ → Q_B^{•-}), seguido de su protonación por la especie D₁-His252 (para formar Q_BH[•]), a través del fragmento D₁-Ser264, al cual enlazan vía puentes de hidrógeno Q_B y D₁-His252 [31, 32]. Por otro lado, D₁-His215, forma un puente de hidrógeno con el otro oxígeno de Q_B, y permanece enlazado aún con la especie Q_BH[•], pero transfiere su protón cuando Q_BH[•] recibe el segundo electrón, Q_BH[•] + e⁻ → Q_BH⁻ + H → Q_BH₂.

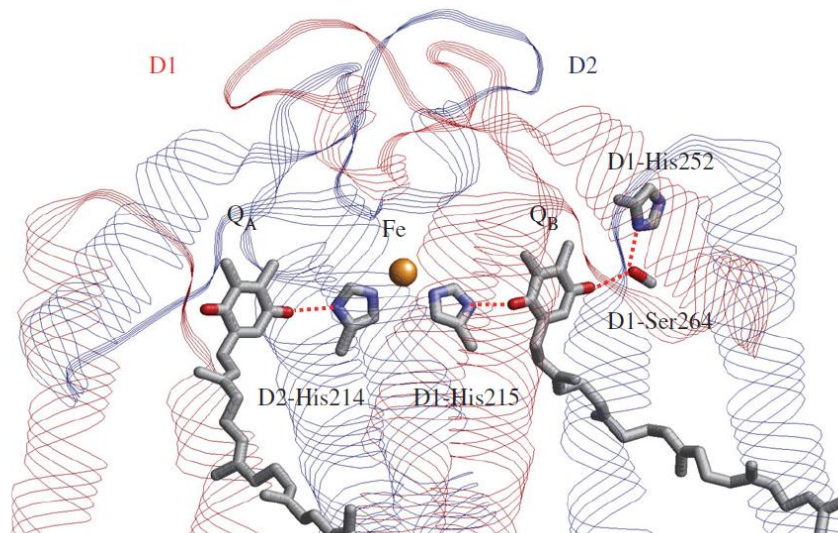


Figura 1. Disposición química del sitio reactivo de la plastoquinona (perteneciente al sistema fotosintético tipo II) en su estado fundamental, compuesta de dos cofactores tipo quinona, Q_A y Q_B , interactuando cada uno con sus correspondientes especies de histidina (His) y serina (Ser). Las líneas punteadas refieren la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares [32].

Lo anterior exhibe la importancia de estudiar sistemas moleculares sometidos a procesos PCET, experimentando los efectos que genera la formación de aductos (enlazados vía puentes de hidrógeno) en su trayectoria de reacción, con miras a entender el funcionamiento de diversos procesos naturales y artificiales de conversión de energía, pero sobre todo con objeto de explicar las condiciones experimentales que ocasionan que un proceso asociativo evolucione hacia un proceso de transferencia de protón, en respuesta a una reacción de transferencia de electrón. Sin embargo, pocos sistemas experimentando estos fenómenos han sido reportados [6, 8-10], lo que limita su análisis.

I.2. Coordenada de reacción de procesos PCET.

Desde una perspectiva teórica, los procesos PCET se explican en función de curvas parabólicas de energía libre (Fig. 1), asociadas con el movimiento vibrónico de las especies diabáticas (protón-electrón, del Esq. 1) en los reactivos (I) y productos (II), a lo largo de 2 coordenadas colectivas de la reorganización del disolvente (debido a los procesos de TE y TP, respectivamente). Dichas curvas se acoplan formando una barrera de energía que separa a los reactivos de los productos (con altura ΔV^\ddagger), y un punto de cruce que refiere transiciones no adiabáticas entre reactivos y productos, a

través del cual se transfieren el protón y el electrón [13, 14]. El acoplamiento entre las curvas depende del grado de interacción entre los estados electrónicos y vibracionales de las especies diabáticas en los reactivos y productos. Este grado de interacción tiene un valor numérico y se le conoce como acoplamiento vibrónico (C), el cual representa un producto entre el acoplamiento electrónico H_{ET} y el factor de traslape entre las funciones de onda vibracionales $S_{I,II}$, generadas en los reactivos y productos.

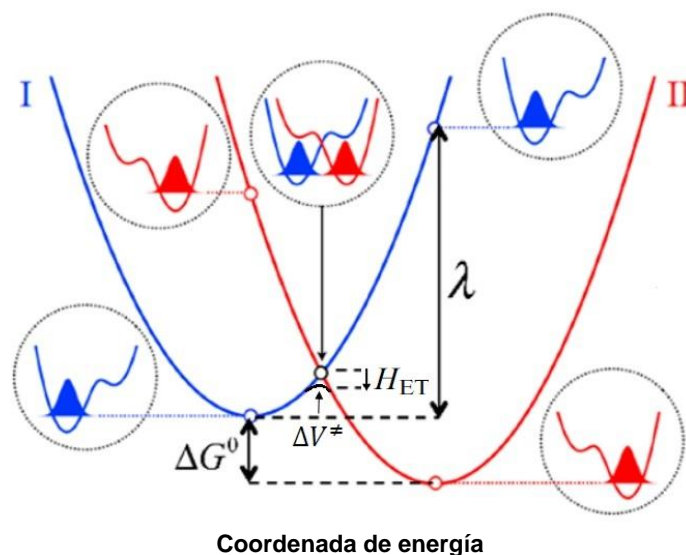


Fig. 2. Superficie de energía libre para el estado vibrónico fundamental de los reactivos (I) y productos (II) en procesos PCET, a lo largo de una coordenada colectiva de la reorganización del disolvente [14].



En su mayoría, los protones y electrones transferidos no responden de inmediato a las fluctuaciones del disolvente [15]. En efecto, se generan coordenadas de reacción asimétricas (Fig. 2 y 3A), con valores de C pequeños, en comparación con la energía térmica asociada a las fluctuaciones del disolvente, $k_B T$. Estos procesos se conocen como no adiabáticos y sus expresiones de velocidad, dependientes de C y ΔV^\ddagger , se derivan usando la regla de oro de Fermi [13-15], o pueden obtenerse empleando aproximaciones de Born-Oppenheimer [12, 16, 17, 25]. En contraste, y dado que las especies transferidas en procesos adiabáticos responden de inmediato a las fluctuaciones del disolvente, $C \gg k_B T$, ΔV^\ddagger tiende a cero, las reacciones ocurren en el estado fundamental, y el sistema exhibe coordenadas de reacción de un solo mínimo (Fig. 3C); sus expresiones de velocidad se derivan de la teoría del estado de transición [15].

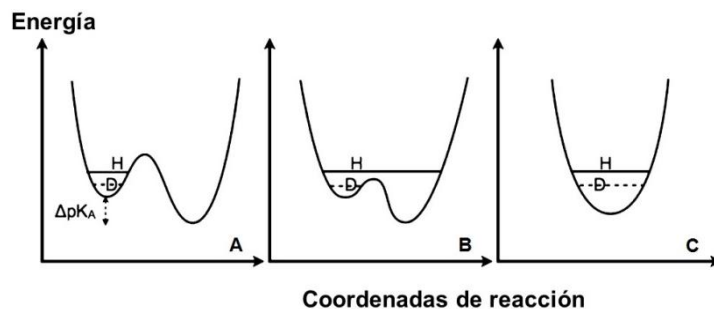


Figura 3. Efectos del puente de hidrógeno en la trayectoria de reacción de procesos PCET: (A) formación de enlaces débiles, $L_{D,R} < 2.5 \text{ \AA}$; (B) de magnitud intermedia, $2.5 \text{ \AA} < L_{D,R} < 2.6 \text{ \AA}$; (C) y fuertes, $L_{D,R} > 2.6 \text{ \AA}$. Se muestran los niveles vibracionales de H y D en cada caso [33].

De la discusión previa, es claro que ambos parámetros, C y ΔV^\ddagger , determinan las transiciones adiabáticas y no adiabáticas en procesos PCET: cuando C es pequeño, $\Delta V^\ddagger \gg 0$, y la transferencia de protón ocurre con baja probabilidad; a medida que C incrementa, ΔV^\ddagger tiende a 0, y la reacción asociativa comienza a surgir (Fig. 3B) [13, 14]. Esto pone de manifiesto que el puente de hidrógeno afecta de manera considerable la termodinámica y cinética de procesos PCET, ya que su fuerza determina el acoplamiento vibrónico entre las coordenadas de energía del sistema (Fig. 3). En efecto, se requieren estudios termodinámicos y cinéticos para descifrar los efectos del puente de hidrógeno en procesos PCET.

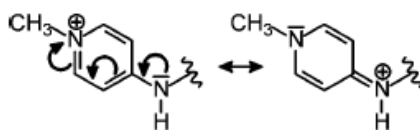
La transición entre puentes de hidrógeno y procesos de transferencia de protón (ocurridos en el estado fundamental) ha sido analizada mediante cálculos de química cuántica [34, 35], considerando la formación de aductos como precursores y sucesores (Ec. 1), o en el estado de transición (Ec. 2) [36], obteniendo relaciones lineales entre propiedades calculadas, para la reacción asociativa (valores de K_b , energías de enlace, etc.) y para el proceso de transferencia de protón (barreras de energía E^\ddagger y valores de k_f) [37-41].



Mader y Mayer [11], estudiaron de manera teórica y experimental, transferencias de protón y electrón entre un derivado de TEMPOH y el compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{2+}$, concluyendo que los precursores y sucesores del sistema, enlazados vía puentes de hidrógeno, determinan la energética del proceso CPET. Sin embargo, un análisis sistemático de dichos efectos requiere, se conozcan los valores de K_b y k_f del sistema. Con respecto a esto, se estudiaron empleando técnicas espectroscópicas, procesos PCET ocurridos en el estado excitado de complejos Re y Ru a base de polipiridínicos, usando fenoles mono-sustituidos como especies DH [42-45]. Los resultados experimentales exhiben la formación de puentes de hidrógeno como intermediarios; por lo que se obtuvieron y correlacionaron valores de K_b y de k_f . Estos parámetros fueron evaluados de manera independiente, estimando k_f a partir de experimentos de desactivación de la fluorescencia del complejo (en función de DH), pero en el análisis desprecian los efectos de la reacción asociativa. En consecuencia, los valores de constantes de velocidad reportados reflejan un producto entre K_b y k_f , en lugar de k_f por sí solo.

I.3. Nitrocompuestos y ureas como modelo de estudio de procesos PCET

La evolución de puentes de hidrógeno hacia procesos de transferencia de protón ha sido detectada de manera experimental, usando derivados de urea como especies DH [46-50]. Los fragmentos NH forman enlaces direccionales con especies anión, pero si ellos son suficientemente básicos y la urea contiene grupos electroattractores ($\sigma > 0$) en su estructura, el protón se transfiere hacia la especie receptora, ya que estos grupos polarizan de manera efectiva al fragmento NH de la urea (Esq. 2) y en efecto, se incrementa su capacidad donadora de protón [46, 51].

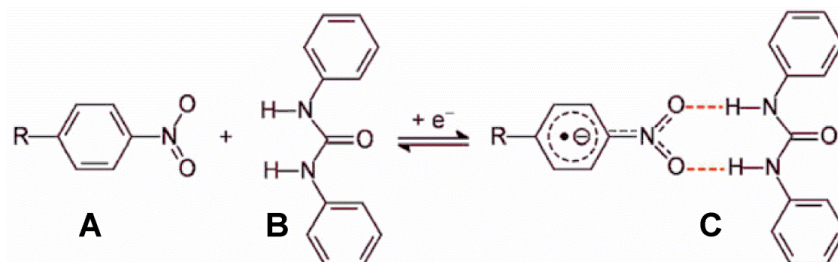


Esquema 2. Polarización efectiva del fragmento NH de una urea [46].

Por ejemplo, en un estudio comparativo, usando *N*-alquil- y *N*-aril-(tio)ureas como especies receptoras de diferentes aniones, las tioureas resultaron ser especies más

ácidas que la urea respectiva y por lo tanto, exhibieron las constantes de asociación más altas [46]. El sistema experimentó procesos de transferencia de protón cuando las tioureas interactuaron con el anión F^- , y la transferencia de protón fue favorable en casos donde la tiourea contuvo grupos electroattractores en su estructura (p. ej., NO_2) [46, 47]. En otro trabajo, se introdujeron fragmentos naftalenimida en compuestos de urea; los sistemas resultantes protonaron especies anión de menor carácter básico, como $H_2PO_4^-$ y CH_3COO^- [50]. Dichos derivados de urea, en presencia de especies anión fluoruro o anión hidróxido, presentaron incluso procesos secuenciales de la transferencia de 2 protones. Bergamaschi y col. [49], reportaron la desprotonación de ureas conteniendo residuos *N*-metilpiridinio (con carga positiva) en su estructura. Sin embargo, en este caso la transferencia de protón ocurrió en el grupo metileno que liga al fragmento piridinio con el esqueleto de la especie DH, mientras que los fragmentos urea de la especie DH formaron puentes de hidrógeno con el anión correspondiente (fluoruro o acetato), estableciendo una competencia entre ambos procesos. La capacidad donadora de protón puede incrementarse incluso utilizando moléculas DH elaboradas a base de estructuras de calix[*n*]areno [19, 20, 51]; estas estructuras permiten incorporar más de un sitio de enlace urea en su sistema, lo que favorece su selectividad. Este hecho fue demostrado por Jim y col. [51], al comparar valores de constantes de asociación entre diferentes aniones con calix[4]aren ureas, ureas simples, y derivados de tiourea. Los autores también observaron procesos de transferencia de protón en los sistemas calix[4]areno urea interactuando con F^- , $H_2PO_4^-$, y CH_3COO^- .

Por otro lado, los nitrocompuestos en su estado neutro forman enlaces débiles o nulos con ureas (Esq. 3A y B) [2, 4]. La reducción del grupo nitro a su correspondiente radical anión incrementa, de manera considerable la carga negativa sobre sus oxígenos. Los oxígenos en estas condiciones enlazan vía puentes de hidrógeno a cada fragmento NH (Esquema 4C) [1-5]. Los valores de K_b obtenidos también son dependientes del grupo sustituido en la estructura química del nitrocompuesto: grupos electrodonadores ($\sigma < 0$) incrementan la magnitud de las interacciones.



Esquema 3. Nitrocompuesto en su estado neutro (A) y como radical anión (C), interactuando vía puentes de hidrógeno con moléculas de urea (B) [2].

La transferencia de protón ocurre cuando el nitrocompuesto recibe un segundo electrón [2, 18]: 1) en moléculas conteniendo dos grupos nitro en su estructura, se requiere especies DH suficientemente ácidas (p. ej., 1,3-difenilurea) para protonar a los dianiones [18], de lo contrario y con el uso de ureas ligeramente ácidas (p. ej., 1,3-dietilurea) [2], el sistema experimenta procesos asociativos, pero sus correspondientes valores de K_b resultan significativamente superiores a los obtenidos con especies radical anión ($K_{b_{\text{dianión}}} \approx 1 \times 10^8$ vs $K_{b_{\text{anión}}} \approx 1 \times 10^5$) [2, 5, 18]; 2) en nitrocompuestos conteniendo solo un grupo funcional, la transferencia de protón ocurre aún en ausencia de urea [5, 52], ya que los dianiones formados reaccionan de manera inmediata con los protones del medio, y solo son estables bajo condiciones rigurosas y controladas.

De la discusión previa, se requiere información adicional acerca de las condiciones experimentales que determinan la transición entre procesos asociativos y procesos de transferencia de protón, con miras a complementar el entendimiento de los fenómenos de reconocimiento molecular ocurridos en sistemas urea. Este estudio complementaría incluso el creciente interés en aclarar los efectos del puente de hidrógeno en procesos PCET [1, 6, 8-11, 31, 32].

I.4. La electroquímica como herramienta de estudio de procesos PCET

Actualmente se emplean técnicas electroquímicas y computacionales para estudiar procesos PCET [15, 17]. Sin embargo, la segunda opción resulta poco efectiva [17], debido a que el estudio teórico de dichos sistemas requiere, se calculen múltiples estados mixtos electrónico/vibracionales de difícil obtención. En contraste, la electroquímica, a través de la voltamperometría cíclica, una técnica experimental no

destructiva, permite caracterizar reacciones de transferencia de electrón y descifrar el mecanismo a través del cual, las reacciones químicas, p. ej., las transferencias de protón, se acoplan al proceso de transferencia de electrón [53a]. Esta estrategia funciona variando el potencial de electrodo (E) en la celda electroquímica, lo que a su vez genera modificaciones en la fuerza impulsora (definida como el valor opuesto a la energía libre estándar del sistema, $-\Delta G^0$) de las reacciones. Con los valores de corriente de pico y potencial de electrodo resultantes, se pueden estimar los parámetros termodinámicos y cinéticos del sistema. En procesos PCET, $-\Delta G^0$ es función del mecanismo de reacción (Esq. 1):

$$\text{TE/TP: } -\Delta G_{TE}^0 = F(E - E_{O/R}^0), \quad -\Delta G_{TP}^0 = RT \ln 10 (pK_{DH} - pK_{RH}), \quad (3)$$

$$\text{TP/TE: } -\Delta G_{TP}^0 = RT \ln 10 (pK_{DH} - pK_{OH^+}), \quad -\Delta G_{TE}^0 = F(E - E_{D^- \dots OH^+/D^- + RH}^0) \quad (4)$$

$$\text{CPET: } -\Delta G_{TE}^0 = F(E - E_{O+DH/D^- + RH}^0) \quad (5)$$

Donde T es la temperatura en Kelvin, F y R las constantes de Faraday ($9.64853 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$) y de los gases ideales ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), respectivamente. En procesos secuenciales (Esq. 1), el tratamiento de los datos experimentales requiere conocer los esquemas de reacción establecidos para comprender mecanismos tipo EC o CE, según sea el caso. Estos esquemas permiten explicar el comportamiento electroquímico de un sistema dado en función de $[DH]$, o en función de la velocidad de barrido v [53-55]. Por ejemplo, considere un proceso de reducción reversible E_r , asociado a la entrada de un número de electrones n a la molécula O , para formar a la especie reducida R (Esq. 1); su potencial de media onda $E_{1/2}$ (6) está determinado por la Ecuación (7) de Nernst [53b-55].

$$E_{1/2} = \left(\frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \right) \quad (6)$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{O}{R} \right] \quad (7)$$

Donde E refiere los valores de potencial de pico catódico (E_{pc}), de pico anódico (E_{pa}), y a condiciones estándar (E^0). La Ecuación (8) de Butler-Volmer describe la Ley de velocidad del sistema y relaciona al componente cinético $k_s = k_{s,f}/k_{s,b}$ (Ec. 9) con la corriente que fluye (i) en el electrodo, en función del potencial impuesto.

$$i = nFA(k_{s,f}[O]_s - k_{s,b}[R]_s)$$

$$= nFAk_s \left\{ [O]_s \exp \left[\frac{-\alpha nF(E - E^0)}{RT} \right] - [R]_s \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF(E - E^0)}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

$$\Lambda_0 = \frac{k_s \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{\alpha/2}}{\left(\frac{D_O v n F}{RT} \right)^{1/2}} = \frac{k_s}{\left(\frac{D v n F}{RT} \right)^{1/2}} \quad (9)$$

Donde A es el área del electrodo (en cm^2), $[O]_s$ y $[R]_s$ las concentraciones de O y R en la superficie del electrodo s , α (en este caso $\alpha = 0.5$) el coeficiente de transferencia electroquímica, D_O y D_R son los coeficientes de difusión de O y R, respectivamente. Usualmente se asume que $D_O = D_R = D$. En procesos reversibles, las especies O y R permanecen al equilibrio en la superficie del electrodo. Dicha condición se cumple cuando el valor de k_s es demasiado grande (p. ej., 1 cm s^{-1}) y/o la velocidad de barrido v es demasiado pequeña; ambas propiedades se relacionan en la Ecuación (9) del parámetro adimensional Λ_0 ; por lo que un valor elevado de Λ_0 (p. ej., 12) refiere un sistema controlado por difusión (de las especies O y R hacia o desde el electrodo).

Si a este proceso se acopla una reacción reversible de transferencia de protón, que responde de inmediato a los cambios en concentración de las especies O y R•••HD (Esq. 1); sus efectos deben explicarse en función de una constante de equilibrio K_b [3-5, 53b]. Considerando este mecanismo ($E_r C_r$), la relación $[DH]/[O] = 100$, y una estequiometría de asociación 1:1, los voltamperogramas simulados exhiben desplazamientos de $E_{1/2}$ hacia valores menos negativos (Fig. 4), de manera consistente

con lo que predice la Ec. 10 [53b, 56, 57]: en valores de $K_b \gg 1$, $E_{1/2}$ se desplaza con una pendiente de 59.1 mV / década de K_b (cuando $n= 1$), sin observarse una pérdida considerable en la reversibilidad de los procesos.

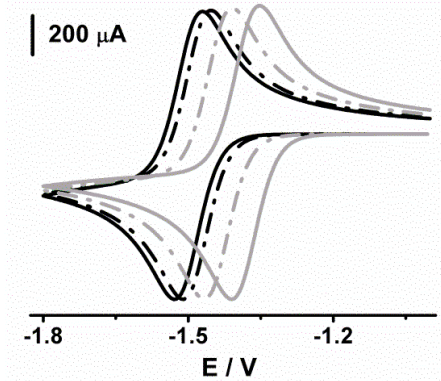


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos para un mecanismo E_rC_r simulado a $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$, $E^0 = -1.5 \text{ V}$, $T = 298.2 \text{ K}$, $A = 1 \text{ cm}^2$, $C_A^* = 1 \text{ mM}$, $\alpha = 0.5$, $[\text{DH}] = 100\text{mM}$, considerando diferentes valores de K_b : -----, $K_b = 10$; -.-.-, $K_b = 100$; —, $K_b = 1000$. La línea —, corresponde a la transferencia de un electrón sin considerar la reacción química acoplada, $k_s = 10^4 \text{ s}^{-1}$ y $k_f = 10^{12}$.

$$E_{1/2}([\text{DH}]) = E^0 + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln(1 + K_b[\text{DH}]) \quad (10)$$

En contraste, si la reacción química acoplada es irreversible, el sistema debe analizarse en función del parámetro adimensional λ_c , ya que este parámetro describe los efectos de k_s y v sobre la forma y posición de los voltamperogramas obtenidos (Fig. 5) [55-57]. En este caso, el proceso depende de una ley de velocidad de primer orden; por lo que λ_c es definido en la Ec. 11, mientras que en sistemas de segundo orden, otras consideraciones deben tomarse en cuenta para su definición.

$$\lambda_c = \frac{k_s RT}{vnF} \quad (11)$$

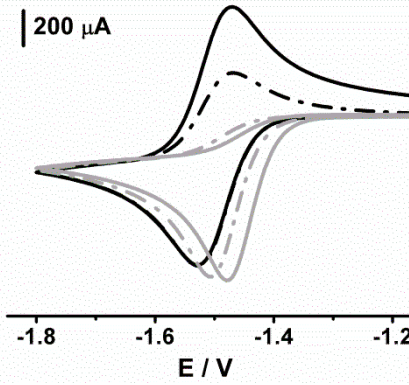


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos para un mecanismo E_rC_i simulado a $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$, $E^0 = -1.5 \text{ V}$, $T = 298.2 \text{ K}$, $A = 1 \text{ cm}^2$, $C_A^* = 1 \text{ mM}$, $[\text{DH}] = 100 \text{ mM}$, $k_s = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $K_b = 5000$, considerando diferentes valores de k_f : -----, $k_f = 25 \text{ s}^{-1}$; - · - · - ·, $k_f = 10^3 \text{ s}^{-1}$; —, $k_f = 10^4 \text{ s}^{-1}$. La línea —, corresponde a la transferencia de un electrón sin considerar la reacción química acoplada, $k_s = 10^4 \text{ s}^{-1}$ y $k_f = 10^{12}$.

