



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA



**“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 PRESENTADA POR:

I.Q. ANA ISABEL PÉREZ JIMÉNEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

JUNIO, 2012

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR: Ana Isabel Pérez Jiménez

DIRIGIDA POR: Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez

SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Presidente

Firma

Dr. José Luis Hernández López

Secretario

Firma

Dr. Jorge Garza Olguín

Vocal

Firma

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudió el efecto que tienen en la estabilidad de radicales anión electrogenerados a partir de nitrobenzenos mono-sustituídos, procesos de asociación específica y de transferencia protónica. En el caso de los procesos asociativos estos se estudiaron considerando la formación de puentes de hidrógeno entre las especies radicales y la 1,3-dimetilurea. Los resultados muestran que los valores de las constantes de asociación $K_{[A-DH]^-}$ están relacionados empíricamente con el valor de potencial de formación del radical anión, lo que sugiere que este último parámetro es una medida de las variaciones de densidad electrónica y está determinado por la naturaleza química del sustituyente. En algunos casos, los resultados experimentales sugieren la formación de complejos con estequiometría 1:2, en los cuales la segunda molécula de 1,3-dimetilurea también se asocia con el grupo nitro. Por otro lado, los radicales anión electrogenerados a partir de nitrobenzensulfonamidas resultaron químicamente inestables debido a la presencia de fenómenos de autoprotónación. Mediante la construcción de curvas de trabajo en función de la velocidad de barrido y de la concentración de cada uno de estos compuestos, se encontró que hay una diferencia en la constante de dismutación entre ambos compuestos siendo mayor en el compuesto *para*-sustituído respecto al que tiene el grupo sulfonamida en posición *orto*.

ABSTRACT

In this work the influence in specific association and proton transfer processes involving electrogenerated anion radicals from substituted nitrobenzenes was studied. For the study of association processes interaction between anion radicals and 1, 3-dimethylurea as hydrogen bond donor was considered; the results showed that the values of association constants $K_{[A-DH]^-}$ are related to the potential required to generate the corresponding anion radical. This relationship suggests that $E_{1/2}$ values are indicative of changes in electronic density and determined by a substituent effect. In some cases, the experimental results present a better fitting considering the formation of a 1:2 complex between anion radical and 1,3-dimethylurea, where the second molecule is also bonded with the nitro group. On the other hand, the electrogenerated anion radicals from *ortho* and *