Por otro lado, y de acuerdo a las aproximaciones de Born-Oppenheimer [17, 25, 53a], la expresión para calcular la constante de velocidad de un proceso CPET, dependiente de E , coincide con la Ecuación de Marcus-Hush [58, 59] y se puede expresar como [25, 53a]:

$$k(E) = Z \exp \left[-\frac{\lambda_t}{4RT} \left(1 - F \frac{E - E^0}{\lambda_t} \right)^2 - \frac{\Delta ZPE}{RT} \right] \quad (12)$$

Donde λ_t es la energía de reorganización total del sistema, que involucra al componente interno λ_i (debido a cambios en las coordenadas internas) y a la energía de reorganización del disolvente, generada por las transferencias de electrón (λ_{TE}) y protón (λ_{TP}): $\lambda_t = \lambda_i + \lambda_{TE} + \lambda_{TP}$. $\Delta ZPE = ZPE^\ddagger - ZPE_R$, es la diferencia de energía entre el protón transferido en el punto cero como reactivo y cuando se encuentra en el estado de transición. El factor pre-exponencial Z refiere el valor de la teoría de las colisiones $Z_{el} = \sqrt{RT/2\pi M}$ (donde M es la masa molar del reactivo), multiplicado por el coeficiente de transmisión χ . El valor de este último parámetro depende del acoplamiento vibrónico C (Fig. 2) y de la probabilidad p con la que el protón y el electrón se transfieren. Por ello, χ mide el grado de adiabaticidad del sistema.

En su mayoría, las transferencias de protón son rápidas, en el régimen de los picosegundos. Sin embargo, en casos limitados, estas reacciones son lo suficientemente lentas que compiten con otros procesos en la misma escala de tiempo [7]. Estos fenómenos fueron detectados en procesos electroquímicos ETCHB [1-3], en donde la especie electroactiva O experimenta cambios en sus potenciales de reducción (para formar a R) hacia valores menos negativos, a medida que incrementa la concentración [DH] en la disolución (debido a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, $R \bullet \bullet \bullet HD$), sin observarse una pérdida considerable en la reversibilidad de los procesos (p. ej., Fig. 4), como lo predice la Ec. 8, con la que se pueden estimar valores experimentales de K_b . Sin embargo, en un trabajo previo [1, 2], al analizar procesos ETCHB entre 1,3-dietilurea y derivados de 5-nitroimidazol (como Metronidazol y Ornidazol), se observó que a medida que se incrementaba la concentración [DH] en la disolución de Ornidazol o de Metronidazol, el pico catódico (Fig. 6, E_{pc}) se desplazaba hacia valores positivos con magnitudes inferiores a las esperadas (Ec. 8), la señal anódica (E_{pa}) presentó ensanchamiento y la intensidad de su corriente de pico comenzó a decrecer.

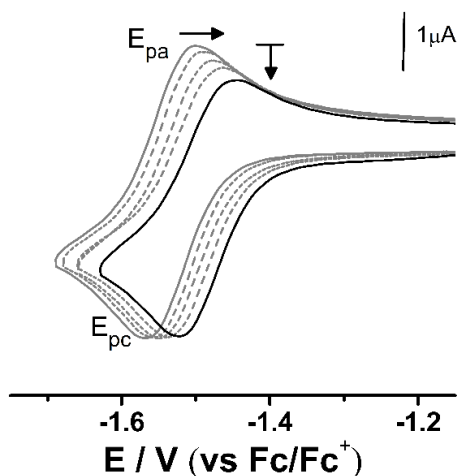


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos para 0.001 mol L^{-1} de Metronidazol disuelto en $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ mol L}^{-1}$ $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, en presencia de concentraciones crecientes de 1,3-dietilurea adicionada (DH): —, $[\text{DH}] = 0 \text{ mol L}^{-1}$; - - -, $[\text{DH}] = 0.13 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2). La flecha indica la dirección en que ocurrieron los desplazamientos [2].

Dichas variaciones de E_{pc} en función de la concentración [DH] fueron analizadas con los parámetros adimensionales Λ_0 (Ec. 9) y $K_b[\text{DH}]$, concluyendo que el comportamiento electroquímico observado fue producto de una cinética de transferencia electrónica lenta ($k_s^{O/R} = 0.07 \text{ cms}^{-1}$). Mediante cálculos de estructura electrónica se estableció que,

$k_s^{O/R}$ disminuye por la formación de un puente de hidrógeno intramolecular en la especie reducida, que también compite con la interacción intermolecular [1, 2].

En otro trabajo [8], se estudió el segundo proceso de reducción irreversible de una serie de quinonas (Q) disueltas en CH_2Cl_2 , observando que a medida que se adiciona e incrementa la concentración de agua (como especies DH) en la disolución, la respuesta voltamperométrica obtenida no solo se desplaza hacia valores positivos de potencial, el sistema también comenzó a recobrar su reversibilidad. Este comportamiento experimental indica la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y las especies dianión Q^{2-} electrogeneradas. Los autores concluyeron que, la interacción $Q^{2-} \cdots HD$ disminuye de manera considerable la velocidad del proceso irreversible entre Q^{2-} y el disolvente, desactivándolo por completo a concentraciones elevadas de agua (relación, $[Q]:[DH]$, 1:100); por lo que esta estrategia experimental permitiría analizar efectos de puente de hidrógeno en procesos PCET. Estos estudios requieren el uso de disolventes apróticos a fin de evitar una competencia entre el donador y el disolvente a formar puentes de hidrógeno, o que la especie cargada (anión, dianión, etc.) termine por protonarse, como sucede al reducir algunos nitrocompuestos en medio aprótico [60].

I.5. Descriptores moleculares de las capacidades receptora y donadora de protón

Con respecto al diseño de estructuras supramoleculares, si se logra un control efectivo de la afinidad con que un receptor reconoce a un sustrato o viceversa, se podrían diseñar dispositivos inteligentes mucho más sensibles, nuevos sensores e interruptores moleculares. Por ello, resulta interesante parametrizar efectos de sustituyente sobre la estabilidad de complejos formados en procesos ETCHB. Estos efectos han sido analizados de manera empírica, correlacionando datos experimentales de K_b con valores de E^0 [5, 61, 62], o con datos de σ_x de Hammett, aún con sus desventajas [62, 63]. En otros trabajos, también correlacionaron valores de K_b , pero con propiedades calculadas de manera teórica: valores de carga sobre el oxígeno de especies receptoras de ureas [46, 48, 61, 63]; energías de enlace para explicar el reconocimiento de oxoaniones [63]; y una combinación de índices químicos (energía de ionización I , afinidad electrónica AE , carga en el átomo de oxígeno, y un índice restante que no está

relacionado con el proceso de asociación) para especies Q^{2-} interactuando con agua [64]. Aunque la carga sobre el átomo de oxígeno podría estar relacionada con el proceso de asociación, no es clara la presencia de I y de AE en la definición presentada por los autores.

Scheiner y col., demostraron que la transferencia de H desde una molécula A hacia una B , a lo largo del complejo $A - H \cdots B$, es acompañada de una transferencia significativa de densidad electrónica en dirección opuesta [65, 66]. Por lo tanto, y de acuerdo al Esq. 1, la especie DH se comporta como un electrófilo (o ácido de Lewis) y la especie R como un nucleófilo (o base de Lewis) [21]. La electrofilicidad o nucleofilicidad de una molécula puede estimarse empleando cálculos teóricos de estructura electrónica, derivándolos del concepto de la electrofilicidad ω [22, 23], definido como:

$$\omega \equiv \mu^2 / 2\eta \quad (14)$$

Donde η es la dureza química y μ el potencial químico. En el marco de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), ω se deriva usando diferencias finitas a partir de los cambios de energía ocurridos en el sistema, al transferirse $N-1$ a N electrones, y desde N hacia $N+1$ [23, 67]. Por ello, ω se relaciona con el potencial de ionización (I) y con la afinidad electrónica (AE) de la siguiente manera [22, 23]:

$$\omega \approx \frac{(I + AE)^2}{8(I - AE)} \quad (15)$$

Esta definición permite analizar la susceptibilidad de una molécula para donar o aceptar carga y por lo tanto, en procesos PCET es útil para investigar el carácter nucleofílico y electrofílico de las especies R y DH , respectivamente. Para este propósito, dos nuevas propiedades pueden calcularse, denominadas poder electrodonador ω^- (mide la capacidad para donar carga) y poder electroaceptor ω^+ (mide la capacidad para aceptar carga) [68, 69].

$$\omega^- \equiv \frac{(\mu^-)^2}{2\eta} \approx \frac{(3I + AE)^2}{16(I - AE)} \quad (16)$$

$$\omega^+ \equiv \frac{(\mu^+)^2}{2\eta} \approx \frac{(I + 3AE)^2}{16(I - AE)} \quad (17)$$

Donde μ^- y μ^+ son los valores de potencial químico obtenidos al evaluar al sistema desde N-1 a N electrones y desde N hacia N+1, respectivamente. Estos descriptores han sido empleados para describir procesos de transferencia electrónica en numerosos compuestos [70-72]. Incluso, se han utilizado en la descripción de procesos ETCHB [64]. Aunque en este último caso, ω^- se utilizó en combinación con otros índices de la reactividad. En un trabajo previo [2, 3], se demostró la viabilidad de uso de ω^- en la descripción reactiva de derivados de nitrobenzono reducidos interactuando con 1,3-dietilurea. Por ello, se pretende complementar este estudio analizando el valor de ω^+ en distintas ureas, lo que permitiría caracterizar intermediarios de reacción en procesos PCET.

Hipótesis

Si se modifica la acidez/basicidad de nitrocompuestos reducidos y ureas (cambiando sus estructuras químicas) interactuando, se puede cuantificar efectos de formación de puentes de hidrógeno intermoleculares en procesos acoplados de transferencia de protón y electrón, a través de sus constantes de asociación, frente a la velocidad de transferencia de protón hacia el sitio básico o desde el sitio ácido correspondiente.

Objetivo general

Establecer las condiciones termodinámicas y cinéticas que determinan la transición desde la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares hacia la transferencia de protón, en procesos acoplados de transferencia de protón y electrón, mediante métodos electroquímicos y evaluar la influencia de las propiedades moleculares mediante cálculos de estructura electrónica, empleando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT).

Objetivos particulares

- 1) Estudiar procesos de formación de puentes de hidrógeno controlados por transferencia electrónica entre especies radical anión y dianión electrogeneradas a partir de nitrocompuestos y derivados de urea en medio aprótico, incluyendo ureas bidentadas dihomooxacalix[4]areno.
- 2) Obtener potenciales de reducción/oxidación estándar y determinar constantes de asociación para los complejos formados entre las especies reducidas con las ureas.
- 3) Correlacionar los parámetros experimentales obtenidos con respuestas de la densidad electrónica basadas en descriptores derivados de la DFT (AE , ω^- , ω^+ , $f(r)$, etc.).
- 4) Simular y analizar respuestas voltamperométricas para establecer las condiciones termodinámicas y cinéticas que determinan la evolución de puentes de hidrógeno en procesos de transferencia de protón.

- 5) Estimar valores experimentales de constantes de asociación y de transferencia de protón para los sistemas que involucren la evolución de puentes de hidrógeno en procesos de transferencia de protón; discutir los resultados obtenidos en función de las estructuras químicas de las especies reactivas.

II. INFORMACIÓN EXPERIMENTAL

II.1. Reactivos

Se prepararon disoluciones trabajo $0.0004 \text{ mol L}^{-1}$ y 0.001 mol L^{-1} de nitrobenzeno (**1**, ACROS Organics 99%), 4-nitrobenzonitrilo (**2**, ACROS Organics 97%), 4-metilnitrobenzeno (**3**, Merck), 1,3-dinitrobenzeno (**4**, Aldrich), 3,5-dinitroanilina (**5**, Aldrich), 3,5-dinitrobenzotrifluoruro (**6**, Aldrich), 4-nitrobenzaldehído (**11**, ACROS Organics 99%), 4-nitroacetofenona (**12**, ACROS Organics 97%), 1,2-dinitrobenzeno, (**13**, Aldrich), y de 1,4-dinitrobenzeno (**14**, Aldrich), disueltos cada uno de los compuestos **1-6**, **13** y **14**, en acetonitrilo (ACROS Organics libre de agua y sobre tamiz molecular), y cada uno de los compuestos **2**, **11** y **12**, en DMSO (ACROS Organics libre de agua y sobre tamiz molecular) / 0.1 mol L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Fluka, secado a 105°C). Para cada compuesto se realizó la caracterización voltamperométrica de su primer proceso de reducción; empleando para ello una fracción de disolución trabajo y con el resto se prepararon stocks de cada uno de los derivados de urea estudiados: 1,3-dimetilurea (**7**, Aldrich); 1,3-dietilurea (**8**, Aldrich); ureas bidentadas dihomooxalix[4]areno conteniendo grupos *t*-Bu y Ph en su estructura, **9** y **10**, respectivamente (sintetizadas de acuerdo al procedimiento reportado en la referencia [19, 20]), y 1,3-difenilurea (**15**, Aldrich). Inmediatamente caracterizado el compuesto, a la disolución y en el mismo experimento, se le hicieron adiciones del stock para formar disoluciones con distintas concentraciones de urea (desde 0 a 0.13 mol L^{-1}) y se obtuvo el voltamperograma correspondiente a cada dilución, a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} . Para las moléculas **2**, **1**, **11-14**, también se obtuvo información voltamperométrica en presencia y ausencia de urea, a partir de su segundo proceso de reducción. Antes de obtener voltamperogramas, se burbujeó la disolución (durante 20 min al inicio y durante 2 min después de las adiciones) y se mantuvo bajo atmósfera inerte con nitrógeno de alta pureza (Praxair grado 5.0). Las simulaciones voltamperométricas se realizaron usando el programa BAS-Digisim, versión 3.0.

II.2. Instrumentación

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica usando un potenciostato PGSTAT AUTOLAB 302N, interconectado a una computadora y compensando la caída Ohmica: determinada con el método de retroalimentación positiva (R_u , entre 450 y 2000 Ohms) [73, 74]. Como electrodo auxiliar se empleó un alambre de platino y como electrodo de trabajo un disco de carbón vítreo (0.0079 cm^2), el cual, antes de obtener a cada voltamperograma se pulió con una suspensión de polvo de diamante y se sometió a ultrasonido, inmerso en acetona o DMSO (dependiendo del experimento) durante 1 min y antes de ser utilizado se enjugó con su respectivo disolvente. Se empleó una referencia no acuosa de Ag/AgCl.

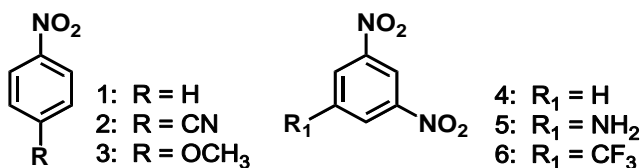
II.3. Cálculos teóricos

Se obtuvieron cálculos teóricos para los compuestos **1-12** en su forma neutra, como radical anión, dianión, y bi-radical dianión, en algunos casos, tanto de optimización de geometrías como de frecuencias, empleando el software Gaussian 09, Revisión B.01, utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad y apoyándose del funcional BHandHLYP, de acuerdo a lo sugerido por el manual [75], con un conjunto de bases 6-311++G(2d,2p). Para optimizar las estructuras, se consideró el efecto del disolvente a través del modelo de Truhlar [76, 77]. Una vez concluida la optimización, se realizó el análisis de frecuencias, con objeto de evitar frecuencias negativas; lo que indica que las estructuras obtenidas son confórmeros de mínima energía.

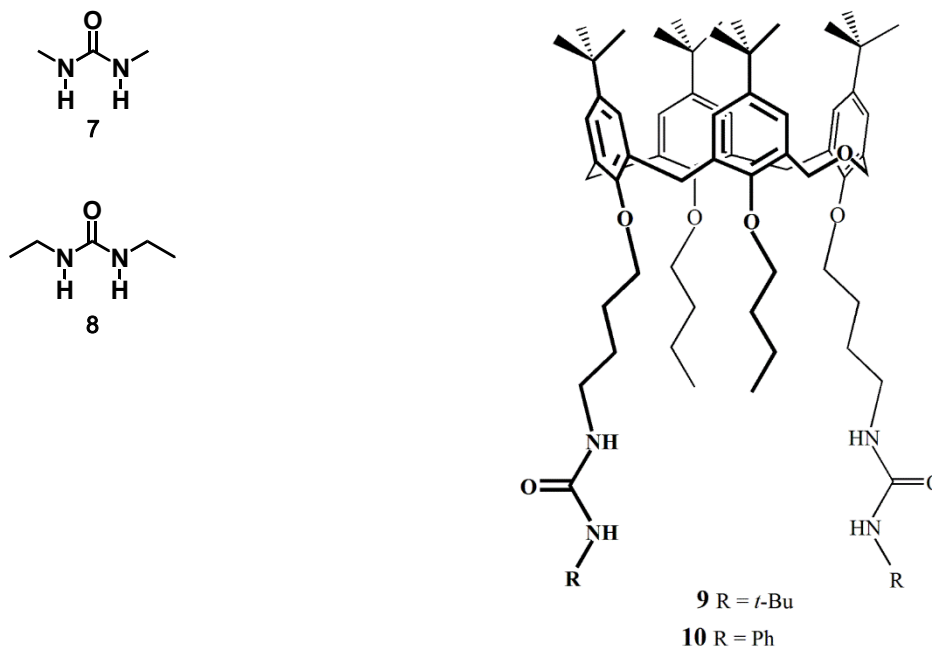
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo III.1. Análisis electroquímico y teórico de procesos ETCHB entre nitrocompuestos radical anión y derivados de urea

En estudios previos, se demostró la viabilidad de uso de ω^- en la descripción reactiva de nitrobenzenos reducidos, actuando como especies receptoras de 1,3-dietilurea (como especie DH), obteniendo una relación directa entre este parámetro y valores experimentales de K_b [2, 3]. Sin embargo, dicha descripción debe complementarse evaluando propiedades incluso en el componente DH, debido a que existe un creciente interés en diseñar estructuras DH cada vez más ácidas, con una mayor capacidad donadora de protón. En este trabajo, se estudiaron interacciones entre especies nitro radical anión y derivados de urea (Esq. 4), obteniendo valores experimentales de K_b , los cuales se discuten en función de propiedades evaluadas en las estructuras receptora y donadora de protón.



Esquema 4. Estructura química de los derivados de nitrobenzeno (1-6) y urea (7-10) estudiados



III.1.1. Respuesta electroquímica y obtención de datos experimentales de K_b

Se estudió el primer proceso de reducción de los compuestos **1-3** en acetonitrilo, en presencia de concentraciones crecientes de cada urea estudiada, **7-10**. El comportamiento redox observado en general, se ejemplifica en la Fig. 7, con voltamperogramas obtenidos a partir de los compuestos **2** y **3**, interactuando cada uno con las ureas **9** y **10**. El resto de los sistemas se ordenan en la sección de anexos.

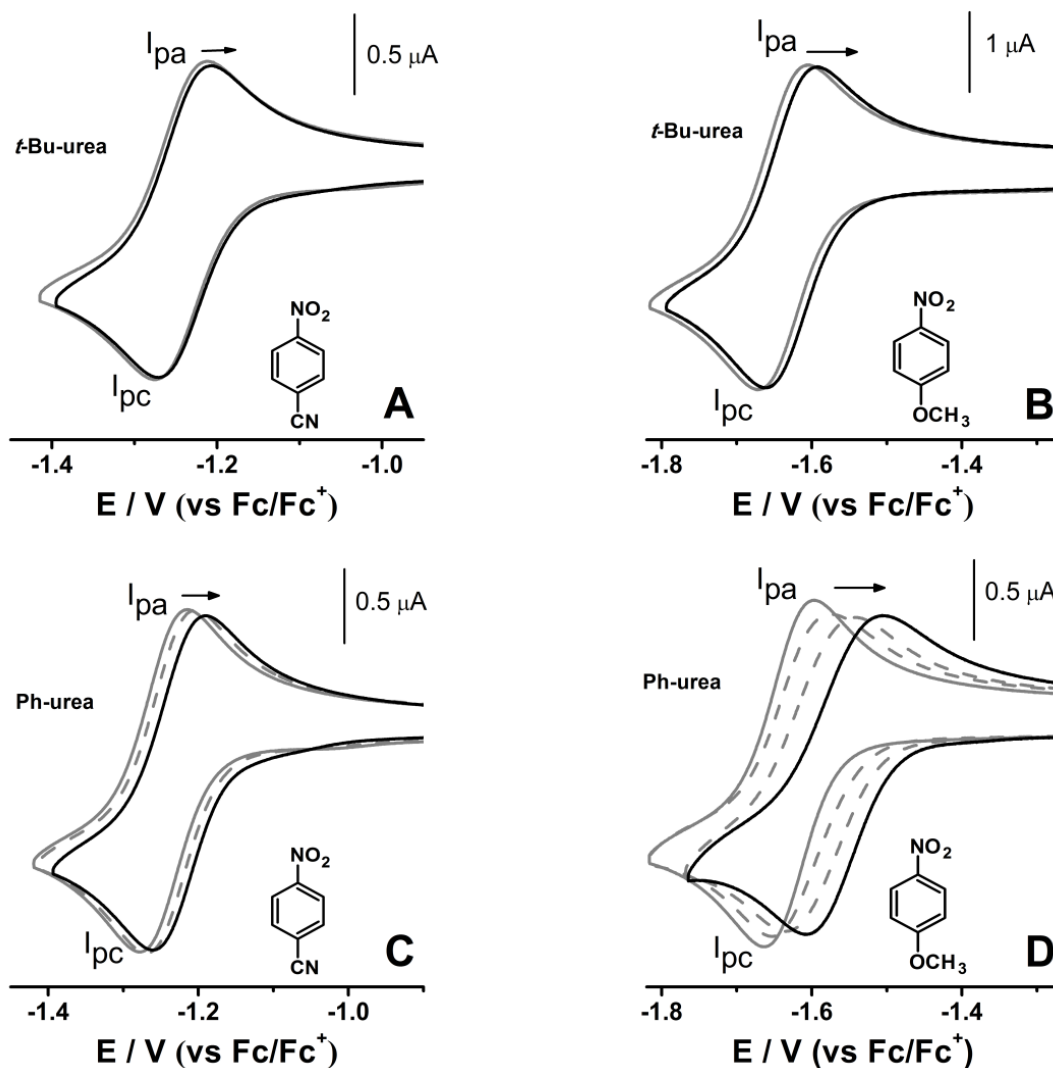
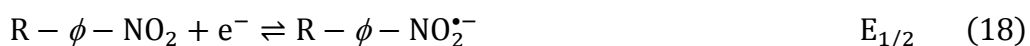


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de (A y C) 4-nitrobenzonitrilo (**2**, $0.0004 \text{ mol L}^{-1}$) y (B y D) 4-nitroanisol (**3**, $0.0009 \text{ mol L}^{-1}$) en $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ n-Bu}_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2), a diferentes concentraciones de ureas bidentadas **9** (A y B) y **10** (C y D), como especies donadoras de puente de hidrógeno (DH): —, $[\text{DH}] = 0 \text{ mol L}^{-1}$, — —; $[\text{DH}] = 0.0023 \text{ mol L}^{-1}$. Las líneas punteadas indican voltamperogramas obtenidos a concentraciones intermedias de DH. La flecha indica la dirección en que ocurrieron los desplazamientos.

Los sistemas estudiados exhiben un comportamiento electroquímico reversible (Fig. 7) y consistente con la ocurrencia de procesos ETCHB [2, 3]: el potencial del sistema se desplaza hacia valores positivos a medida que incrementa la concentración de urea en la disolución. Dado que no se observan modificaciones importantes en la forma de los voltamperogramas obtenidos, aún en presencia de concentraciones elevadas de DH (0.0023 mol L⁻¹), se asume que los sistemas presentan un control termodinámico. Estos efectos indican la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre el grupo nitro de las especies radical anión (R - φ - NO₂^{•-}) y los fragmentos N-H de las moléculas de urea. A continuación se ordenan las ecuaciones químicas que representan al proceso ocurrido:



La caracterización electroquímica de los sistemas estudiados exhibe dos efectos principales (Fig. 7): (i) DH genera desplazamientos de potencial superiores en la molécula electroactiva conteniendo al grupo electrodonador CH₃ (**3**); (ii) el desplazamiento de potencial se favorece incluso, al utilizar urea bidentada dihomooxalix[4]areno **10** como especie DH, la cual contiene grupos fenilo en su estructura. Efectos similares ocurrieron al estudiar derivados de dinitrobenceno (Fig. 8): los sistemas presentan un control termodinámico; el desplazamiento en potencial se favorece cuando el receptor contiene un grupo electrodonador (NH₂) en su estructura (molécula **5**), y cuando se usa urea **10** como especie DH. El resto de los sistemas se ordenan en la sección de anexos.

Cabe mencionar que, el sustituyente contenido en cada especie receptora también modula el potencial de su reducción en ausencia de urea. Estos efectos fueron discutidos en una tesis previa [2]; por lo que no se mencionan en esta ocasión.

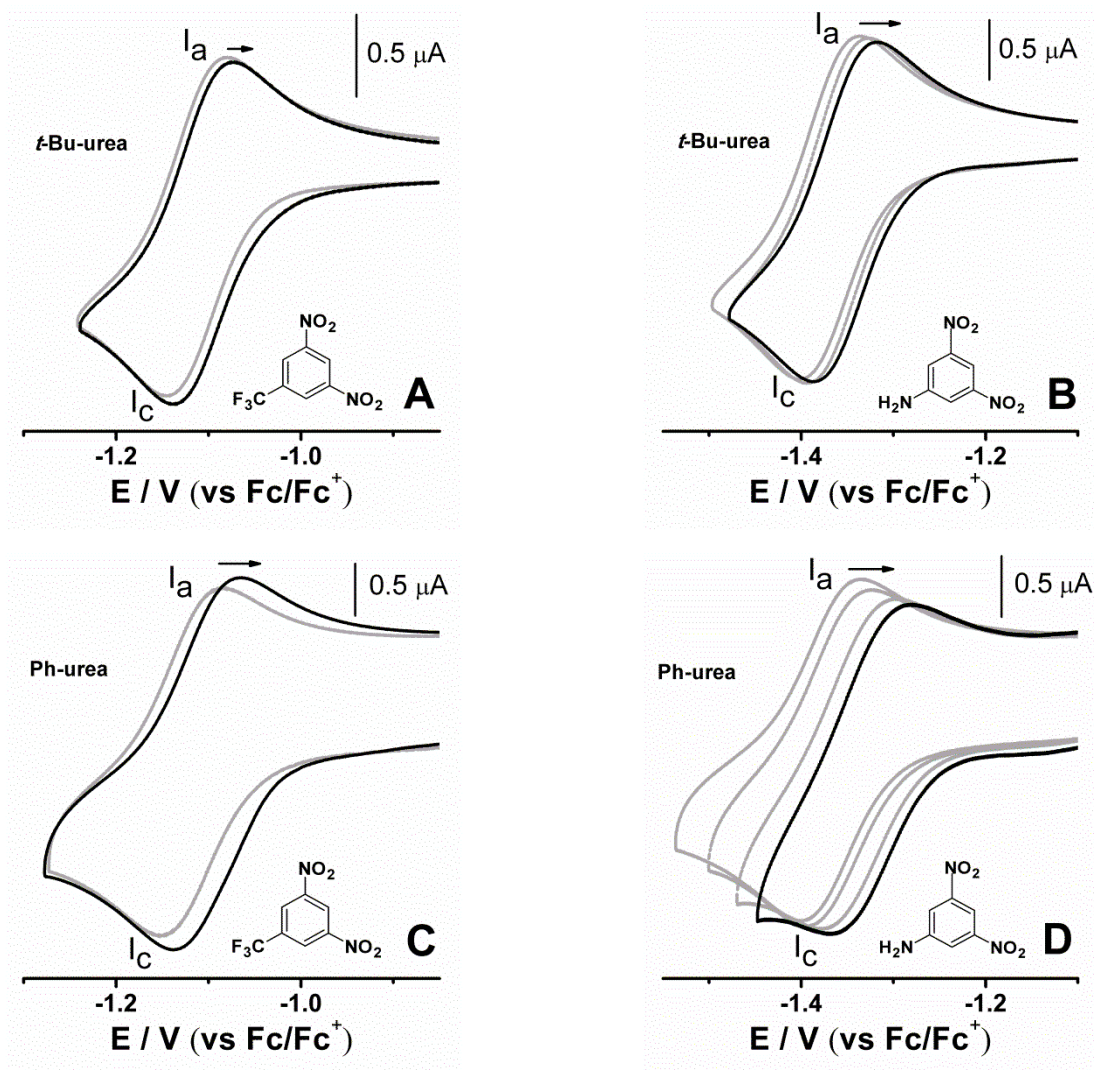


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos para $0.0004 \text{ mol L}^{-1}$ (A y C) 3,5-dinitrobenzotrifluoruro (6) y (B y D) 3,5-dinitroanilina (5) en $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ n-Bu}_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2), a diferentes concentraciones de las ureas bidentadas 9 (A y B) y 10 (C y D), como especies donadoras de puente de hidrógeno (DH): —, $[\text{DH}] = 0 \text{ mol L}^{-1}$; - - -, $[\text{DH}] = 0.0025 \text{ mol L}^{-1}$. Las líneas punteadas indican voltamperogramas obtenidos a concentraciones intermedias de DH. La flecha indica la dirección en que ocurrieron los desplazamientos.

En general se observa que, los sistemas estudiados exhiben desplazamientos de potencial con magnitudes diferentes a una misma concentración $[\text{DH}]$, sugiriendo la formación de complejos enlazados con diferente fuerza. Con objeto de evaluar la capacidad de asociación de las especies reactivas en función de sus estructuras químicas, se obtuvieron valores experimentales de K_b , ajustando las variaciones experimentales de $E_{1/2}([\text{DH}])$ al modelo sugerido por Gómez y col. (Ec. 10), considerando una estequiometría de asociación 1:1, en donde cada molécula DH se asocia con una especie receptora, de manera similar a lo reportado por Marcos y col.

[19, 20], quienes estudiaron interacciones entre ureas bidentadas dihomooxalix[4]areno y especies anión de diferente geometría y forma. En general, los datos experimentales obtenidos presentan un buen ajuste a la Ec. 10 (ver anexos); por lo que se estimaron valores experimentales de K_b y se ordenaron en la Tabla 1, considerando sus correspondientes errores estándar de ajuste.

Tabla 1. Valores experimentales de K_b para sistemas asociativos entre especies radical anión y las ureas estudiadas **7-10**, considerando sus correspondientes errores estándar de ajuste al modelo (Ec. 10).

Urea	Derivados de nitrobenzeno estudiados					
	1	2	3	4	5	6
7	141 ± 6	28 ± 1	264 ± 27	NA	NA	NA
8	120 ± 7 ^a	21 ± 1 ^a	172 ± 14 ^a	39 ± 1.5	53 ± 1.6	16 ± 0.6
9	322 ± 17.8	92 ± 3	247 ± 25	73 ± 4	156 ± 13	62 ± 3
10	4,292 ± 392	575 ± 37	6,888 ± 972	2,009 ± 170	2,162 ± 112	357 ± 26

^a valor obtenido de la referencia [2]. NA: dato no adquirido.

En general, se observa en la Tabla 1 que, las ureas **9** y **10** presentan mayor afinidad para enlazar a cada especie radical anión electrogenerada, exhibiendo los valores más altos de K_b , en comparación con el resto de especies DH estudiadas (**7-10**), revelando un efecto positivo de los dos sitios de enlace en las ureas bidentadas dihomooxalix[4]areno, sobre su capacidad para reconocer y enlazar aniones. Los resultados obtenidos (Tabla 1) también exhiben un efecto modulador del sustituyente sobre la capacidad receptora de protón: receptores $R - \phi - NO_2^{\bullet-}$ sustituidos con grupos electrodonadores (OCH_3 y NH_2) presentan valores de K_b superiores en comparación con los sistemas conteniendo grupos electroattractores (CF_3 y CN). Esto era de esperarse, ya que los grupos electrodonadores incrementan la densidad de carga electrónica en el grupo funcional de la molécula y en efecto, este sitio se vuelve más propenso a sufrir de un ataque electrofilico [2]. Note en la Tabla 1 que, independientemente de la urea considerada como especie DH, las moléculas receptoras conteniendo solo un grupo funcional son aquellas que presentan los valores más altos de K_b . En estos casos, el electrón resuena preferentemente sobre el grupo nitro de la molécula y en efecto, se incrementa su basicidad. Este efecto no es el mismo en el casos donde el receptor es un dinitrocompuesto, ya que el electrón debe comunicarse entre los dos grupos funcionales. Por otro lado, el valor de K_b es significativamente superior para las especies DH conteniendo grupos fenilo en su

estructura (compuesto **10**). En estos casos, los anillos aromáticos de la urea permiten estabilizar carga negativa en su sistema, generando una polarización efectiva de los grupos NH en la urea y en efecto, esta especie incrementa su capacidad donadora de protón. Por el contrario, los valores bajos de K_b obtenidos con la urea **9** podrían estar relacionados con un impedimento estérico, generado por sus grupos *t*-Bu y debido a que se localizan cerca del sitio de reacción. Variaciones similares en las propiedades de enlace de ureas bidentadas dihomooxalix[4]areno fueron reportadas por Marcos y col., sin importar la geometría del anión enlazado (ya sea esférico, lineal, trigonal plano, o tetraédrico) [19, 20].

Con objeto de entender los resultados experimentales obtenidos, se requiere evaluar índices químicos de la reactividad que proporcionen información (específico-estructural) acerca de las especies reactivas $R - \phi - NO_2^{\bullet-}$ y DH, con la que pueda examinarse las diferencias en reactividad existentes entre cada nitrocompuesto (**1-6**) y urea (**7-10**) empleados como especies R y DH, respectivamente.

III.1.2. Descripción global y local de las capacidades receptora y donadora de protón

Con miras a entender los resultados experimentales obtenidos en este capítulo (Tabla 1), se analizó empleando cálculos de estructura electrónica la electrofilicidad de las especies reactivas involucradas en los procesos ETCHB estudiados. De acuerdo a la Ec. 19, $R - \phi - NO_2^{\bullet-}$ es la especie rica en electrones que dona carga a la molécula DH. En base a esto, el poder electrodonador ω^- (Eq. 16) de cada nitrocompuesto (**1-6**) radical anión y el poder electroceptor ω^+ (Eq. 17) de las ureas **7-10**, deberían determinar la fuerza de enlace de los complejos formados. Estos parámetros fueron estimados empleando la Teoría de los Funcionales de la Densidad, considerando estructuras nitro y urea (Esq. A) de mínima energía. Gale y col. [78], estudiaron una familia de mono tioureas y concluyeron que la capacidad de estas moléculas para reconocer aniones, está determinada por el grado de acidez del fragmento NH en la tiourea. En base a esto, y debido a la complejidad estructural de los derivados

dihomooxalix[4]arenos **9** y **10**, en este trabajo se analizaron solo sus fragmentos **9*** y **10*** (Esquema 5), tomando en cuenta que ellos representan el sitio de enlace principal en las estructuras químicas **9** y **10**, lo cual fue sugerido por Marcos y col. [19, 20]. Los resultados obtenidos se ordenan en las Tablas 2 y 3.



Esquema 5. Estructura química de los fragmentos de urea estudiados empleando cálculos de estructura electrónica: sitios de enlace principal en los compuestos **9** y **10**.

Tabla 2. Datos calculados de Potencial de Ionización Vertical (I), Afinidad Electrónica Vertical (A), y Poder Electrodonador (ω^-), estimados en cada nitrocompuesto (**1-6**) radical anión.

Compuesto	Propiedad calculada / Ev		
	I	A	ω^-
1	3.5189	1.1997	3.7246
2	3.8393	1.8950	5.7830
3	3.4621	1.0662	3.4214
4	3.4045	1.8760	5.9762
5	3.3855	1.8710	5.9699
6	3.6225	2.0624	6.6974

Tabla 3. Datos calculados de Potencial de Ionización Vertical (I), Afinidad Electrónica Vertical (A), y Poder Electroceptor (ω^+), estimados en cada urea estudiada, **7-10**.

Compuesto	Propiedad calculada / eV		
	I	A	ω^+
7	6.4585	0.4466	0.6322
8	6.4415	0.3951	0.6013
9*	6.4632	0.3573	0.5812
10*	5.7855	0.5540	0.6626

*Cálculo ejecutado en el fragmento NH del compuesto (Esq. 5)

El estudio de la reactividad usando estos descriptores debe considerar que, el proceso de donación de carga desestabiliza al sistema; por lo que valores bajos de ω^- indican una elevada capacidad para donar carga. En el caso de ω^+ , la situación es inversa, puesto que grandes valores indican un incremento en la capacidad para aceptar electrones [69]. Con objeto de verificar la viabilidad de uso de cada descriptor, se presenta un análisis separando nitrocompuestos radical anión de derivados de urea. En el primer grupo (nitrocompuestos radical anión), los resultados muestran una tendencia

similar a la reportada en las referencias [2, 3], en donde se analizaron interacciones entre especies nitro radical anión y 1,3-dietilurea: los estimados de ω^- (Tabla 2) son inversamente proporcional a los datos obtenidos de K_b (Tabla 1), en donde un valor elevado de ω^- refiere una baja capacidad de $R - \phi - NO_2^-$ para actuar como nucleófilo [2, 3]. Este comportamiento se ejemplifica en la Fig. 9, considerando los resultados obtenidos al usar las especies DH **9** y **10**.

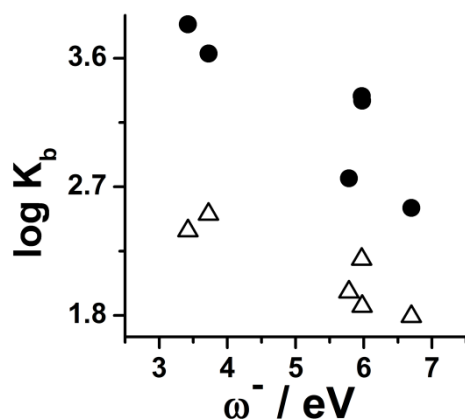


Figura 9. Correlación entre ω^- , calculado en estructuras radical anión electrogeneradas a partir de los compuestos **1-6**, y valores experimentales de sus constantes de asociación con derivados de dihomooxalix[4]areno: datos de K_b considerando especies DH (Δ) **9**, y (\bullet) **10**.

Sin embargo, los datos calculados de ω^+ para las ureas **7** y **8** y para los fragmentos de dihomooxalix[4]areno **9*** y **10*** (Esq. 5), no explican las tendencias observadas de manera experimental. Por ejemplo, las estimaciones teóricas de la urea **7** son similares a las del fragmento **10***, pero el valor experimental de K_b obtenido para este último fragmento, al interactuar con el receptor **3** en su forma radical anión, es 28 veces superior al del compuesto **7** (Tabla 2). ω^+ es un índice que mide la reactividad de una molécula de manera global, sin tomar en cuenta sitios específicos de reacción. En derivados de urea, la capacidad de asociación está determinada por el grado de acidez de los fragmentos NH en su estructura [61, 78]. Por ello, un análisis de sitios específicos en las ureas estudiadas (**7**, **8**, **9*** y **10***) proveería de información relevante para su descripción, por lo que se hicieron estimaciones locales del poder electroceptor, $\omega^+(\mathbf{r})$,

$$\omega^+(\mathbf{r}) = \omega^+ f^+[\rho_0, \mathbf{r}] \quad (20)$$

donde $f^+[\rho_0, \mathbf{r}]$, es una variante de la función de Fukui condensada en cada átomo, el signo positivo relaciona al sistema con el consumo de un electrón [79, 80]. Usando aproximaciones en diferencias finitas, la expresión resultante de $f^+[\rho_0, \mathbf{r}]$ es,

$$f^+[\rho_0, \mathbf{r}] \approx \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \quad (21)$$

Donde $\rho_{N+1}(\mathbf{r})$ y $\rho_N(\mathbf{r})$ son las densidades electrónicas del sistema con $N + 1$ y N electrones, respectivamente, calculadas sobre la geometría optimizada (de mínima energía) del sistema con N electrones. $f^+[\rho_0, \mathbf{r}]$, caracteriza átomos específicos dentro de una molécula; sus valores pueden condensarse alrededor de cada sitio atómico y se obtiene un solo dato [81]. En base a esto, las diferencias en densidad electrónica se calculan por variaciones en carga alrededor de cada átomo k^{th} , entre las estructuras con $N + 1$ y N electrones, que por diferencias finitas, $f^+[\rho_0, \mathbf{r}]$ es definido como:

$$f^+[\rho_0, \mathbf{r}] = f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (22)$$

De donde $q_k(N + 1)$ y $q_k(N)$ son las cargas del átomo k^{th} dentro de la molécula, cuyos valores fueron estimados en este trabajo empleando un análisis de poblaciones de Hirshfeld. Esta estrategia permitió predecir la reactividad de sitios específicos en diversas moléculas, exhibiendo resultados consistentes con los obtenidos de manera experimental [82-84]. Dado que el fragmento urea es el sitio de reacción en los compuestos DH estudiados (**7-10**), se analizaron los valores de carga solo en dicha región, ordenandolos en la Tabla 4.

Tabla 4. Cargas calculadas mediante un análisis de poblaciones de Hirshfeld, para estructuras con $N + 1$ y N electrones, y Poder Electrodonador local $\omega^+(\mathbf{r})$ en el fragmento urea de los compuestos **7-10**.

Compuesto	Propiedad calculada / eV		
	$\sum_k q_k(N + 1)$	$\sum_k q_k(N)$	$\sum_k \omega_k^+(\mathbf{r})$
7	-0.9229	-0.1897	-0.4636
8	-0.8480	-0.1756	-0.4043
9*	-0.7273	-0.1599	-0.3298
10*	-0.1407	-0.0811	-0.0395

*Cálculo ejecutado en el fragmento NH del compuesto (Esq. 5)

A diferencia de ω^+ (Tabla 3), $\sum_k \omega_k^+(r)$ si exhibe diferencias significativas de al menos un orden de magnitud (Tabla 4). Los resultados muestran que el valor más alto de $\sum_k \omega_k^+(r)$ corresponde al fragmento que contiene grupos fenilo en su estructura (**10***). Esto sugiere que, dicho fragmento es uno de los más propensos a recibir carga durante el proceso de asociación, en comparación con el resto de ureas (**7-9**), en donde sus valores calculados fueron significativamente inferiores a los obtenidos para el fragmento **10***, lo que es consistente con los resultados experimentales obtenidos (Tabla 1).

En resumen, se presenta un análisis teórico y experimental de procesos ETCHB en función de la electrofilicidad y nucleofilicidad de sus componentes, obteniendo correlaciones con significado físico, entre valores experimentales de K_b y datos calculados de ω^- (para los nitrocompuestos estudiados en su forma radical anión) y de $\sum_k \omega_k^+(r)$ (para el sitio de enlace de los derivados de urea). Con objeto de evaluar el carácter predictivo de ambos índices, se compilaron los datos de las Tablas 1, 2 y 4 en un gráfico de contornos, el cual se presenta en la Fig. 10,

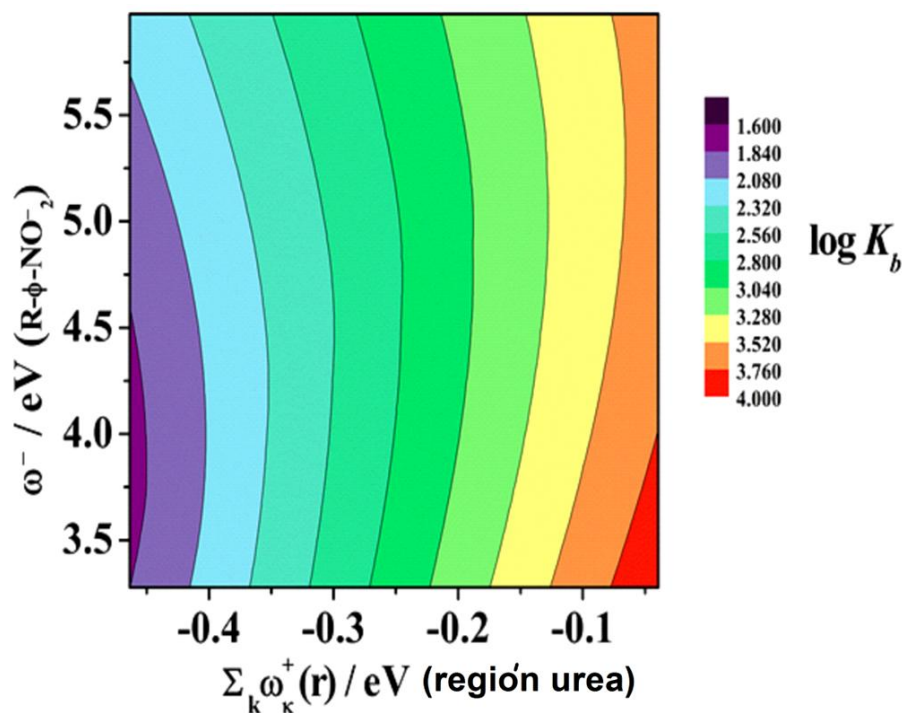


Figura 10. Gráfico de contornos para los valores experimentales de $\log K_b$ en función de los datos calculados de ω^- (para los nitrocompuestos estudiados en su forma radical anión) y $\sum_k \omega_k^+(r)$ (para el sitio de enlace de los derivados de urea)

Con el gráfico de contornos construido (Fig. 10) se puede predecir valores de K_b en procesos asociativos (Eq. 19), siempre y cuando se calcule ω^- para el nitrocompuesto radical anión $R - \phi - NO_2^{\bullet-}$, y $\sum_k \omega_k^+(r)$ para el sitio de enlace NH en la urea. Por ejemplo, considere el valor de ω^- (3.7246 eV) correspondiente al receptor **1** en su forma reducida, y los datos $\sum_k \omega_k^+(r)$ calculados en el sitio de enlace de las ureas estudiadas (Tabla 4). Localice ambos parámetros en los ejes del gráfico de contornos y observe los valores estimados de $\log K_b$; ellos se encuentran dentro de los intervalos 1.60-1.84, 2.08-2.32, 2.32-2.56 y 3.76-4.00, para las ureas **7**, **8**, **9** y **10**, respectivamente. De acuerdo a la Tabla 1, los valores experimentales correspondientes a cada sistema son 2.15, 2.08, 2.51 y 3.63; por lo que existe una buena correlación entre los valores calculados de manera teórica y experimental.

Cabe mencionar que, el ajuste de datos experimentales al diagrama de contornos es incierto en valores bajos de $\sum_k \omega_k^+(r)$, ya que esta región comprende sistemas con valores de K_b determinados por el error experimental. A pesar de esto, el análisis global (para las especies $R - \phi - NO_2^{\bullet-}$) y local (en la región urea de cada especie DH) de la electrofilicidad de las especies reactivas en procesos ETCHB, permitió explicar la magnitud de los complejos formados. Note que el diagrama de contornos obtenido (Fig. 10) solo estima y no predice valores exactos de K_b , esto es debido a la cantidad limitada de datos experimentales con que fue construido. A futuro, sería deseable contar con mayor información experimental de procesos ETCHB, lo que permitiría mejorar el carácter predictivo del diagrama de contornos creado. Esta estrategia teórica podría explicar incluso los resultados experimentales reportados para otro tipo de sistemas receptor y donador interactuando [56, 57, 64], independientemente del estado de carga de sus componentes, pero debe tomarse en cuenta un análisis de sitios específicos de reacción, en caso de no lograr una descripción global, como sucedió en los sistemas estudiados en la referencia [64].

III.1.3. CONCLUSIONES

Se estudiaron interacciones entre radicales anión electrogenerados a partir de nitrocompuestos y derivados de urea en acetonitrilo, incluyendo especies urea bidentadas dihomooxalix[4]areno, obteniendo valores experimentales de K_b para los complejos formados.

Si bien, K_b incrementa en magnitud por la presencia de grupos electrodonadores en la estructura química del receptor $R - \phi - NO_2^-$, los resultados experimentales obtenidos revelan que, los grupos fenilo del derivado bidentado dihomooxalix[4]areno **10**, usado como especie DH, determinan el proceso de asociación y en efecto, el compuesto **10** exhibe valores de K_b significativamente superiores en comparación con el resto de ureas estudiadas, independientemente del radical anión enlazado.

Se analizó de manera teórica la electrofilicidad de las especies reactivas en procesos ETCHB, obteniendo el valor calculado de ω^- para cada nitrocompuesto reducido y el valor de ω^+ para cada derivado de urea. Los resultados obtenidos exhiben una relación directa entre los valores experimentales de K_b y los datos calculados de ω^- . Las tendencias observadas indican que, las especies reducidas con mayor capacidad para donar carga son también las que presentan los valores más altos de K_b ; por lo que se obtuvo una parametrización de los efectos de sustituyente en las especies receptoras de protón. Sin embargo, en el análisis de ω^+ no se observaron diferencias significativas.

Se realizaron estimaciones locales del poder electroaceptor $\omega^+(\mathbf{r})$, condensando valores de carga parcial $q_k(\mathbf{r})$ de cada átomo en la región urea ($\sum_k \omega_k^+(\mathbf{r})$) de cada especie DH. Al compilar los datos de K_b , ω^- y $\sum_k \omega_k^+(\mathbf{r})$, se obtuvo un gráfico de contornos que predice valores de K_b , cuya utilidad requiere calcular ω^- para la especie reducida y $\sum_k \omega_k^+(\mathbf{r})$ en la región urea de cada especie DH.

Esta estrategia permitió explicar el incremento observado en la capacidad de asociación del derivado bidentado dihomooxalix[4]areno **10**, en comparación con el resto de moléculas DH estudiadas.

III.1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. E. Martínez-González, C. Frontana. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 8044.
- [2]. E. Martínez González. Análisis de los efectos de la estructura química sobre el proceso de formación de puentes de hidrógeno controlado electroquímicamente. Tesis de Maestría. CIDETEQ, Querétaro. 2014.
- [3]. E. Martínez González, C. Frontana Vázquez. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 1131-1137.
- [4]. D. K. Smith. *Electrochemically Controlled H-Bonding*. En; P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi. *Electrochemistry of Functional Supramolecular Systems*. Capítulo 1, John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, 2010, 1-32 pp.
- [5]. J. Bu, N. D. Lilienthal, J. E. Woods, C. E. Nohrden, K. T. Hoang, D. Truong, D. K. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 6423-6429.
- [6]. L. A. Clare, A. T. Pham, F. Magdaleno, J. Acosta, J. E. Woods, A. L. Cooksy, D. K. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 18930-18941.
- [7]. S. Scheiner. *Isr. J. Chem.* 2009, 49, 139-147.
- [8]. P. A. Staley, E. M. Lopez, L. A. Clare, D. K. Smith. *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119, 20319-20327.
- [9]. B. T. Tamashiro, M. R. Cedano, A. T. Pham. D. K. Smith. *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119, 12865-12874.
- [10]. T. M. Alligrant, J. C. Alvarez. *J. Phys. Chem. C.* 2011, 115, 10797-10805.
- [11]. E. A. Mader, J. M. Mayer. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 3685-3687.
- [12]. C. Costentin, J. – M. Savéant. *Current Opinion in Electrochemistry.* 2017, 1, 104-109.
- [13]. S. Hammes-Schiffer, A. V. Soudackov. *J. Phys. Chem. B.* 2008, 112, 14108-14123.
- [14]. S. Hammes-Schiffer. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 8860-8871.
- [15]. S. Hammes-Schiffer, A. A. Stuchebrukhov. *Chem. Rev.* 110, 2010, 6939-6960.

- [16]. C. Costentin. *Chem. Rev.* 2008, 108, 2145-2179.
- [17]. C. Costentin, M. Robert, J. – M. Savéant. *Chem. Rev.* 2010, 110, PR1-PR40.
- [18]. C. Chan-Leonor, S. L. Martin, D. K. Smith. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 10817-10822.
- [19]. P. M. Marcos, F. A. Texeira, M. A. P. Segurado, J. R. Ascenso, R. J. Bernardino, G. Brancatelli, S. Geremia. *Tetrahedrom.* 2014, 70, 6497-6505.
- [20]. P. M. Marcos, F. A. Texeira, M. A. P. Segurado, J. R. Ascenso, R. F. Bernardino, S. Michel, V. Hubscher-Bruder. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 742-751.
- [21]. P. K. Chattaraj, U. Sarkar, D. R. Roy. *Chem. Rev.* 2006, 106, 2065-2091.
- [22]. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke. *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 3801.
- [23]. R. G. Parr, R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512-7516.
- [24]. P. Goyal, S. Hammes-Schiffer. *Energy. Lett.* 2017, 2, 512-519.
- [25]. C. Costentin, M. Robert, J. – M. Savéant. *J. Electroanal. Chem.* 2006, 588, 197-206.
- [26]. S. Y. Reece, D. G. Nocera. *Annu. Rev. Biochem.* 2009, 78, 673-699.
- [27]. J. Blumberger. *Chem. Rev.* 2015, 115, 11191-11238.
- [28]. S. D. Fried, S. G. Boxer. *J. Phys. Chem. B.* 2012, 116, 690-697.
- [29]. A. J. Kirby. *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 290-296.
- [30]. J. A. Gerlt, M. M. Kreevoy, W. W. Cleland, P. A. Frey. *Chemistry & Biology.* 1997, 4, 259-267.
- [31]. K. Saito, A. W. Rutherford, H. Ishikita. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2013, 110, 954-959.
- [32]. H. Ishikita, K. Saito. *J. Roy. Soc. Interface.* 2014, 11: 201203518.
- [33]. A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Baratan. *Chem. Rev.* 2014, 114, 3381-3465.
- [34]. L. I. Krishtalik. *Biochimica et Biophysica Acta.* 2000, 1458, 6-27

- [35]. P. M. Kiefer, J. T. Hynes. *Solid State Ionics*. 2004, 168, 219-224.
- [36]. M. Barroso, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho. *J. Phys. Chem. A*. 2007, 111, 591-602.
- [37]. S. Scheiner. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 1994, 307, 65.
- [38]. S. Scheiner, P. Redfern, E. A. Hillenbrand. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1986, XXIX, 817-827.
- [39]. S. Scheiner. *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 174-180.
- [40]. P. Pérez, R. Contreras, A. Vela, O. Tapia. *Chemical Physics Letters*. 1997, 269, 419-427.
- [41]. N. V. Belkova, E. Collange, P. Dub, L. M. Epstein, D. A. Lemenovskii, A. Lledós, O. Maresca, F. Maseras, R. Poli, P. O. Revin, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov. *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 873-888.
- [42]. C. Bronner, O. S. Wenger. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 70-74.
- [43]. A. A. Pizano, J. L. Yang, D. G. Nocera. *Chem. Sci.* 2012, 3, 2457.
- [44]. V. W. Manner, J. M. Mayer. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 9874-9875.
- [45]. P. Dongare, A. G. Bonn, S. Maji, L. Hammarström. *J. Phys. Chem. C*. 2017, 121, 12569-12576.
- [46]. A. – F. Li, J. – H. Wang, F. Wang, Y. – B. Jiang. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 3729-3745.
- [46]. G. Baggi, M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, L. Mosca. *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 9423-9439.
- [47]. V. Amendola, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli. *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 343-353.
- [48]. M. Biocchi, L. Del. Boca, D. E. Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 16507-16514.
- [49]. G. Bergamaschi, M. Boiocchi, E. Monzani, V. Amendola. *Org. Biomol. Chem.* 2011, 9, 8276.
- [50]. D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 5717-5720.

- [51]. C. Jin, M. Zhang, C. Deng, Y. Guan, J. Gong, D. Zhu, Y. Pan, J. Jiang, L. Wang. *Tetrahedron Lett.* 2013, 54, 796-801.
- [52]. J. A. Morales-Morales, C. Frontana, M. Aguilar-Martínez, J. A. Bautista-Martínez, F. J. González, I. González. *J. Phys. Chem. A.* 2007, 111, 8993-9002.
- [53]. (a) C. Costentin, M. Robert, J. – M. Savéant. Proton-Coupled Electron Transfers. Capítulo 13, 481-508 pp. (b) O. Hammerich, B. Speiser. Techniques for Studies of Electrochemical Reactions in Solution. Capítulo 2, 97-160 pp. En; O. Hammerich, B. Speiser. *Organic Electrochemistry, Fifth Edition: Revised and Expanded.* CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton, London, New York, 2015, 481-508.
- [54]. A. Bard, L. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications.* John Wiley and Sons, USA, ed. 2, 2001.
- [55]. J. – M. Savéant. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry. An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry.* Wiley Interscience, A John Wiley & Sons. Inc., Publication. New Jersey, 2006.
- [56]. M. Gómez, F. J. González, I. González. *Electroanalysis.* 2003, 15, 635-645.
- [57]. M. Gómez, F. J. González, I. González. *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, E527-E534.
- [58]. R. A. Marcus. *Electrochim. Acta.* 1958, 13, 955-1004.
- [59]. N. S. Hush. *Electrochim. Acta.* 1958, 13, 1004-1023.
- [60]. J. H. Tocher, D. I. Edwards. *Free Rad. Res. Comms.* 1988, 4, 269-276.
- [61]. V. Amendola, L. Fabbrizzi, L. Mosca. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 3889-3915.
- [62]. A. I. Pérez Jiménez. Caracterización de la dinámica de transferencia de carga y efecto de la estabilidad de radicales anión en presencia de asociaciones por puente de hidrógeno y transferencia protónica. Tesis de Maestría. CIDETEQ, Querétaro. 2013.
- [63]. C. S. Wilcox, E. Kim, D. Romano, L. H. Kuo, A. L. Burt, D. P. Curran. *Tetrahedron.* 1995, 51, 621-634.

- [64]. A. Galano, M. Gómez, F. J. González, I. González. *J. Phys. Chem. A.* 2012, 116, 10638-10645.
- [65]. S. Scheiner. *J. Chem. Phys.* 1981, 75, 5791-5800.
- [66]. J. Florián, S. Scheiner. *Journal of Computational Chemistry.* 1994, 15, 553-560.
- [67]. R. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1922-1924.
- [68]. J. L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela. *J. Phys. Chem. A.* 2007, 111, 1966-1970.
- [69]. J. L. Gázquez. *Mex. Chem. Soc.* 2008, 52, 3-10.
- [70]. J. Cereso, J. Zúñiga, A. Bastidia, A. Requena. *J. Phys. Chem. A.* 2012, 116, 3496-3506.
- [71]. A. Martínez. *J. Phys. Chem. B.* 2009, 113, 4915-4921.
- [72]. P. Jaramillo, P. Pérez, P. Fuentealba. *J. Phys. Chem. A.* 2009, 113, 6812-6817.
- [73]. D.K. Roe. *Overcoming Solution Resistance with Stability and Grace in Potentiostatic Circuits* in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry; P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds.; Marcel Dekker, Inc: New York, 1996.
- [74]. P. He. L. R. Faulkner. *Anal. Chem.* 1986, 58, 517-523.
- [75]. **Gaussian 09**, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

- [76]. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 6378–6396.
- [77]. Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar. *J. Chem. Theo. Comput.* 2006, 2, 364-382.
- [78]. N. Busschaert, S. J. Bradberry, M. Wenzel, C. J. E. Haynes, J. R. Hiscock, I. L. Kirby, L. E. Karagiannidis, S. J. Moore, N. J. Wells, J. Herniman, G. J. Langley, P. N. Horton, M. E. Light, I. Marques, P. J. Costa, V. Félix, J. G. Frey, P. A. Gale. *Chem. Sci.* 2013, 4, 3036-3045.
- [79]. R. G. Parr, W. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4049-4050.
- [80]. R. R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, P. Pérez. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 304, 405-413.
- [81]. F. Mendez, J. L. Gazquez. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9298-9301.
- [82]. R. G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press, New York, 1989.
- [83]. J. Garza, R. Vargas, A. Cedillo, M. Galván, P. Chattaraj. *Theor. Chem. Acc.* 2006, 115, 257-265.
- [84]. G. Armendáriz-Vidales, L. S. Hernández-Muñoz, F. J. González, A. A. de Souza, F. C. de Abreu, G. A. M. Jardim, E. N. da Silva, M. O. F. Goulart, C. Frontana. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 5201-5208.

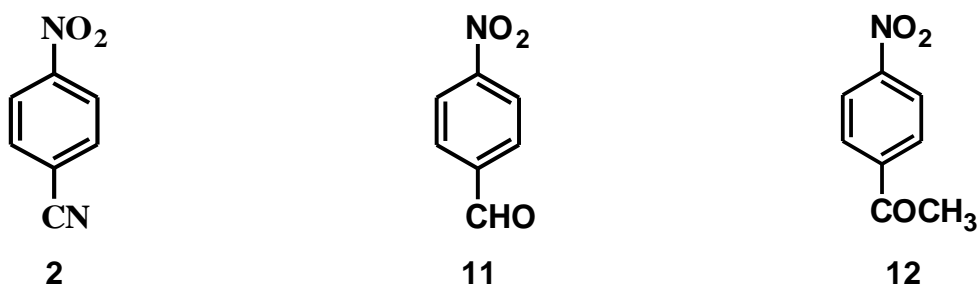
Capítulo III.2. Procesos PCET en especies dianión interactuando con ureas: desde la formación de aductos hacia la transferencia de protón

En el capítulo III.1 se estudiaron interacciones entre especies radical anión y derivados de urea. Sin embargo, y a pesar de que se utilizó una especie DH demasiado ácida (compuesto **10**), con un valor de $\sum_k \omega_k^+(r)$ significativamente superior al de las ureas restantes (Tabla 4), ningún sistema reveló un proceso de protonación de la especie radical anión. Esto sugiere que, la transferencia de protón (en estos sistemas) no solo depende de la capacidad de la urea para donar al protón, también se requiere de moléculas receptoras con mayor capacidad para recibir a H. En este capítulo, se estudiaron interacciones con especies dianión electrogeneradas, ya que dichas especies son agentes reductores mucho más potentes que los radicales anión [18, 85]. Los procesos PCET detectados se discuten en función de sus parámetros termodinámicos y cinéticos.

III.2.1. Influencia de los grupos electroattractores en estructuras *p*-nitrobenceno involucradas en procesos ETCHB

En base a la literatura, poco se conoce acerca de los efectos de sustituyente en la energética de especies dianión electrogeneradas a partir de nitrocompuestos, ya que dichas especies reducidas solo son estables bajo condiciones extremas y rigurosas, lo que limita su análisis [85, 86]. P. ej., el nitrobenceno [87-89], *m*-bromobenceno [90], *p*- y *m*-cloronitrobenceno; los cuatro como especies dianión, son estables en amoníaco líquido a - 40 °C. La reducción reversible de nitrobenceno (a $v = 0.3 \text{ Vs}^{-1}$) [91-93], *p*-nitroacetofenona [94], y de *p*-nitrobenzaldehído [94-97], fue detectada incluso a temperatura ambiente, pero el disolvente DMF utilizado, fue purificado (con alúmina o con K_2CO_3) previo a la electrogeneración de los dianiones. Finalmente, el DMSO (seco y con malla molecular) es el único disolvente no purificado en el que se obtuvieron especies dianión estables, pero solo a partir de *p*-nitrobenzaldehído, a 25 °C [96, 98].

Cabe resaltar que, los sistemas nitro discutidos poseen grupos electroattractores en su estructura (en posición *para* con respecto al grupo nitro); por lo tanto, dichos grupos desempeñan un papel fundamental en la estabilidad de las especies dianión electrogeneradas. Por ello, se propuso estudiar la respuesta electroquímica de una serie de dichos compuestos (Esq. 6) disueltos en DMSO, con objeto de evaluar la influencia de los grupos electroattractores (CN, CHO y COCH_3) en el segundo proceso de reducción de los derivados de nitrobenceno y, sobre el proceso de su interacción con 1,3-dietilurea (**8**). Los intermediarios formados fueron caracterizados empleando cálculos de estructura electrónica



Esquema 6. Estructura química de los derivados de nitrobenceno estudiados, conteniendo grupos electroattractores en posición *para*

III.2.1.1. Especies dianión electrogeneradas y su interacción con 1,3-dietilurea

La reducción de nitrocompuestos típicamente exhibe un segundo proceso de reducción irreversible, debido a una inmediata protonación de los intermediarios electrogenerados aún en disolventes apróticos [2, 5, 62]. Sin embargo, los sistemas estudiados en esta sección (Esq. 6) se sometieron a dos procesos de reducción reversibles, para formar primero especies radical anión y después especies dianión. Los voltamperogramas obtenidos se presentan a continuación:

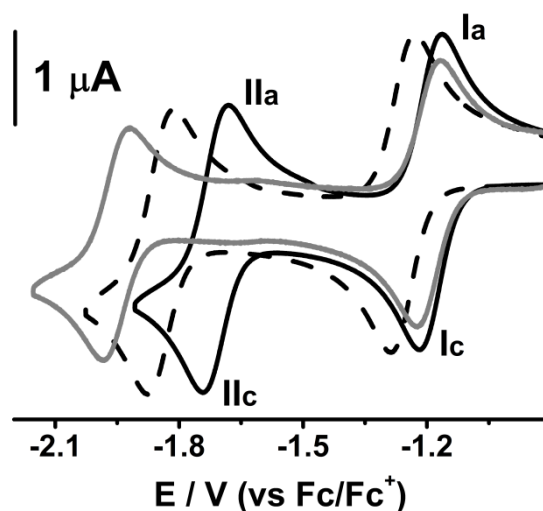
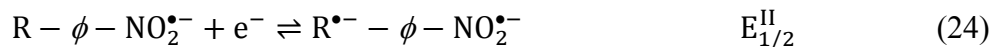
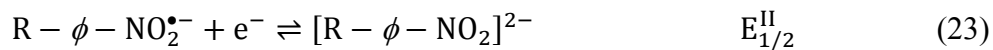


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos para 0.001 mol L^{-1} de *p*-nitrobenzonitrilo (**2**, —), *p*-nitrobenzaldehido (**11**, - -), y de *p*-nitroacetofenona (**12**, - · - ·), disueltos cada uno en DMSO/ 0.1 mol L^{-1} $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2).

La reacción asignada a la primera señal voltamperométrica (Fig. 11, picos I_c y I_a) corresponde a aquella descrita en la Ec. 18, en donde se indica que el nitro es el primer grupo que se reduce. Sin embargo, y de manera directa no se puede asignar una reacción a la segunda señal (II_c y II_a), ya que en base a la literatura dos posibles mecanismos pueden ocurrir. En la primera opción, el grupo nitro recibe el segundo electrón y forma una especie dianión, cuya estructura se representa en la Ec. 23 [18]. Con respecto al segundo caso, Kwiatek y col., estudiaron la reducción del compuesto **11** en presencia de ácidos carboxílicos y concluyeron que, en la superficie del electrodo, la basicidad del grupo nitro es superior a la del grupo CHO [91]; por lo tanto, es probable que el segundo electrón haya entrado por el sustituyente y no a través del grupo funcional, formando una estructura biradical dianión (Ec. 24). Esto podría ocurrir incluso en los sistemas **2** y **12**, ya que poseen sustituyentes con valores de σ_x de

Hammett similares al del compuesto **11** (Tabla 5). Este mecanismo (Ec. 24) fue sugerido incluso para explicar la segunda reducción reversible del compuesto **11** en DMF, libre de impurezas [98, 99].



A continuación se ordenan en la Tabla 5 los parámetros termodinámicos que describen la energética de las especies electrogeneradas a partir de los compuestos estudiados.

Tabla 5. Datos experimentales de $E_{1/2}^I$ para las especies radical anión y, de $E_{1/2}^{II}$ para las especies dianión electrogeneradas, incluyendo el correspondiente valor de σ_x de Hammett para cada grupo x sustituido en las moléculas **2**, **11** y **12**

Comp.	Sust.	$E_{1/2}^I / V$ (vs Fc/Fc ⁺)	$E_{1/2}^{II} / V$ (vs Fc/Fc ⁺)	$E_{1/2}^I - E_{1/2}^{II} / V$	σ_x
11	CHO	-1.191	-1.711	0.52	*0.42
12	COCH ₃	-1.256	-1.843	0.587	*0.50
2	CN	-1.194	-1.952	0.758	*0.66

*Dato obtenido de la referencia [100]

Al comparar los valores experimentales de $E_{1/2}^I$ con los datos de σ_x (Tabla 5), se observaron tendencias similares a las reportadas en la literatura [2, 3, 101], en donde la molécula (**2**) que contiene al grupo más electroattractor (CN) presentó el valor más bajo de $E_{1/2}^I$, en comparación con el resto de moléculas estudiadas, en las que no se observaron diferencias significativas. Los resultados de la Tabla 5 exhiben incluso una relación directa, entre los valores experimentales de $E_{1/2}^{II}$ y el parámetro semiempírico σ_x , pero se observó una tendencia inversa a la esperada y de acuerdo a las predicciones de Hammett [101], en donde se considera que la energética del grupo funcional nitro es modulada por los efectos electrónicos del sustituyente [100, 101]. Por lo tanto, los procesos ocurridos durante la segunda reducción de los compuestos estudiados (Fig. 11, señales II_c y II_a) podrían no estar relacionados con la Ec. 23.

Con objeto de analizar la estabilidad de los intermediarios formados en el segundo proceso de reducción, se analizaron las diferencias $E_{1/2}^I - E_{1/2}^{II}$ para cada molécula estudiada [86]: los valores correspondientes son 0.758 V para el compuesto **2**, el cual es superior en comparación con 0.587 V y 0.520 V para las moléculas **12** y **11**, respectivamente, indicando que las especies dianión más estables son producidas a partir de *p*-nitrobenzonitrilo y las menos estables a partir de *p*-nitrobenzaldehido. Dichos compuestos son de importancia en el diseño de estructuras supramoleculares con aplicaciones específicas [2-4]. Por ello, se estudiaron interacciones entre 1,3-dietilurea (**8**) con aniones o dianiones electrogenerados a partir de los compuestos **2**, **11** y **12**; esto con miras a entender incluso el efecto de los sustituyentes CHO, COCH₃ y CN en procesos ETCHB. Los voltamperogramas obtenidos se presentan en la Fig. 12.

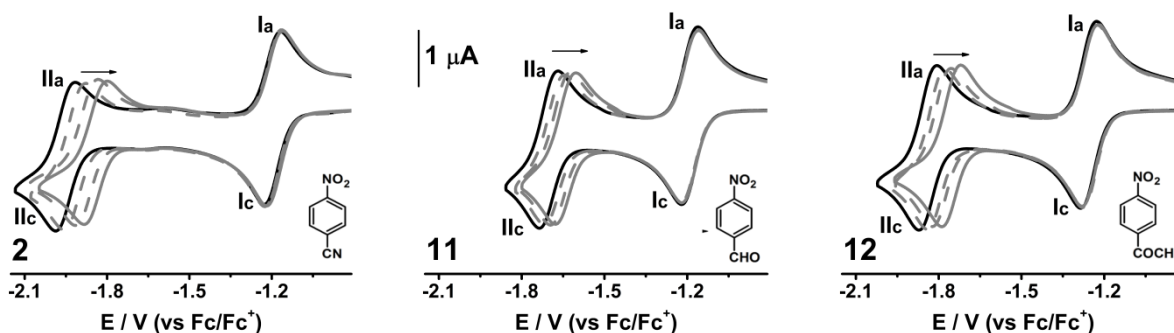
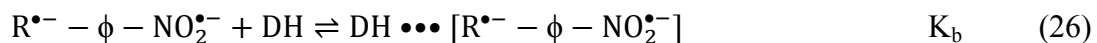
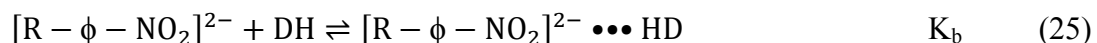


Figura 12. Voltamperogramas cíclicos para 0.001 mol L⁻¹ de *p*-nitrobenzonitrilo (**2**), *p*-nitrobenzaldehido (**11**), y de *p*-nitroacetofenona (**12**), disueltos cada uno en DMSO/0.1 mol L⁻¹ n-Bu₄NPF₆, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm²), con diferentes cantidades de 1,3-dietilurea (**8**) adicionada como especie donadora de protón: —, [DH] = 0 mol L⁻¹, y - - -, [DH] = 0.045 mol L⁻¹. Las líneas discontinuas indican voltamperogramas obtenidos a concentraciones intermedias de [DH].

Las adiciones de 1,3-dietilurea a la disolución de los compuestos **2**, **11** y **12**, no genera efectos significativos sobre la primera señal de reducción (Fig. 12, I_a/I_c); sin embargo, en la medida que se incrementaba la concentración [DH] en la disolución, la segunda señal (II_a/II_c) permanece reversible y se desplaza hacia valores positivos de potencial. Este comportamiento es consistente con la ocurrencia de procesos ETCHB [2, 3], e indica que las interacciones entre 1,3-dietilurea y los dianiones electrogenerados ocurren como un proceso rápido y reversible, dentro de la escala de tiempo experimental. Cabe resaltar que, para describir el mecanismo de asociación en estos sistemas se requiere conocer información adicional acerca de los intermediarios

electrogenerados, que permita discernir entre si las ureas son reconocidas a través del grupo nitro (Ec. 25) o a través de los sustituyentes CHO, COCH₃ y CN (Ec. 26).



En procesos ETCHB, K_b puede obtenerse al ajustar las variaciones $E_{1/2}([\text{DH}])$ al modelo sugerido por Gómez y col. (Eq. 10). Estos valores fueron obtenidos y compilados en la Tabla 6, al considerar una estequiometría de asociación 1:1, la cual fue reportada en trabajos previos para este tipo de sistemas (como especies radical anión) interactuando con 1,3-difeniurea [4, 5], o con 1,3-dietilurea [1-3]. En la sección de anexos se presenta el ajuste de los datos experimentales a la Ec. 10.

Tabla 6. Valores experimentales de K_b para los procesos ETCHB estudiados entre 1,3-dietilurea y los compuestos **2**, **11** y **12**, como especies dianión.

Comp.	Sust.	K_b
11	CHO	208 ± 8
12	COCH ₃	503 ± 33
2	CN	1097 ± 97

Los valores obtenidos de K_b son al menos un orden de magnitud superiores a los reportados para especies radical anión [2, 3]. Como era de esperar, estos valores dependieron del sustituyente contenido en cada especie nitro receptora de DH, pero nuevamente se observó un efecto inverso al comparar K_b (Tabla 6) con σ_x (Tabla 5): la estructura (**2**) conteniendo al grupo más electroattractor (CN) exhibió el valor más alto de K_b (1005). Con objeto de adquirir información estructural acerca de los intermediarios formados al reducir a los compuestos **2**, **11** y **12**, dichos intermediarios fueron estudiados empleando cálculos de química cuántica

III.2.1.2. Descripción global y local de la reactividad de estructuras *p*-nitrobenzeno reducidas

El análisis de los efectos de sustituyente requiere, se identifiquen las estructuras químicas (p. ej., $[R - \phi - NO_2]^{2-}$ vs $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$) que determinan los potenciales de reducción en la serie de compuestos estudiada (**2**, **11** y **12**). En base a esto, se estimaron los valores de AE adiabática para las especies reactivas involucradas en las Ecs. 18, 23 y 24, ya que este parámetro depende del producto formado al reducir a la molécula y, se relaciona con sus potenciales de reducción mediante la Ec. 27, donde AE representa una diferencia entre la energía del anión y la de la molécula en su estado neutro [102].

$$E = -AE = E_{\text{radical anión}} - E_{\text{sistema neutro}} \quad (27)$$

Los datos calculados de AE para las especies neutras **2**, **11** y **12** (Fig. 13, Δ : $R - \phi - NO_2$), son consistentes con los valores experimentales de $E_{1/2}^I$, ya que se estimó una mayor afinidad electrónica para la molécula (**2**) con el menor valor (Tabla 5). Sin embargo, se sugiere incrementar el nivel de cálculo para mejorar la correlación, la cual se limita por las pequeñas diferencias observadas de manera experimental.

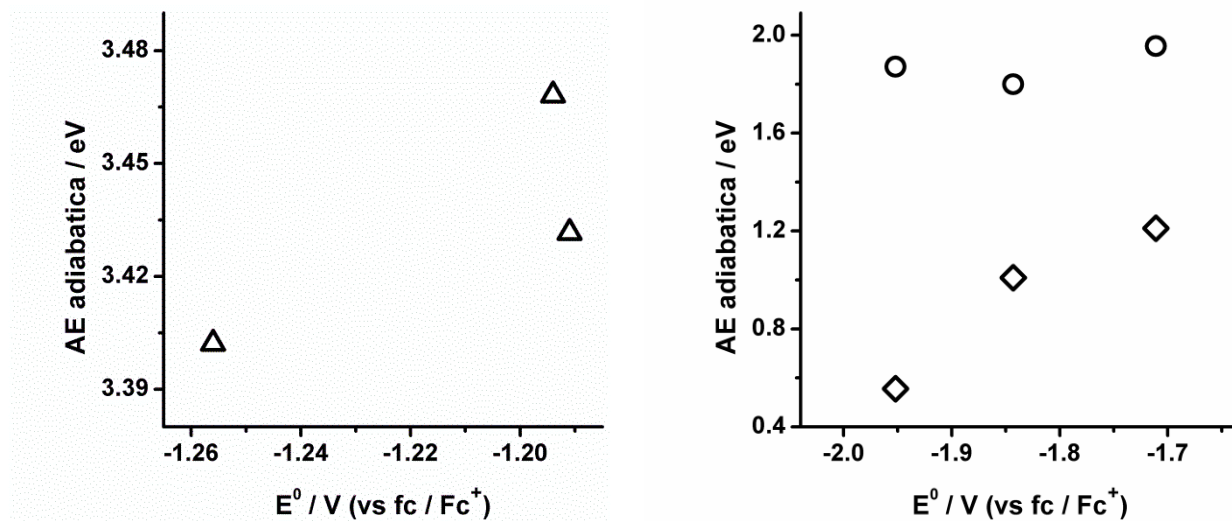


Figura 13. Datos calculados de AE para los compuestos estudiados (**2**, **11** y **12**) vs los valores experimentales de E^0 para formar estructuras radical anión (Δ , Ec. 18), especies dianión (\circ , Ec. 23), o especies biradical dianión (\diamond , Ec. 24).

Considerando la segunda entrada de electrón a los sistemas $R - \phi - NO_2^{\bullet-}$ (Ecs. 23 y 24); sus valores de AE son inferiores a los obtenidos para la especie $R - \phi - NO_2$ (Fig. 13Δ vs ○ o ◇); lo que era de esperar, debido a la presencia de interacciones electrónicas del tipo coulombicas. Note en la Fig. 13 que, las estructuras $R - \phi - NO_2^{\bullet-}$ presentan diferencias significativas entre sus valores calculados de AE, si se considera que ellas se reducen a $[R - \phi - NO_2]^{2-}$ (Ec. 23), o a $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$ (Ec. 24). En la primera opción, los datos calculados de AE (Fig. 13○) son similares e independientemente del nitrocompuesto analizado. Sin embargo, en la segunda opción, además de las diferencias significativas observadas se obtuvo una relación directa entre AE y $E_{1/2}^{II}$; por lo que estos resultados sugieren que los procesos asignados a la segunda señal (Fig. 11, picos II_c y II_a) voltamperométrica (para los compuestos **2**, **11** y **12**) deben ser los descritos en la Ec. 24. Este mecanismo fue propuesto incluso para explicar el segundo proceso de reducción reversible de una serie de derivados (simétricos y asimétricos) arilo Ar, elaborados a base de estructuras azina-acetofenona $Ar-RC=N-N=CR-Ar$, conteniendo al grupo NO_2 en un fragmento Ar y a los grupos NO_2 , CHO, o CN en el segundo [103].

Con objeto de explicar los valores experimentales de K_b (Tabla 6), se analizó la electrofilicidad (Ec. 14) de las especies reactivas de la EC. 26. En un trabajo previo, se demostró que la formación de complejos entre los sistemas estudiados en esta sección está determinada por la capacidad donadora de carga de las especies reducidas [2, 3]. Con estas consideraciones, se omitió calcular ω^+ (Ec. 16) para la 1,3-dietilurea y se obtuvieron valores de ω^- (Ec. 17) para los nitrocompuestos **2**, **11** y **12**, actuando como especies $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$. Los valores resultantes de ω^- se presentan en la Tabla 7 y su comparación con cada valor de K_b (Tabla 6) en la Fig. 14.

Tabla 7. Datos calculados de potencial de ionización vertical (I), Afinidad electrónica vertical (A) y poder electrodonador (ω^-), para los nitrocompuestos estudiados, en su forma $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$.

Comp.	I / eV	A / eV	ω^- / eV
11	3.759	1.211	3.826
12	3.691	1.009	3.403
2	3.791	0.556	2.749

^a Todos los datos calculados consideran el efecto del disolvente a través del modelo de Cramer y Truhlar [76, 77]. Los datos fueron calculados con BHandHLYP/6-311++G(2d,2p).

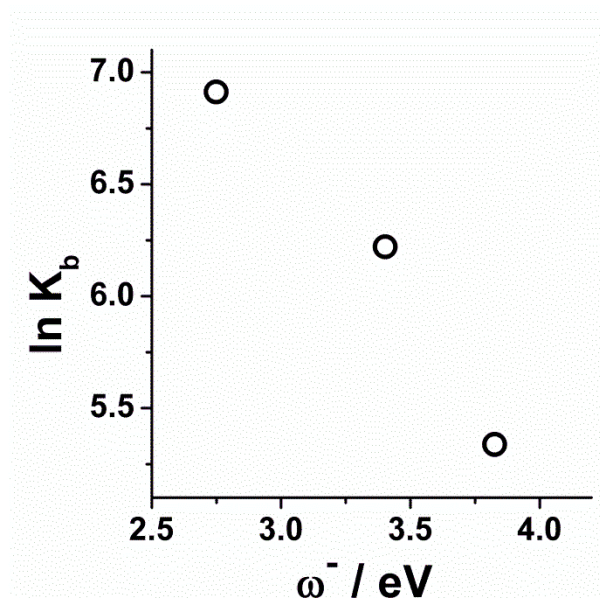


Figura 14. Relación entre las constantes de asociación experimentales (K_b) y el poder electrodonador (ω^-) obtenido mediante cálculos teóricos, para los compuestos estudiados en su forma $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$.

La Fig. 14 muestra una relación directa entre los resultados experimentales y calculados. El valor más bajo de ω^- corresponde al sistema (2) con la constante de asociación más alta. Por definición, valores bajos de ω^- indican una elevada capacidad para donar carga [68, 69]; por lo tanto, este parámetro explica de manera global tendencias reactivas en procesos ETCHB, evaluados entre nitrocompuestos y 1,3-dietilurea, independientemente del estado de carga de la especie receptora.

Con objeto de entender cuál es la región específica del sistema $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$ involucrada en los procesos de asociación (Ec. 26), se realizó un análisis de sitios específicos basado en estimaciones locales del poder electrodonador $\omega^-(\mathbf{r})$ [68],

$$\omega^-(\mathbf{r}) = \frac{(\mu^-)^2}{2\eta^-} f^-[\rho_{N_0}; \mathbf{r}] = \omega^- f^-[\rho_{N_0}; \mathbf{r}] \quad (28)$$

Usando un planteamiento similar al de la especie DH (Sección III.1.2), y tomando en cuenta un proceso de donación de carga (identificado con el signo negativo), la expresión de $f^-[\rho_{N_0}; \mathbf{r}]$ es la siguiente [79-81]:

$$f^-[\rho_{N_0}; \mathbf{r}] = f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (29)$$

De donde $q_k(N + 1)$ y $q_k(N)$ son las cargas del átomo k^{th} dentro de la molécula. Estos parámetros fueron estimados empleando un análisis de poblaciones de Hirshfeld, y solo se consideraron valores relacionados con los grupos CN, CHO y COCH₃, ya que el problema a resolver en este caso es identificar la forma en que dichos grupos se involucran en los procesos de asociación. Como resultado del análisis se obtuvo una relación directa entre los datos calculados de $\sum k \omega_k^-(r)$ y los valores experimentales de K_b (Fig. 15), con una tendencia similar a la obtenida con el descriptor global ω^- (Fig. 14)

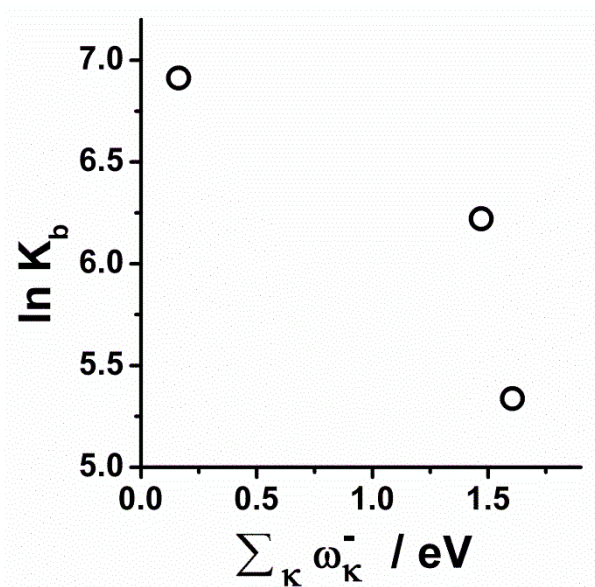
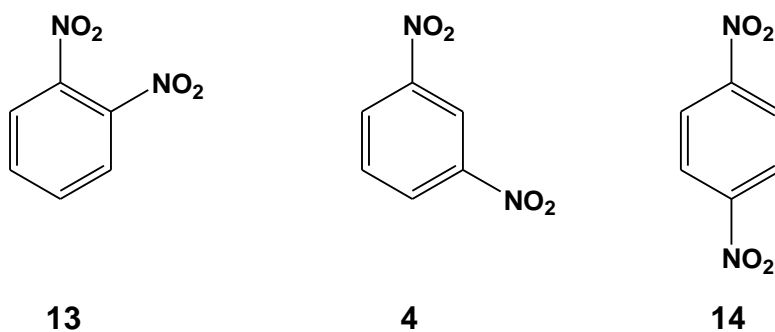


Figura 15. Relación entre las constantes de asociación experimentales (K_b) y el poder electrodonador local $\sum k \omega_k^-(r)$, para los compuestos estudiados en su forma $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$.

Estos resultados soportan la idea de que el segundo electrón se introduce a las moléculas **2**, **11** y **12**, a través de sus sustituyentes CN, CHO y COCH₃, respectivamente, generando especies biradical dianión $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$ (Ec. 24), en lugar de especies $[R - \phi - NO_2]^{2-}$ (Ec. 23). En base a esto, se espera que las reacciones de asociación ocurran a través del grupo sustituido (Ec. 26) y no a través del grupo funcional (Ec. 25). A futuro, se pretende realizar experimentos de resonancia de espín electrónico, considerando el segundo proceso de reducción de los sistemas estudiados (Esq. 6) en presencia y ausencia de 1,3-dietilurea, con objeto de detectar y caracterizar de manera experimental, especies $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$ y sus complejos enlazados vía puentes de hidrógeno, $DH \bullet\bullet [R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}]$.

III.2.2. Evolución de puentes de hidrógeno en procesos de transferencia de protón. Dinitrocompuestos reducidos como especies receptoras de protón.

Ciertos disolventes apróticos, como dimetilformamida o acetonitrilo, permitieron estabilizar especies dianión electrogeneradas a partir de isómeros de dinitrobenceno y, estudiar su interacción con distintos donadores de protón (p. ej., agua, alcohol y ureas). Se detectaron procesos asociativos en algunos casos [2, 104, 105], y procesos de transferencia de protón en otros [32, 106, 107]. Estos resultados sugieren que, con el control adecuado de la reactividad de las especies reactivas, que puede modularse modificando la posición o naturaleza de los grupos sustituidos en sus estructuras, es posible analizar transiciones adiabáticas y no adiabáticas en procesos PCET. Por ello, se propuso estudiar interacciones entre especies dianión electrogeneradas a partir de isómeros de dinitrobenceno y las ureas bidentadas dihomooxalix[4]areno **9** y **10**, actuando como especies DH con dos sitios de enlace, $(HD)_2 - R_2$, con objeto de adquirir información termodinámica y cinética de los procesos PCET detectados. Los resultados obtenidos se discuten en función de la estructura química de las especies reactivas. Cabe mencionar que, las ureas bidentadas dihomooxalix[4]areno **9** y **10**, poseen dos sitios de enlace que favorecen las interacciones y además, evita la formación de complejos con estequiometrias superiores de asociación, simplificando el estudio.



Esquema 6. Estructura química de los isómeros de dinitrobenceno estudiados

III.2.2.1. Reacciones de transferencia de protón en procesos ETCHB

Con objeto de caracterizar reacciones asociativas y de transferencia de protón, se estudiaron procesos ETCHB entre isómeros de dinitrobenceno (Esq. 6) y las ureas bidentadas dihomooxacalix[4]areno **9** y **10** (Esq. 4). Los isómeros de dinitrobenceno se someten a dos procesos reversibles de reducción en medio aprótico, para formar primero especies radical anión y después especies dianión (Fig. 16, —) [18]. La adición progresiva de urea **9** (conteniendo grupos *t*-Bu en su estructura) a la disolución de cada isómero de dinitrobenceno (**4**, **13** y **14**) produce, efectos despreciables sobre la primera señal voltamperométrica (Fig. 16A-C, —, señales I_c/I_a). Sin embargo, la segunda señal (II_c/II_a) se desplaza hacia valores positivos de potencial a medida que incrementa la concentración $[(HD)_2 - R_2]$ en la disolución (Fig. 1, —).

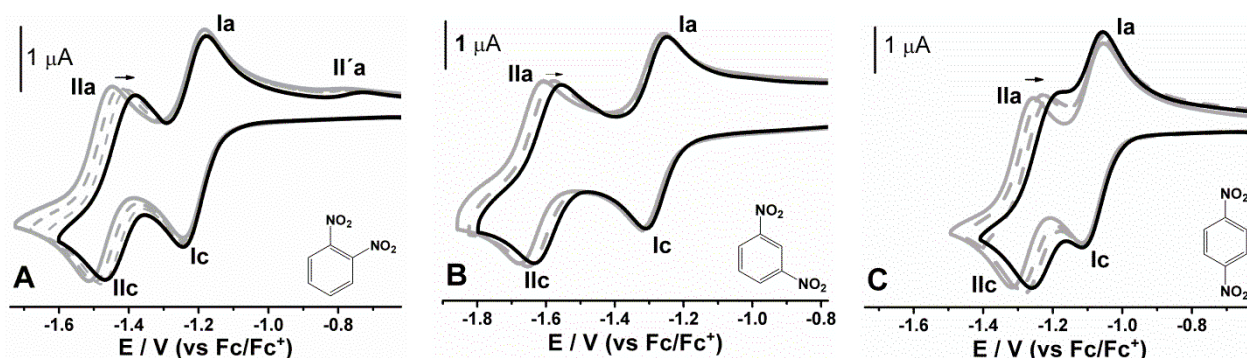
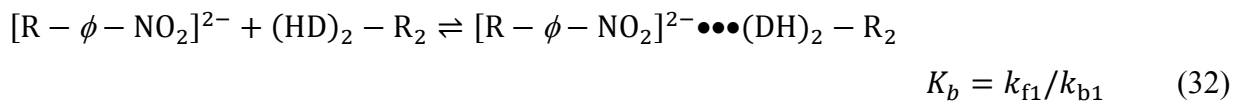
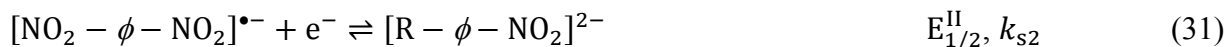
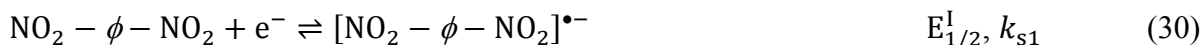


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos para 0.0004 mol L⁻¹ de 1,2-dinitrobenceno (**13**, **A**), 1,3-dinitrobenceno (**4**, **B**), y de 1,4-dinitrobenceno (**14**, **C**), disueltos cada uno en CH₃CN/0.1 mol L⁻¹ n-Bu₄NPF₆, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm²), con diferentes cantidades de la urea **9** adicionada, como especie donadora de protón: —, $[(HD)_2 - R_2] = 0 \text{ mol L}^{-1}$ y; - - -, $[(HD)_2 - R_2] = 0.0065 \text{ mol L}^{-1}$. Las líneas discontinuas indican voltamperogramas obtenidos a concentraciones intermedias $[(HD)_2 - R_2]$.

El compuesto **9** (Esq. 4) posee un fragmento calix[4]areno en su estructura que podría formar complejos de inclusión con el anillo aromático de los isómeros del dinitrobenceno. Esta interacción generaría un decremento en la corriente de pico de los voltamperogramas (lo que se espera que ocurra en sistemas con cambios en los coeficientes de difusión) y desplazamientos de potencial en dirección negativa [108], lo que es inconsistente con los resultados experimentales; por lo que dicha interacción fue descartada. En efecto, el comportamiento electroquímico observado indica interacciones específicas vía ETCHB [2-4]. Las reacciones ocurridas se indican a continuación:



Con respecto a los isómeros **4** y **14**, su comportamiento voltamperométrico revela que, la formación de puentes de hidrógeno ocurre como un proceso rápido y reversible, dentro de la escala de tiempo experimental (Fig. 16B y C) [2-4]. Sin embargo, y considerando al isómero **13**, la segunda señal de su reducción pierde parcialmente su reversibilidad, y a medida que incrementa la concentración $[(\text{HD})_2 - \text{R}_2]$ en la disolución, aparece una nueva señal de oxidación **II'a**, localizada en valores de potencial más positivos, en comparación con el primer proceso de reducción (Fig. 16A).

Experimentos similares fueron realizados en presencia de la urea **10**, conteniendo grupos fenilo en su estructura, que incrementa la acidez de los fragmentos NH en la región urea [19, 20]. Los resultados obtenidos revelaron un efecto mucho más pronunciado de la urea sobre la forma y posición de los voltamperogramas (Fig. 17), en comparación con aquellos observados al adicionar urea **9** (Fig. 16).

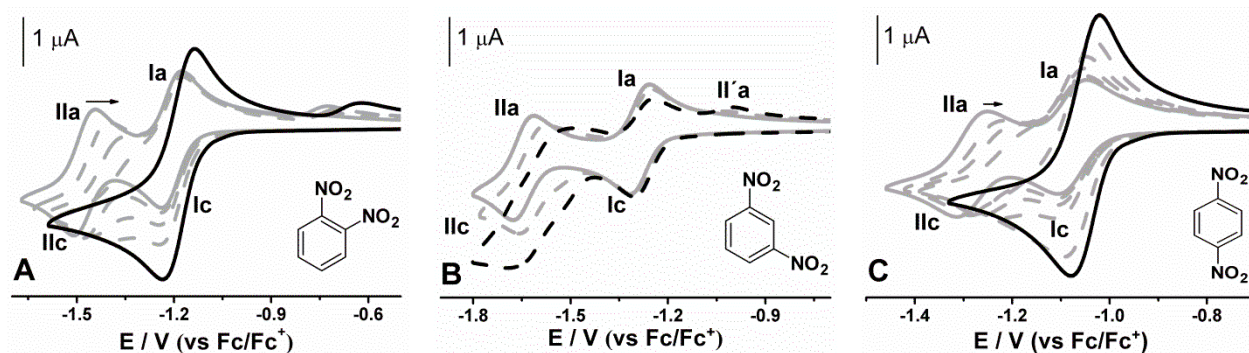
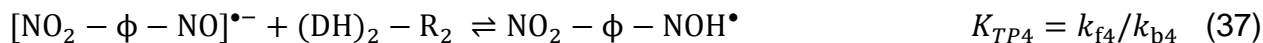
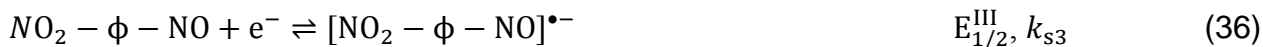
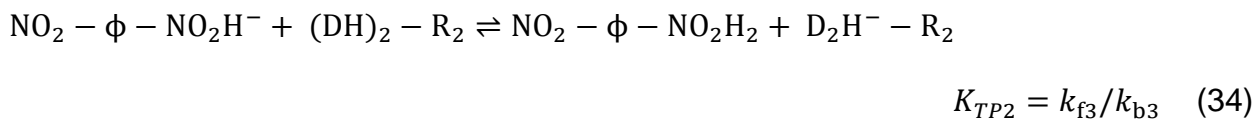
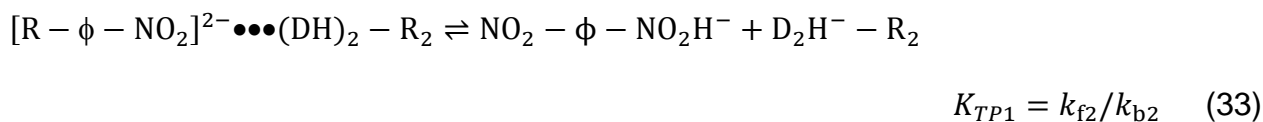
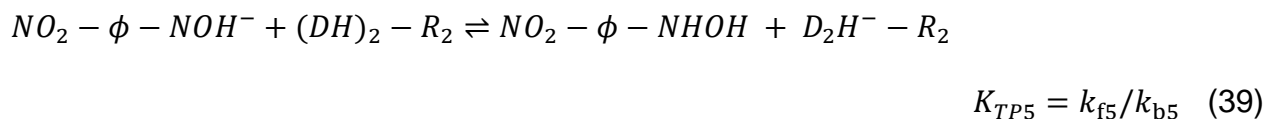


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos para $0.0004 \text{ mol L}^{-1}$ de 1,2-dinitrobenzono (**13**, **A**), 1,3-dinitrobenzono (**4**, **B**), y de 1,4-dinitrobenzono (**14**, **C**), disueltos cada uno en $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ n-Bu}_4\text{NPF}_6$, $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2), con diferentes cantidades de la urea **10** adicionada, como especie donadora de protón: —, $[(\text{HD})_2 - \text{R}_2] = 0 \text{ mol L}^{-1}$; ---, $[(\text{HD})_2 - \text{R}_2] = 0.0006 \text{ mol L}^{-1}$; - · - ·, $[(\text{HD})_2 - \text{R}_2] = 0.006 \text{ mol L}^{-1}$. Las líneas ---, indican voltamperogramas obtenidos a concentraciones intermedias $[(\text{HD})_2 - \text{R}_2]$.

Las adiciones de urea **10** al compuesto **14** ocasionó un desplazamiento inmediato de la segunda señal voltamperométrica hacia valores positivos, fusionándola con la primera a concentraciones elevadas de $(\text{HD})_2 - \text{R}_2$ (0.006 mol L^{-1}), resultando en una sola onda voltamperométrica (Fig. 17C), relacionada con la entrada de dos electrones en una misma condición termodinámica. [18]. Para los sistemas *orto* (**13**) y *meta* (**4**), la segunda señal voltamperométrica pierde su reversibilidad (como se comentó anteriormente para la interacción entre **9** y **13**, en su forma dianión, Fig. 17A y B) y también aparece la señal II^a en valores menos negativos de potencial; esta señal se relaciona con la formación de un derivado de hidroxilamina [18, 52, 109, 110].

El comportamiento electroquímico descrito anteriormente es consistente con resultados previos [18], en donde se propuso que la hidroxilamina es una forma protonada de las especies reducidas, las cuales abstraen protones de las moléculas de DH en la disolución ($\text{NHOH} - \phi - \text{NHOH}$). En función de las estructuras químicas estudiadas, cada sitio de enlace en las ureas $(\text{HD})_2 - \text{R}_2$ podría protonar a cada grupo nitro de los receptores. Con objeto de simplificar su análisis, se asumió que los parámetros termodinámicos y cinéticos de ambos procesos son idénticos. Con estas consideraciones, a continuación se describen las reacciones ocurridas en cualquiera de los dos sitios de enlace (después de formarse el aducto $[\text{R} - \phi - \text{NO}_2]^{2-} \bullet \bullet \bullet (\text{DH})_2 - \text{R}_2$, Ec. 32):





En general, el comportamiento voltamperométrico (Figs. 16 y 17) observado depende de la posición relativa de los grupos nitro en los compuestos **4**, **13** y **14**, y de la naturaleza de los sustituyentes contenidos en cada derivado bidentado dihomooxalix[4]areno **9** y **10**. En particular, las adiciones de urea **10** a las disoluciones de los dinitrobenzenos **4**, **13** y **14**, siendo reducidos, genera desplazamientos de potencial con magnitudes superiores a los observados tras adicionar urea **9**. La urea **10** produce incluso modificaciones más pronunciadas en la forma de las respuestas voltamperométricas obtenidas. Estos resultados sugieren que, dicha urea (conteniendo grupos fenilo en su estructura) incrementa la fuerza (K_b en Ec. 32) de las interacciones $[\text{R} - \phi - \text{NO}_2]^{2-} \cdots (\text{DH})_2 - \text{R}_2$ y la velocidad (k_{f2} en Ec. 33) de los procesos de transferencia de protón. Estos efectos son consistentes con los cambios en electrofilicidad evaluados para las especies reactivas, específicamente con el poder electroceptor local $\sum_k \omega_k^+(r)$, calculado en la región urea de los compuestos **9** y **10** (Tabla 4): el valor de $\sum_k \omega_k^+(r)$ obtenido para el compuesto **10** (-0.0395) es significativamente superior al de la urea **9** (-0.3298). Sin embargo, los resultados experimentales muestran incluso que, además de los efectos termodinámicos ocasionados por las reacciones asociativas, también se tienen cambios en el mecanismo de reacción. Por lo tanto, se requiere una estrategia cinética para evaluar constantes de asociación y de velocidad de transferencia de protón, a partir de las respuestas experimentales.

III.2.2.2. Análisis cinético de la evolución de puentes de hidrógeno en procesos de transferencia de protón

Con objeto de entender como las propiedades moleculares determinan las reacciones asociativas y de transferencia de protón en procesos ETCHB, ocurridas en el segundo proceso de reducción de las moléculas **4**, **13** y **14** (Ecs. 31-39), algunas consideraciones fueron tomadas en cuenta. Por ejemplo, se consideró que solo un

protón y un electrón se transfieren durante el proceso PCET, siguiendo una vía secuencial del tipo TE/TP (Esq. 1). La reacción asociativa (Ec. 32) debe ocurrir como un proceso rápido y reversible. El sistema permanece en equilibrio durante la formación de los aductos (Ec. 32); por lo tanto, k_{f1} y k_{b1} deben ser demasiado grandes. Considerando esto; ambas velocidades fueron fijadas en valores cercanos a la constante de velocidad de una reacción bimolecular limitada por difusión (10^8 s^{-1}) [1]. De manera típica, las reacciones asociativas exhiben voltamperogramas reversibles (controlados por la difusión de las especies) y desplazan el potencial de reducción hacia valores positivos [2-5, 18]. Este caso puede identificarse como un proceso DE [111].

A diferencia de los esquemas de reacción reportados en la literatura para entender mecanismos EC reversibles o irreversibles [53-55], en este caso, la transferencia de protón (Ec. 33) ocurre solo si se forma el complejo enlazado vía puentes de hidrógeno $[\text{R} - \phi - \text{NO}_2]^{2-} \cdots (\text{DH})_2 - \text{R}_2$ (Ec. 32), y la velocidad de transferencia de H (k_{f2}) resulta determinante en la cinética del proceso global. Aunque esta velocidad no depende de manera explícita de la concentración $[(\text{DH})_2 - \text{R}_2]$ en la disolución, dicha relación puede obtenerse al definir K_b (Ec. 32) de la siguiente manera:

$$v_2 = k_{f2} [[\text{NO}_2 - \phi - \text{NO}_2]^{2-} \cdots (\text{DH})_2 - \text{R}_2] = k_{f2} K_b [[\text{NO}_2 - \phi - \text{NO}_2]^{2-}] [(\text{DH})_2 - \text{R}_2] \quad (40)$$

Por lo tanto, el sistema analizado se convierte en una reacción de segundo orden y de manera similar con los procesos asociativos, también depende de la concentración $[(\text{DH})_2 - \text{R}_2]$ (Ec. 40). Este razonamiento implica que deben considerarse los efectos del puente de hidrógeno en el análisis cinético de procesos PCET, una consideración que usualmente no se toma en cuenta [111]. De esta forma, con la simulación del proceso electroquímico descrito en las Ecs. 32-33, despreciando las interacciones ocurridas en la Ec. 30, y tomando en cuenta que las Ecs. 34-39 son lo suficientemente rápidas que no determinan el mecanismo global, se puede realizar una descripción teórica del comportamiento voltamperométrico esperado, al analizar la transición desde la formación de puentes de hidrógeno hacia la transferencia de protón. Dichas simulaciones fueron realizadas considerando al proceso PCET de segundo orden

$E_r C_r C_i$, dependiente de la concentración $[(DH)_2 - R_2]$ en la disolución, en donde las respuestas voltamperométricas obtenidas deben ser función de dos parámetros adimensionales: uno que describe los efectos termodinámicos que genera la reacción asociativa (definido como $K_b[(DH)_2 - R_2]$); y otro que involucra al componente cinético del proceso de transferencia de protón, definido como λ_c [1, 110-112], cuya expresión para un proceso PCET de segundo orden resulta:

$$\lambda_c = K_b * k_{f2} [(DH)_2 - R_2] RT / (vF) \quad (41)$$

Con objeto de evitar una dependencia intrínseca con la velocidad de transferencia de electrón, se consideró para las simulaciones que, el proceso de reducción ocurre demasiado rápido ($k_s = 10000 \text{ cm s}^{-1}$), dentro de la escala de tiempo seleccionada ($v = 1 \text{ V s}^{-1}$). Como resultado del análisis se obtuvo un diagrama cinético de zonas (Fig. 18), cuyas características son descritas en la Tabla 8.

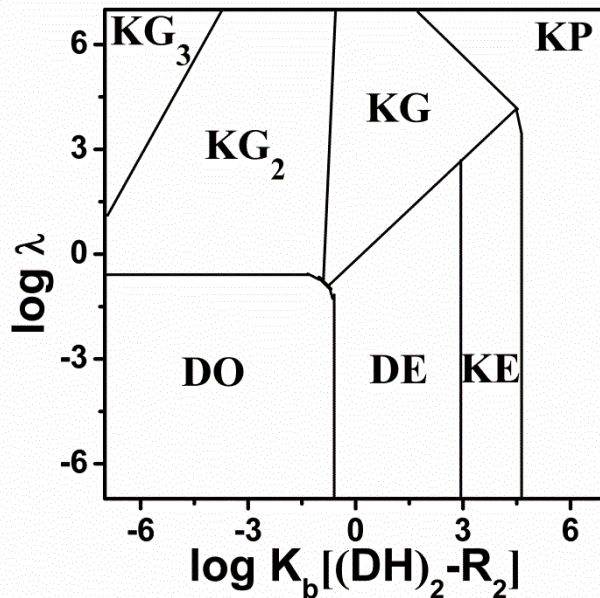


Figura 18. Diagrama cinético de zonas de las variaciones de potencial de pico E_{pc} , en una reacción secuencial que involucra la transferencia de un electrón acoplada con un proceso de TP, considerando los efectos que genera la formación de puentes de hidrógeno como intermediarios en su trayectoria de reacción. Las reacciones son función del parámetro adimensional $K_b[(DH)_2 - R_2]$, y del parámetro cinético $\lambda = K_b * k_{f2} [(DH)_2 - R_2] RT / (vF)$. $k_s = 10000 \text{ cm s}^{-1}$, $v = 1 \text{ V s}^{-1}$; $[(DH)_2 - R_2] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabla 8. Propiedades de pico voltamperométrico de las respuestas obtenidas en función de $[(DH)_2 - R_2]$ y v , a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Zona cinética	Propiedades del pico voltamperométrico	
	Potencial de pico adimensional, ξ_{pc}	Corriente de pico adimensional, $\pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t)$
DO	$\xi_{pc} \neq f(\log [(DH)_2 - R_2]) \neq f(\log v)$	$\pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t) = 0.4463$
DE	$\xi_{pc} \neq f(\log v) = f(\log [(DH)_2 - R_2])$ $\frac{dE_p}{d(\log [(DH)_2 - R_2])} = 60\text{ mV dec}^{-1}$	$\pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t) = 0.4463$
KE	$\xi_{pc} \neq f(\log v) = f(\log [(DH)_2 - R_2])$ $60 > \frac{dE_p}{d(\log [(DH)_2 - R_2])} > 0\text{ mV dec}^{-1}$	$0.4958 > \pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t) > 0.4463$
KP	$\xi_{pc} \neq f(\log [(DH)_2 - R_2]) \neq f(\log v)$	$\pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t) = 0.4958$
KG	$\xi_{pc} = f(\log [(DH)_2 - R_2]) = f(\log v)$ $60 > \frac{dE_p}{d(\log [(DH)_2 - R_2])} > 0\text{ mV dec}^{-1}$ $30 > \frac{dE_p}{d(\log v)} > 0\text{ mV dec}^{-1}$	$0.4958 > \pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t) > 0.4463$
KG ₂	$\xi_{pc} \neq f(\log [(DH)_2 - R_2]) = f(\log v)$ $\frac{dE_p}{d(\log v)} = 30\text{ mV dec}^{-1}$	$0.4958 > \pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t) > 0.4463$
KG ₃	$\xi_{pc} \neq f(\log v) = f(\log [(DH)_2 - R_2])$ $\frac{dE_p}{d(\log [(DH)_2 - R_2])} = 60\text{ mV dec}^{-1}$	$0.4463 > \pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t) > 0.38$

Dichas regiones cinéticas fueron identificadas en base a valores específicos esperados de potencial de pico adimensional ξ_{pc} y de función corriente $\pi^{\frac{1}{2}}\chi(\sigma t)$, para las respuestas voltamperométricas (ver anexos) [54, 111, 113]. En general, los voltamperogramas obtenidos en las zonas DO y DE muestran un comportamiento reversible, pero las reacciones químicas irreversibles se localizan en la región KP. Aunque en las zonas KE, KG, KG₂ y KG₃, aparece una reversibilidad parcial, el sistema sigue controlado por la cinética del proceso de transferencia de protón.

Con este diagrama cinético se pueden explicar los resultados experimentales obtenidos en esta sección. Al incrementar la concentración $[(DH)_2 - R_2]$ en la disolución, los sistemas ETCHB deben exhibir transiciones entre las zonas DO y DE, en donde los picos catódico y anódico II se desplazan hacia valores positivos de potencial, sin observarse una pérdida considerable en la reversibilidad de los procesos. En base a esto, se pueden estimar valores de K_b (p. ej., realizando regresiones no lineales entre E_{pc} vs $\log K_b[(DH)_2 - R_2]$, Fig. 19) [1, 2]. Considerando las interacciones entre la urea **9** y los isómeros de dinitrobenceno **4** y **14** (como especies dianión), en adición a los resultados obtenidos para la urea **10** con el isómero **14** (Figs. 16B, 16C, y 17C), los sistemas deben experimentar transiciones ente las zonas DO y DE,

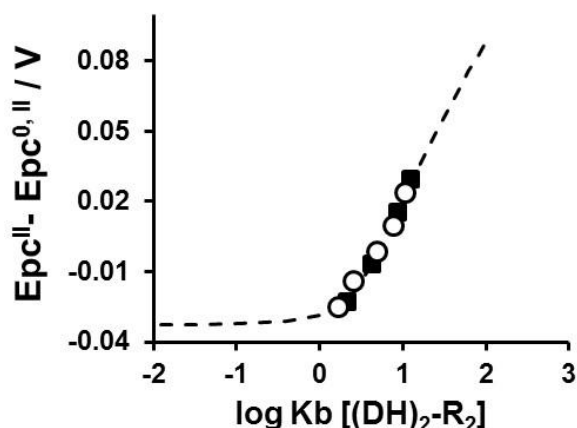


Figura 19. Variaciones experimentales del potencial de pico E_{pc} para 1,4-dinitrobenceno en función del parámetro adimensional $K_b[(DH)_2 - R_2]$, para diferentes concentraciones de las ureas bidentadas dihomooxalix[4]areno **9** y **10**, sustituidas con grupos *t*-Bu (O) *t* Ph (■), respectivamente.

Para los sistemas que involucran efectos de transferencia de protón, solo se usaron las regiones en las que se tiene una dependencia explícita con la concentración $[(DH)_2 - R_2]$, como se observa en los resultados experimentales. Este comportamiento ocurre en la zona KG, en donde se observa la transición desde un control puramente difusional hacia condiciones puramente cinéticas. Bajo estas circunstancias, los valores experimentales de E_{pc}^{II} y las curvas trabajo simuladas pueden utilizarse para analizar efectos termodinámicos y cinéticos. (Fig. 20). Con este objetivo, se tomaron curvas trabajo considerando una amplia gama de valores de λ (Ec. 41), a lo largo de las variaciones del parámetro $K_b[(DH)_2 - R_2]$. De este análisis se estimaron valores experimentales de K_b y de k_{f2} , ordenándolos en la Tabla 9. Note que solo se obtuvieron

valores de k_{f2} (Tabla 9) y se despreciaron las etapas restantes de protonación, ya que estas típicamente no son determinantes en la velocidad de reacción [52, 109, 110], y no fueron consideradas en el mecanismo usado para las simulaciones.

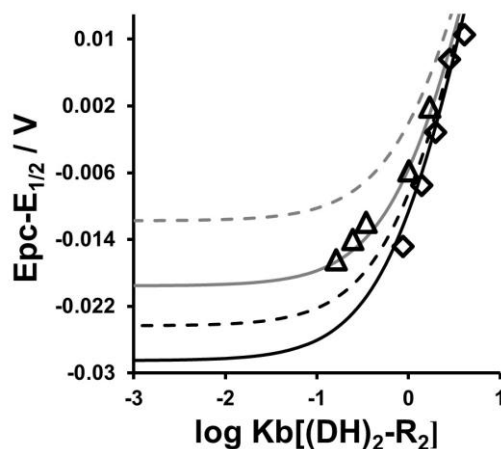


Figura 19. Variaciones experimentales del potencial de pico E_{pc} para el segundo proceso de reducción de 1,2-dinitrobenzénico (\diamond) y 1,3-dinitrobenzénico (Δ), en función del parámetro adimensional $K_b[(DH)_2 - R_2]$, para diferentes concentraciones de la urea bidentada dihomooxalix[4]areno **10**, conteniendo grupos Ph. Las líneas representan variaciones simuladas para diferentes valores: línea negra, $\log \lambda = -7$; línea negra discontinua, $\log \lambda = -0.6$; línea gris, $\log \lambda = 0$; y línea gris discontinua, $\log \lambda = 0.6$.

Tabla 9. Datos termodinámicos y cinéticos obtenidos al ajustar las variaciones experimentales de E_{pc}^{II} con aquellos obtenidos al simular los procesos ETCHB.

Dinitrocompuesto	t-Bu-Urea (9)		Ph-Urea (10)	
	K_b ($\times 10^{-2} M^{-1}$)	k_{f2} ($M^{-1} s^{-1}$)	K_b ($\times 10^{-2} M^{-1}$)	k_{f2} ($M^{-1} s^{-1}$)
1,2-DNB (13)	12	Determinado por el error experimental	103	~ 5
1,3-DNB (4)	13	N.A	18	~ 25
1,4-DNB (14)	17	N.A	220	N. A.

^a N. A: dato no adquirido

Del análisis realizado, la urea **10**, que contiene grupos fenilo en su estructura (Ph) es un mejor receptor de puente de hidrógeno, en comparación con la urea **9** que contiene grupos *t*-Bu. Tomando en cuenta a la urea **10**; sus grupos fenilo, y debido a que incrementan la acidez de los fragmentos NH en la región urea [19, 20], son fundamentales para que ocurran los procesos de transferencia de protón durante el segundo proceso de reducción de los isómeros **4**, **13** y **14**. En general, las ureas **9** y **10**

exhiben valores de K_b significativamente superiores al interactuar con especies dianión, en comparación con los datos obtenidos en la Sección III.1.1 (Tabla 1), en donde se estudiaron sus interacciones con especies radical anión, lo que es consistente con el análisis reportado por Smith y col., ya que dichos autores demostraron que, este tipo de dianiones electrogenerados son especies que poseen una elevada capacidad receptora de protón [18]. Por otro lado, los datos de la Tabla 9 revelan incluso una clara dependencia de las ureas **9** y **10**, dependiendo del padrón de sustitución en los dinitrobenzenos. Como se observó en otro estudio, pero con el uso de 1,3-difenilurea, el isómero 1,3-DNB es el más propenso a ser protonado por las ureas que contienen grupos fenilo en su estructura. Dicho isómero *meta* no tiene una resonancia directa entre sus dos grupos nitro, resultando en una menor deslocalización de la carga negativa y, por lo tanto, es un fuerte receptor de puente de hidrógeno. Este efecto provoca incluso un incremento en la velocidad del proceso de transferencia de protón (Tabla 9), lo que conduce a un decremento en la estabilidad de los intermediarios enlazados vía puente de hidrógeno. En el caso de la urea **4**, que contiene grupos *t*-Bu; su ligera preferencia hacia el isómero 1,4-DNB podría relacionarse con el impedimento estérico causado por los grupos *t*-Bu. Por otro lado, los resultados cinéticos sugieren que, las reacciones asociativas entre el compuesto **5** y los isómeros **2** y **3**, son rápidamente afectadas por una reacción lenta de transferencia de protón, lo que fue detectado de manera experimental: aunque la reacción de transferencia de protón es relativamente lenta (p. ej., considerando el valor de $k_{f2} \sim 5$) sus efectos causan una importante pérdida en la reversibilidad experimental (Fig. 17B). Estos resultados sugieren que, en futuros trabajos, se podría incrementar el valor de k_{f2} , si se adicionan grupos electroattractores (p. ej., CF_3 , NO_2) a los sustituyentes fenil urea, lo que en efecto incrementa la acidez de los protones NH en la región urea. La preparación de estas moléculas podría proveer transiciones interesantes para estudiar comportamientos en las regiones cinéticas KG_2 , KG_3 , y KP , que no fueron observadas en este trabajo.

III.2.3. Procesos PCET en especies bi-radical dianión

De la discusión previa, se puede detectar que los grupos fenilo contenidos en la estructura química de la especie donadora de protón **10**, fueron los responsables de mostrar la transición desde la formación de puentes de hidrógeno hacia la transferencia de protón. Por otro lado, en la sección 11.2.1 de este trabajo, se analizaron procesos asociativos con especies bi-radical dianión. Dado que el principal objetivo de este trabajo es detectar y estudiar procesos PCET, se consideró extender el análisis de dichas especies bi-radical dianión (electrogeneradas a partir de **2**, **11** y **12**) pero en presencia de 1,3-difenilurea (compuesto **15**, Esq. 3B). A continuación se presentan los voltamperogramas obtenidos para el primer proceso de reducción:

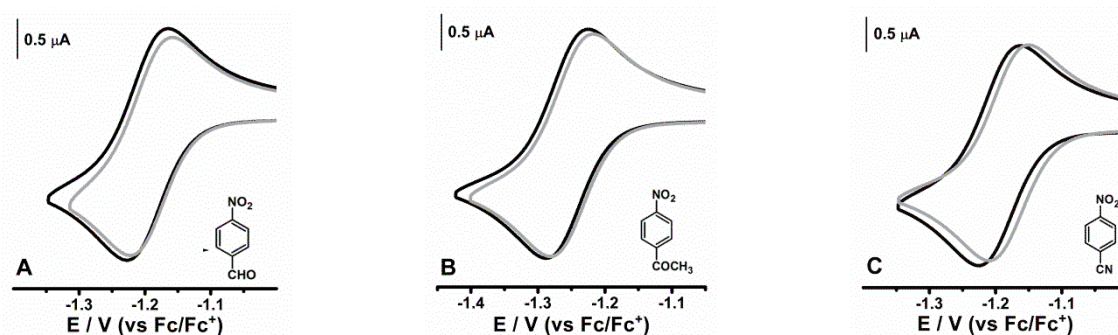


Fig. 20. Voltamperogramas cíclicos para 0.001 mol L^{-1} de *p*-nitrobenzaldehido (**11**, **A**), *p*-nitroacetofenona (**12**, **B**), y de *p*-nitrobenzonitrilo (**2**, **C**), disueltos cada uno en DMSO/ 0.1 mol L^{-1} $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2), con diferentes cantidades de 1,3-difenilurea adicionada (**15**): —, $[\text{DH}] = 0 \text{ mol L}^{-1}$; (A) —, $[\text{DH}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; (B) —, $[\text{DH}] = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$; y (C) —, $[\text{DH}] = 0.012 \text{ mol L}^{-1}$.

A diferencia de los experimentos realizados con 1,3-dietilurea (Fig. 12, señales **I_c** e **I_a**), en este caso, si se observan desplazamientos de potencial hacia valores positivos en función de la concentración $[\text{DH}]$ (Fig. 20). Este comportamiento es similar al reportado por Smith y col. [4, 5] para el mismo tipo de sistemas analizados, e indica interacciones específicas vía puentes de hidrógeno, entre el grupo nitro reducido de cada nitrocompuesto (**2**, **11** y **12**) y la 1,3-difenilurea. Las reacciones ocurridas pueden representarse con las Ecs. 18 y 19 (Sección III.1.1).



Para calcular K_b , se ajustaron las variaciones experimentales $E_{1/2}([DH])$ a la Ec. 10, obteniendo los siguientes resultados: $K_b = 52.3 (\pm 2.7)$, $33.4 (\pm 1.6)$ y $23.8 (\pm 2.7)$, para **12**, **2** y **11**, respectivamente. Las adiciones de urea afectan incluso a la segunda señal voltamperométrica (relacionada con la formación de especies bi-radical dianión, Ec. 24):

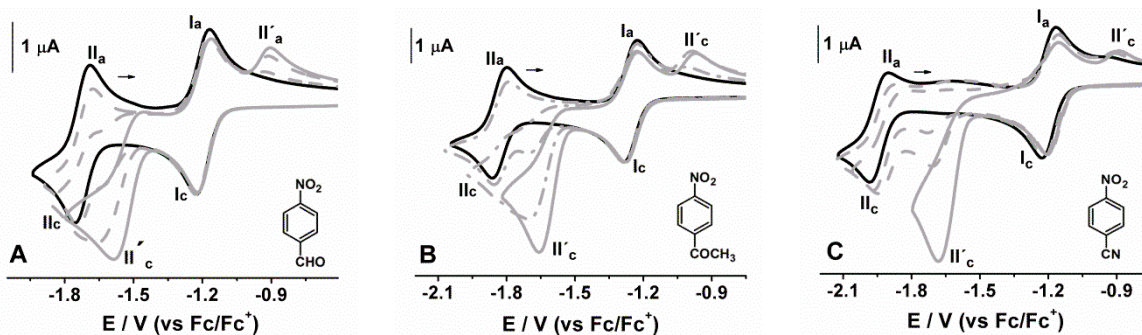
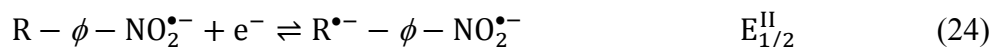


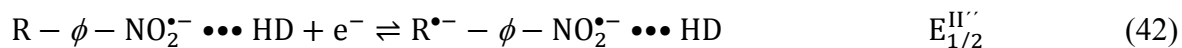
Fig. 21. Voltamperogramas cíclicos para 0.001 mol L^{-1} de *p*-nitrobenzaldehido (**11**, **A**), *p*-nitroacetofenona (**12**, **B**), y de *p*-nitrobenzonitrilo (**2**, **C**), disueltos cada uno en $\text{DMSO}/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ n-Bu}_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2), con diferentes cantidades de 1,3-difenilurea adicionada (**15**): —, $[\text{DH}] = 0 \text{ mol L}^{-1}$ y; — —, $= 0.007 \text{ mol L}^{-1}$. Las líneas discontinuas indica la obtención de voltamperogramas a concentraciones intermedias de DH.



Con el incremento en la concentración de 1,3-difenilurea en la disolución, la segunda onda voltamperométrica (Fig. 21) permanece reversible y en el mismo valor de potencial. Sin embargo, sus señales II_a y II_c tienden a disminuir y desaparecen a concentraciones elevadas de DH (0.007 mol L^{-1}), indicando que en estas condiciones la Ec. 24 no sucede; lo que era de esperarse, debido a que $\text{R} - \phi - \text{NO}_2^{\bullet-}$ ya no existe en la disolución: en su lugar se tienen especies $[\text{R} - \phi - \text{NO}_2^{\bullet-} \bullet\bullet\bullet \text{DH}]$ (Ec. 19). A expensas de este proceso, una nueva señal de reducción irreversible es detectada (Fig. 21, pico $\text{II}'_c/\text{II}'_a$), localizada en valores intermedios de potencial (entre los picos I_c y II_c), la cual se intensifica y desplaza hacia valores positivos, a medida que incrementa la concentración $[\text{DH}]$ en la disolución.

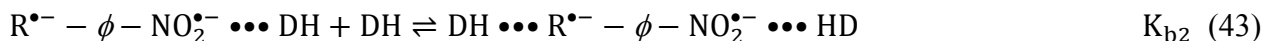
De acuerdo con la sección III.2.1 de este trabajo, la segunda entrada de electrón al complejo $[\text{R} - \phi - \text{NO}_2^{\bullet-} \bullet\bullet\bullet \text{DH}]$ ocurre a través de su grupo sustituido R. El puente de hidrógeno estabiliza carga y por lo tanto, es más fácil reducir a este complejo (Ec. 42)

que a la especie $R - \phi - NO_2^{\bullet-}$, ocasionando que el proceso se traslade a una condición termodinámica más favorable (proceso $II'c/II'a$).



Sin embargo, este mecanismo no explica la pérdida en reversibilidad observada al adicionar urea (Fig. 21). En primera instancia podría pensarse que, la reducción del grupo R incrementa la reactividad del grupo nitro reducido y en efecto, dicho grupo nitro recibe el protón de la especie DH que lo enlaza (mediante un proceso irreversible), pero este mecanismo $C_rE_rC_i$ generaría desplazamientos de potencial en dirección opuesta (hacia valores negativos); lo que es inconsistente con las observaciones experimentales. Adicionalmente, y con el incremento en la concentración [DH] en la disolución, la señal de reducción debería evolucionar en una onda de 3 electrones, necesarios para formar compuestos de hidroxilamina [18, 52, 109, 110], pero esto no sucede, ya que la corriente del pico $II'c$ (en los 3 casos) cuando mucho incrementa al doble (con respecto al proceso de reducción Ic), aún a concentraciones elevadas de urea (0.02 mol L^{-1}); por lo que dicho proceso irreversible no está relacionado de manera directa con el grupo nitro de cada nitrocompuesto estudiado.

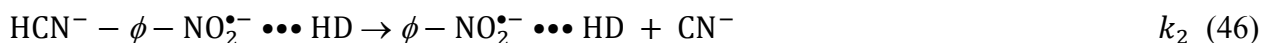
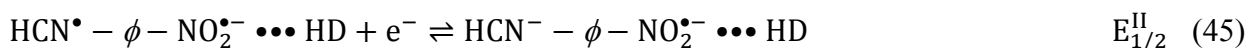
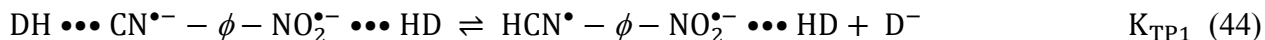
Smith y col. [18], estudiaron interacciones entre 1,3-difenilurea y dianiones electrogenerados a partir de *p*-dinitrobenceno, reportando estequiometrías de interacción 1:2, en donde cada grupo nitro se enlaza con una molécula de DH. De manera similar, se propone que el fragmento $R^{\bullet-}$ en la estructura química del complejo $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-} \cdots DH$ (Ec. 42) se comporta como otro sitio de reconocimiento:



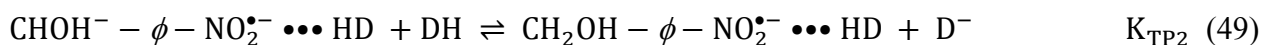
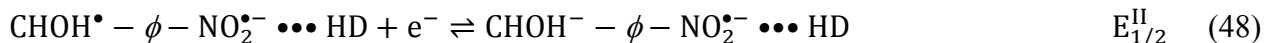
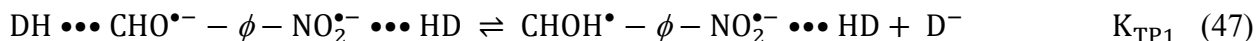
Esta ecuación explica porque la adición de urea a la disolución desplaza el potencial de la señal $II'c$ (una vez formado, Fig. 21) hacia valores positivos. Por otro lado, se ha demostrado que la acetofenona, benzaldehído, y benzonitrilo, los 3 en medio prático, experimentan procesos PCET que involucran la entrada de dos electrones al sistema

[114-116]. Por ello, se propone que, una vez formados los intermediarios $DH \bullet\bullet\bullet R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-} \bullet\bullet\bullet HD$ en la disolución (Ec. 44), estos evolucionan en un proceso de transferencia de protón involucrando sus grupos sustituidos CN, CHO y $COCH_3$ de la siguiente manera:

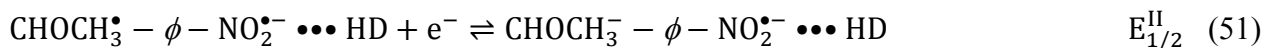
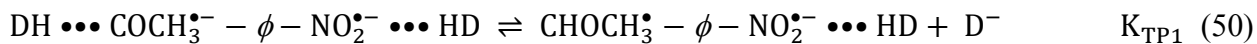
Compuesto 2:



Compuesto 11:



Compuesto 12:



Actualmente se está trabajando en las simulaciones voltamperométricas para construir un diagrama cinético de zonas de estos mecanismos, en función de $K_b[\text{DH}]$ y del parámetro cinético λ (Ec. 41), de manera similar con lo que se hizo para los sistemas dinitrobenceno estudiados (Esq. 6), con el que se podrían obtener los valores experimentales de K_{b2} y k_{f1} del sistema, a partir de las variaciones de corriente de pico y potencial de electrodo detectadas (Fig. 21); esto sería útil para entender el efecto de los sustituyentes CN, CHO y COCH₃ sobre la cinética de los procesos PCET ocurridos en las moléculas **2**, **11** y **12**, ya que estas moléculas presentan diferencias significativas en la corriente de su pico de reducción (Fig. 21, señal II'c) a una misma concentración [DH]. De acuerdo a la literatura, estos mecanismos están limitados por su primera etapa de protonación, K_{TP1} . [114-119]. Con esta consideración y simulando las Ecs.18, 19, 24, 42-44, 47 y 50, se obtuvo como resultados preliminares la descripción cualitativa de los efectos de la concentración [DH] sobre la forma y posición de los voltamperogramas obtenidos (Fig. 22):

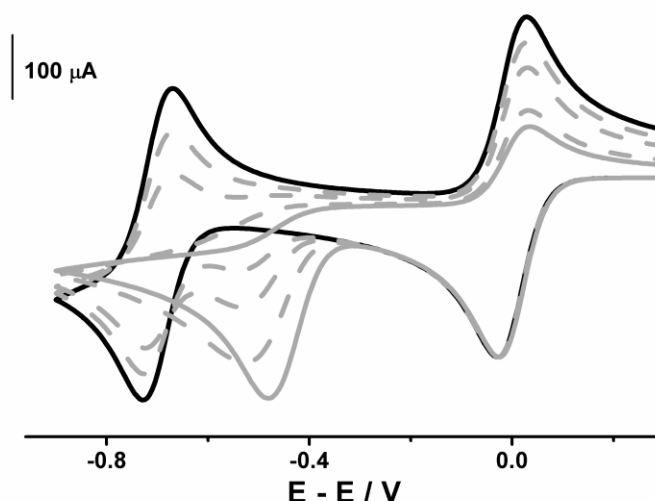


Fig. 22. Voltamperogramas simulados considerando el mecanismo descrito por las Ecs.18, 19, 24, y 42-44, en función de la concentración de DH adicionada: —, [DH] = 0 mol L⁻¹ y; ---, = 0.004 mol L⁻¹. Área de ET: 1 cm². $K_{b1} = (1 \times 10^7)/(3.33 \times 10^7)$, $K_{b2} = (1 \times 10^{11})/(6.67 \times 10^7)$, $K_{TP1} = 5 \times 10^4$, $k_{f1} = 1000$, $k_{s1} = k_{s2} = k_{s3} = 1 \text{ cm s}^{-1}$. $E_{1/2} = 0 \text{ V}$, $E_{1/2}^{II'} = -0.7 \text{ V}$, $E_{1/2}^{II''} = -0.5 \text{ V}$. $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$; $\alpha = 0.5$. $D = 1\text{E-}5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Cabe mencionar que, el grupo nitro de los sistemas estudiados en esta sección también tiene la posibilidad de protonarse, incluso en ausencia de urea; este proceso debería detectarse en valores de potencial más negativos con respecto al proceso II'c (Fig. 21). Sin embargo, y en ausencia de urea, no se observaron señales que indiquen su

presencia, considerando la ventana de potencial comprendida entre la barrera del disolvente y el proceso II'c, como se muestra en la Fig. 23 (línea —).

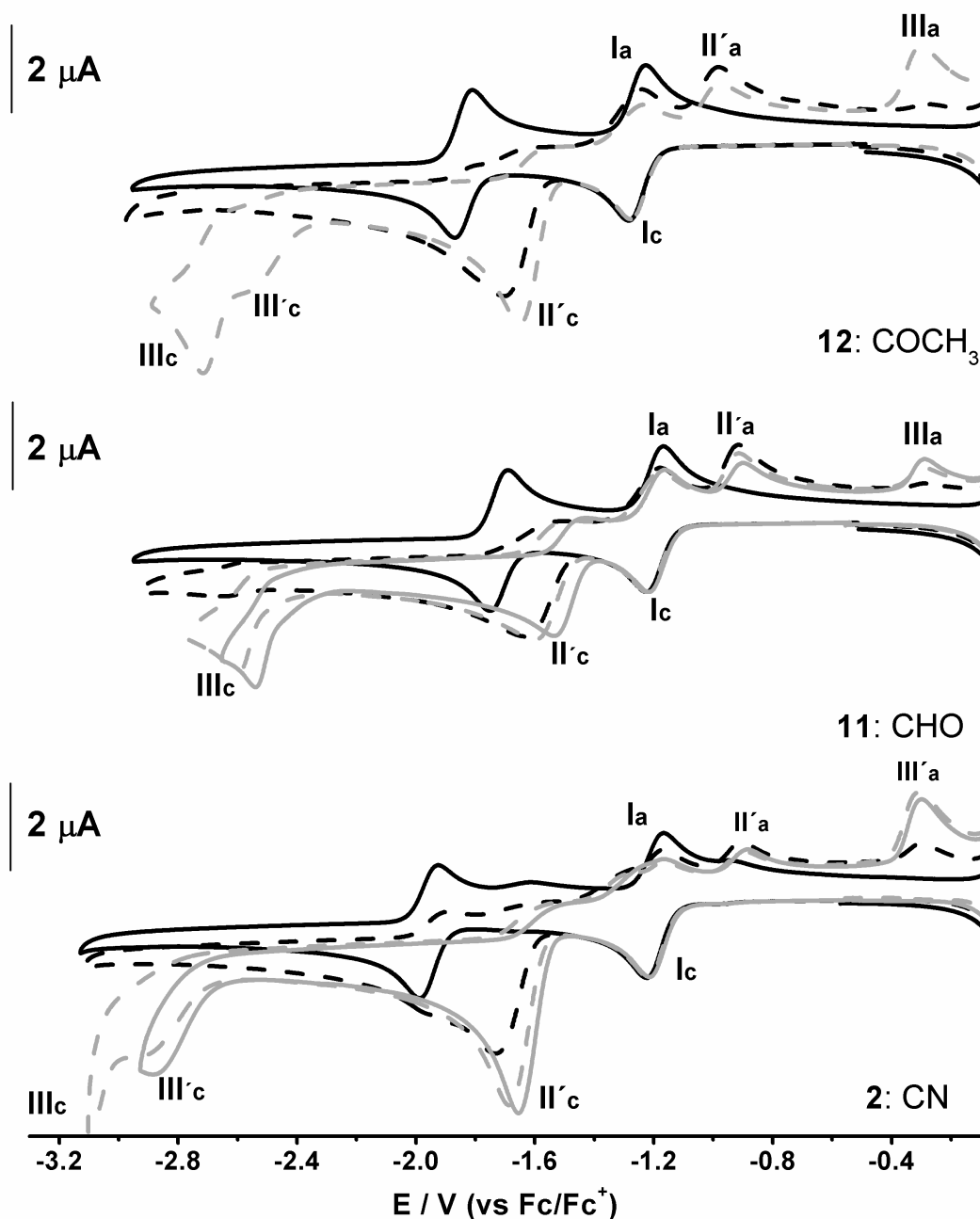


Fig. 23. Voltamperogramas cíclicos para 0.001 mol L^{-1} de *p*-nitrobenzonitrilo (**2**, **CN**), *p*-nitrobenzaldehido (**11**, **CHO**), y de *p*-nitroacetofenona (**12**, **COCH₃**), disueltos cada uno en DMSO/ 0.1 mol L^{-1} $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2), con diferentes cantidades de 1,3-difenilurea adicionada (**15**): —, $[\text{DH}] = 0 \text{ mol L}^{-1}$; ---, $[\text{DH}] = 0.003 \text{ mol L}^{-1}$; - · - ·, $[\text{DH}] = 0.008 \text{ mol L}^{-1}$ y; — — —, $[\text{DH}] = 0.016 \text{ mol L}^{-1}$.

Como se comentó anteriormente, las especies dianión electrogeneradas a partir de los compuestos **2**, **11** y **13** experimentan proceso PCET con 1,3-difenilurea en DMSO, exhibiendo la señal irreversible II'c (Fig. 23), la cual incrementa en corriente al adicionar

urea a la disolución. A concentraciones elevadas de [DH] ($> 0.003 \text{ mol L}^{-1}$), la corriente de la señal **II'c** alcanza un valor límite (\sim corriente relacionada a la entrada de 2 electrones) y se mantiene constante, pero un nuevo proceso irreversible comienza a surgir en valores de potencial cercanos a la barrera del disolvente (señal **IIIc/ IIIa**), el cual se favorece con el incremento de DH en la disolución. Por lo tanto, se propone que las especies protonadas durante el proceso **II'c** (de los compuestos **2**, **11** y **12**) evolucionan en otro proceso de transferencia de protón, pero ahora a través del grupo nitro de los sistemas estudiados, lo que genera la señal irreversible **IIIc**. Es importante resaltar que, el sustituyente R protonado (durante el proceso **II'c**) de las moléculas $R - \phi - \text{NO}_2$ estudiadas, afecta de manera significativa la energética del proceso de protonación ocurrido en el grupo NO_2 , ocasionando que este último proceso ocurra en una condición termodinámica mucho más favorable, en comparación con la energía requerida para descomponer al disolvente.

III.2.4. CONCLUSIONES

Se analizaron las respuestas voltamperométricas del primer y segundo procesos de reducción de derivados de nitro- y dinitrobenzoceno en medio aprótico, en presencia y ausencia de concentraciones crecientes de diferentes ureas adicionadas al medio.

Se estabilizaron especies dianión electrogeneradas a partir de *p*-nitrobenzaldehído, *p*-nitroacetofenona y de *p*-nitrobenzonitrilo en DMSO, a temperatura ambiente. Estos intermediarios fueron caracterizados empleando cálculos de estructura electrónica. Los resultados obtenidos revelaron que, la segunda entrada de electrón a las moléculas ocurre a través de sus grupos sustituidos R (CHO, COCH₃ y CN), y que el sistema estabiliza la carga formando estructuras bi-radical dianión, $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$.

Dichas estructuras $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$ se enlazan vía puentes de hidrógeno con 1,3-dietilurea; su fuerza de enlace (cuantificada por K_b) depende de la naturaleza de sus grupos sustituidos R (CN, CHO, o COCH₃). Estos efectos fueron parametrizados al correlacionar K_b con el poder electrodonador (ω^- : global; o local, en la región $R^{\bullet-}$) de cada especie bi-radical dianión. Los resultados obtenidos revelaron que, la urea adicionada enlaza preferentemente al fragmento $R^{\bullet-}$ de la especie $R^{\bullet-} - \phi - NO_2^{\bullet-}$.

En presencia de 1,3-difenilurea, las especies bi-radical dianión electrogeneradas experimentaron reacciones asociativas y procesos de transferencia de protón, en sus fragmentos $NO_2^{\bullet-}$ y $R^{\bullet-}$, respectivamente. Sin embargo, se requiere información adicional para estimar los parámetros termodinámicos y cinéticos del sistema.

Se obtuvo una evidencia experimental de la evolución de puentes de hidrógeno en procesos de TP, durante el estudio de procesos ETCHB en acetonitrilo, entre especies dianión electrogeneradas a partir de isómeros de dinitrobenzoceno y derivados de urea bidentadas dihomooxalix[4]areno, conteniendo grupos t-Bu (**9**), o Ph (**10**) en su estructura.

Para analizar estos sistemas, se consideró un mecanismo de segundo orden del tipo $E_rC_rC_i$, en donde la reacción asociativa evoluciona en un proceso de TP. Así, las respuestas voltamperométricas se vuelven función de dos parámetros adimensionales: el primero relacionado con la reacción asociativa ($K_b[DH]$), y el segundo con el proceso

de TP ($\lambda_c = k_{f2}[DH]RT/(vF)$). Como resultado de las simulaciones se obtuvo, un diagrama cinético de zonas que explica las condiciones termodinámicas y cinéticas que determinan la transición desde la formación de puentes de hidrógeno hacia la transferencia de protón, en procesos acoplados de transferencia de protón y electrón, exhibiendo su comportamiento electroquímico esperado.

Los resultados termodinámicos y cinéticos obtenidos revelaron que, los grupos fenilo, contenidos en la estructura química del compuesto **10**, fueron los responsables de mostrar la transición entre la formación de puentes de hidrógeno y la transferencia de protón. El isómero 1,3-dinitrobenceno ($k_{f2} \sim 25 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mostró la constante de transferencia de protón más alta, en comparación con el valor obtenido para el 1,2-dinitrobenceno ($k_{f2} \sim 5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mientras que el sistema 1,4-dinitrobenceno no exhibió procesos de transferencia de protón, dentro de las condiciones experimentales utilizadas para la experimentación.

III.2.5. REFERENCIAS

- [85]. H. Lund, J. Simonet. *J. Electroanal. Chem.* 1975, 65, 205-218.
- [86]. D. H. Evans. *Chem. Rev.* 2008, 2113-2144.
- [87]. R. A. Malmsten, H. S. While. *J. Electrochem. Soc.* 1986, 133, 1067-1068.
- [88]. W. H. Smith. A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 5203-5210.
- [89]. B. K. Kwiatek, M. K. Kalinowski. *J. Electroanal. Chem.* 1987, 226, 61-67.
- [90]. T. Teherani, A. J. Bard. *Acta Chemica Scandinavica.* 1983, 37, 413-422.
- [91]. B. Kwiatek, M. K. Kalinowski. *J. Electroanal. Chem.* 1987, 226, 61-67.
- [92]. V. D. Parker. *Advances in Physical Organic Chemistry.* 1983, 19, 131-222.
- [93]. B. S. Jensen, V. D. Parker. *J. C. S. Chem. Com.* 1974, 367-368.
- [94]. Y. M. Kargin, V. Z. Kondranina, N. I. Semakhina. *Russ. Chem. Bull.* 1971, 20, 222-226.
- [95]. M. Hillebrand, E. Volanschi. *J. Electroanal. Chem.* 1988, 256, 95-109.
- [96]. E. Constantinescu, M. Hillebrand, E. Volanschi. *J. Electroanal. Chem.* 1988, 256, 95-109.
- [97]. H. Sagae, M. Fujihira, T. Osa, H. Lund. *Chemistry Letters.* 1979, 793-796.
- [98]. M. Ciureanu, M. Hillebrand, A. Meghea, E. Volanschi. *J. Electroanal. Chem.* 1988, 239, 227-237.
- [99]. M. K. Polievktov, I. G. Markova, A. F. Oleinik. *Chemistry of heterocyclic compounds.* 1977, 13, 131-137.
- [100]. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. *Chem. Rev.* 1991, 165-195.
- [101]. P. Zuman, *Substituent Effects in Organic Polarography, 1st ed.*, Plenum Press, New York, 1967, 23-41, pp. 12.
- [102]. V. D. Parker. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 98-103.

- [103]. V. A. Sauro, M. S. Workentin. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 831-838.
- [104]. M. Mohammad, A. Rauf, S. Rauf, M. Tariq. *J. Phys. Org. Chem.* 2012, 25, 1269-1274.
- [105]. M. F. Nielsen, V. D. Parker. *Acta Chemica Scandinavica B.* 1988, 42, 93-100.
- [106]. M. A. Syroeshkin, A. S. Mendkovick, L. V. Mikhal chenco, A. Rusakov, V. P. Gulytai. *Russian Chemical Bulletin, International Edition.* 2009, 58, 468-472.
- [107]. A. S. Mendkovich, M. A. Syroeshkin, L. V. Mikhalchenko, A. I. Rusakov, V. P. ultyai. *Russian Chemical Bulletin, International Edition.* 2008, 57, 1492-1495.
- [108]. A. E. Kaifer. In; *Electrochemistry of Functional Supramolecular Systems*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2009; 59-85 pp.
- [109]. A. I. Pérez-Jiménez, C. Frontana. *Electrochim. Acta.* 2012, 82, 463-469.
- [110]. C. Amatore, G. Capobianco, G. Farnia, G. Sandoná, J. M. Savéant, M. G. Severin, E. Vianello. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1815.
- [111]. M. Mastragostino, L. Nadjo, J. M. Savéant. *Electrochim. Acta.* 1968, 13, 721-749.
- [112] J. M. Savéant. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 8995-9001.
- [113]. R. S. Nicholson, I. Shain. *Anal. Chem.* 1964, 36, 706.
- [114]. Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura. *Chem. Lett.* 2006, 35, 410-411.
- [115]. Z. Shu-Feng, W. La-Xia, W. Huan, L. Jia-Xing, A. M. Bond, J. Zhang. *Green. Chem.* 2011, 13, 3461-3468.
- [116]. O. Manousek, P. Zuman, O. Exner. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 1968, 33, 3979.
- [117]. A. M. Romanin, A. Gennaro, E. Vianello. *J. Electroanal. Chem.* 1978, 88, 175-185.
- [118]. G. Kleiner, A. Tarnopolsky, S. Hoz. *Org. Lett.* 2005, 7, 4197-4200.

[119]. J. M. Savéant, D. Tessler. *The Journal of Physical Chemistry*. 1978, 82, 1723-1727.

CONCLUSIONES GENERALES

Se estudiaron interacciones entre especies radical anión y dianión electrogeneradas a partir de nitrocompuestos con ureas actuando como moléculas donadoras de protón (DH), incluyendo derivados de urea bidentada dihomooxalix[4]areno, con objeto de evaluar efectos de sustituyente sobre las capacidades receptora y donadora de protón en las especies reactivas. Los resultados obtenidos revelaron que:

Independientemente de la urea utilizada como especie DH, las especies radical anión estabilizaron al protón formando puentes de hidrógeno intermoleculares; los efectos de sustituyente en estas interacciones fueron parametrizados empleando cálculos de estructura electrónica, obteniendo relaciones lineales entre propiedades calculadas para las especies receptora (poder electrodonador global, ω^-) y donadora (poder electroceptor local, $\sum_k \omega_k^+(r)$, en la región urea) de protón, con sus correspondientes valores experimentales de constantes de asociación (K_b).

Se estabilizaron especies bi-radical dianión electrogeneradas a partir de *p*-nitrobenzonitrilo, *p*-nitrobenzaldehído y de *p*-nitroacetofenona, a temperatura ambiente, las cuales experimentaron procesos asociativos y de transferencia de protón (TP), a través de sus grupos sustituidos (CN, CHO y COCH₃), con 1,3-dietilurea y 1,3-difenilurea, respectivamente.

Se presentan una evidencia experimental de la evolución de puentes de hidrógeno en procesos de TP, en sistemas compuestos de *o*- y *m*-dinitrobenzenos (como dianiones) interactuando con urea bidentada dihomooxalix[4]areno conteniendo grupos fenilo en su estructura.

Se emplearon simulaciones voltamperométricas para construir un diagrama cinético de zonas, considerando un mecanismo E₁C₁C_i de segundo orden, en el cual se explican las condiciones termodinámicas y cinéticas que determinan la transición desde la formación

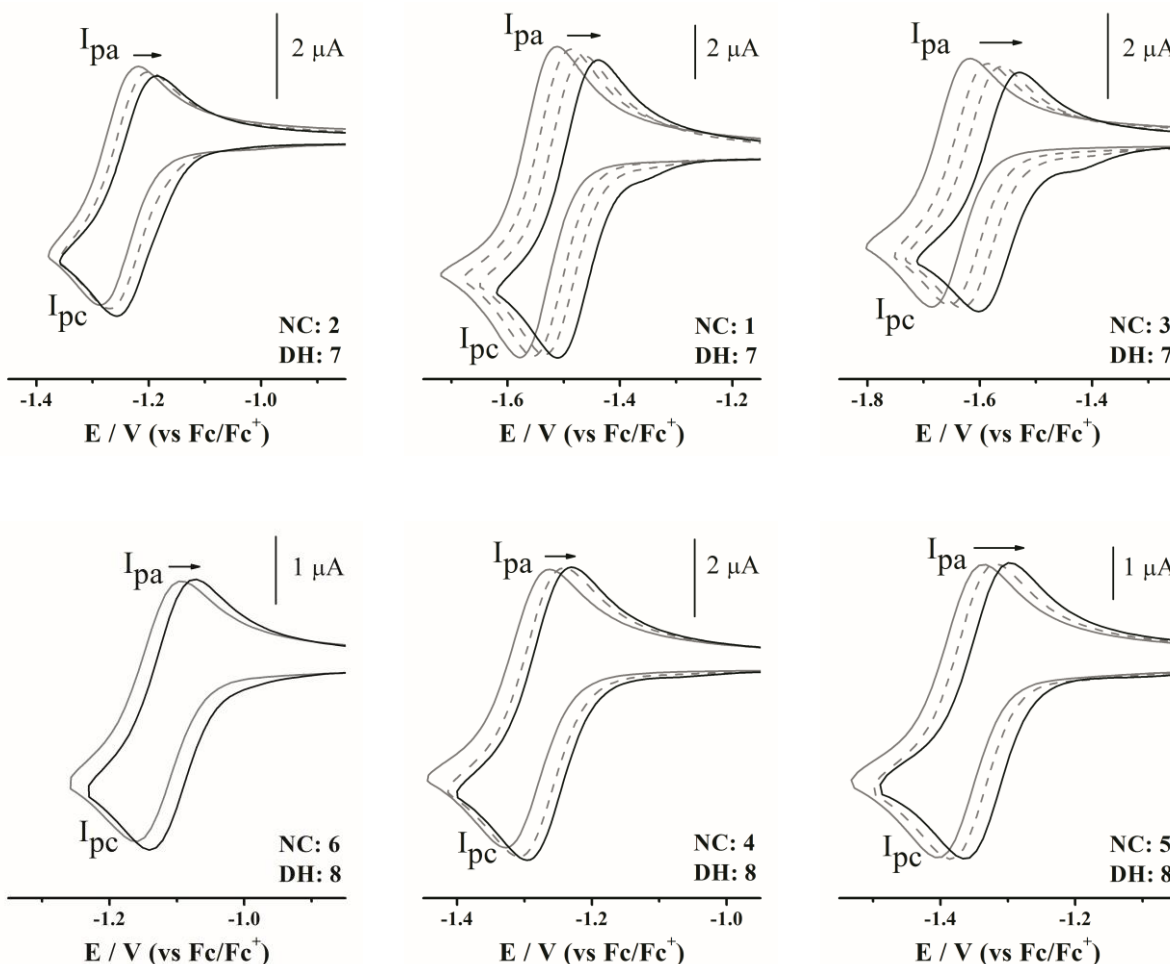
de puentes de hidrógeno intermoleculares hacia la transferencia de protón. Este diagrama cinético funcionó incluso para estimar los valores experimentales de constantes de transferencia de protón (k_f) y de asociación (K_b) para los sistemas dinitrobenceno interactuando.

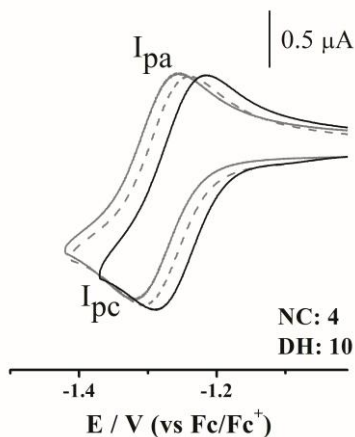
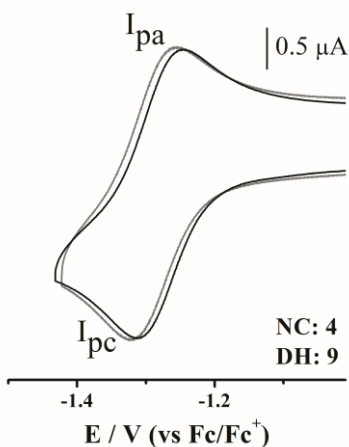
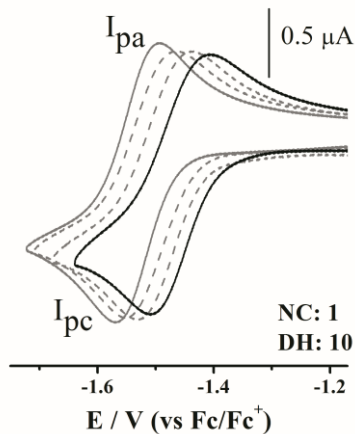
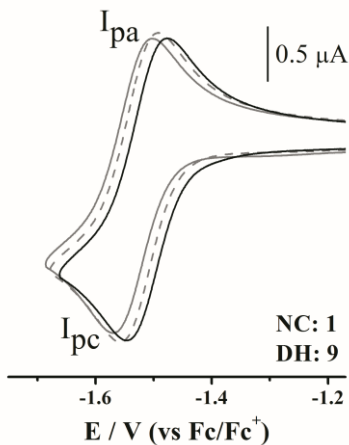
En general, los resultados permiten validar la hipótesis de este trabajo:

Si se modifica la acidez/basicidad de nitrocompuestos reducidos y ureas (cambiando sus estructuras químicas) interactuando, se puede cuantificar efectos de formación de puentes de hidrógeno intermoleculares en procesos acoplados de transferencia de protón y electrón, a través de sus constantes de asociación, frente a la velocidad de transferencia de protón hacia el sitio básico o desde el sitio ácido correspondiente.

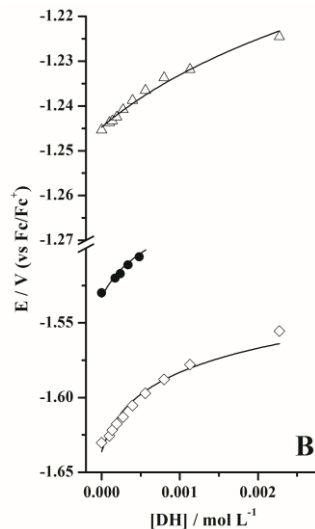
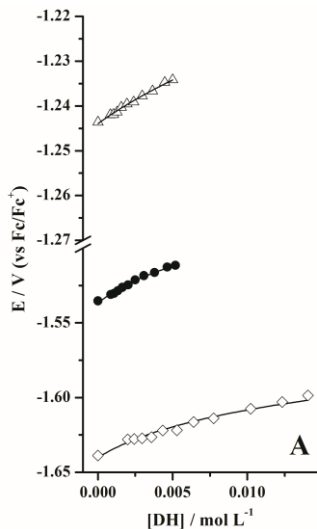
ANEXOS

Voltamperogramas cíclicos para los nitrocompuestos (**NC**) estudiados, conteniendo distintas cantidades urea adicionada al medio, como especies donadoras de protón (DH). Los voltamperogramas fueron obtenidos para 0.001 mol L^{-1} (para los experimentos con las ureas **7** y **8**) y $0.0004 \text{ mol L}^{-1}$ (para el resto de ureas estudiadas como especies DH: **9** y **10**) de los NC estudiados en $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ n-Bu}_4\text{NPF}_6$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, ET: carbón vítreo (0.0079 cm^2), con diferentes cantidades de cada urea estudiada (DH): línea gris, $[\text{DH}] = 0. \text{ mol L}^{-1}$; línea negra, (**7**) $[\text{DH}] = 0.093 \text{ mol L}^{-1}$, (**8**) $[\text{DH}] = 0.13 \text{ mol L}^{-1}$, (**9**) $[\text{DH}] = 0.005 \text{ mol L}^{-1}$, (**10**) $[\text{DH}] = 0.0023 \text{ mol L}^{-1}$. Las líneas punteadas indican voltamperogramas obtenidos a concentraciones intermedias entre los valores indicados para cada caso. La flecha indica la dirección en que ocurrieron los desplazamientos.

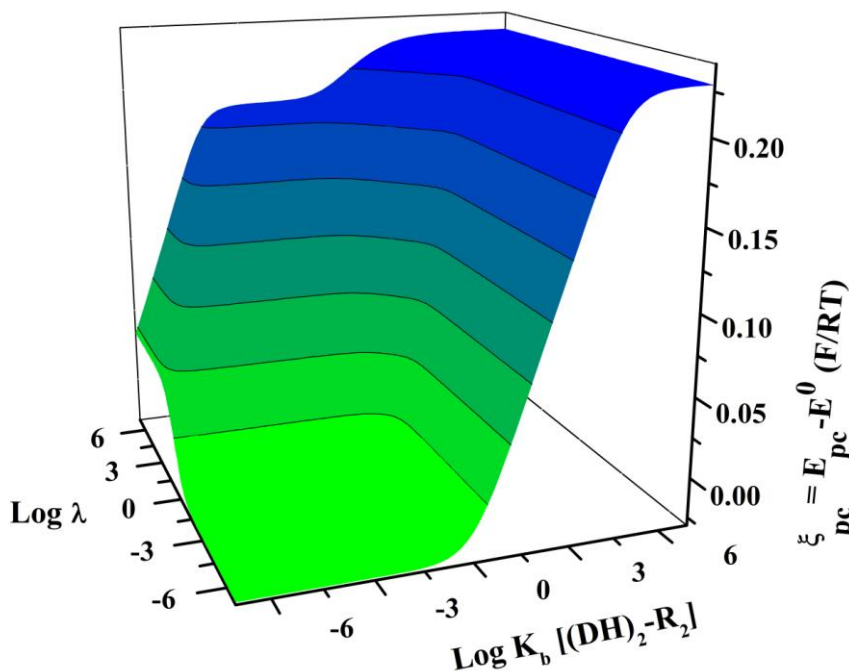
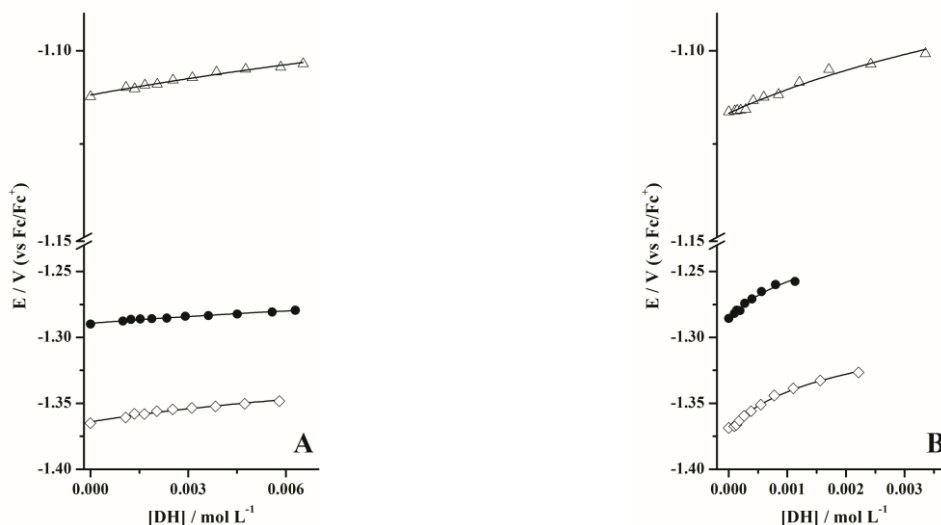




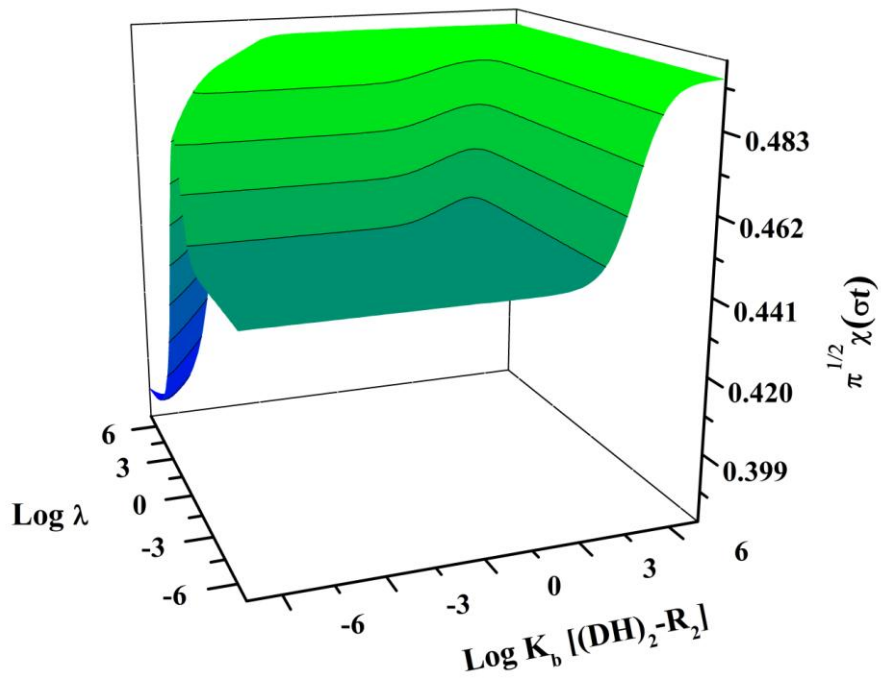
Variaciones de $E_{1/2}$ en función de urea bidentada dihomooxalix[4]areno conteniendo grupos (**A**, **9**) t-Bu y Ph en su estructura (**B**, **10**), para $0.0004 \text{ mol L}^{-1}$ (\bullet , **1**) nitrobenzono, (Δ , **2**) 4-nitrobenzocitrilo y (\diamond , **3**) 4-metoxinitrobenzono. Las líneas negras representan el ajuste de los datos experimentales a la ecuación $E_{1/2} = E^0 + \left(\frac{RT}{F}\right)\ln(1 + K_b[DH])$.



Variaciones de $E_{1/2}$ en función de urea bidentada dihomooxalix[4]areno conteniendo grupos (A, 9) t-Bu y Ph en su estructura (B, 10), para $0.0004 \text{ mol L}^{-1}$ (●, 4) 1,3-dinitrobenceno, (Δ , 6) 3,5-dinitrobenzotrifluoruro y (\diamond , 5) 3,5-dinitroanilina. Las líneas negras representan el ajuste de los datos experimentales a la ecuación $E_{1/2} = E^0 + \left(\frac{RT}{F}\right)\ln(1 + K_b[DH])$.



Curvas simuladas para el potencial de pico voltamperométrico adimensional ξ_{pc} , como una función del parámetro adimensional $K_b[(DH)_2 - R_2]$ y $\lambda = K_b * k_{f2}[(DH)_2 - R_2]RT/(vF)$



Curvas simuladas para la corriente de pico adimensional $\pi^{1/2} \chi(\sigma t)$, como una función del parámetro adimensional $K_b [(DH)_2 - R_2]$ y $\lambda = K_b * k_{f2} [(DH)_2 - R_2] RT / (vF)$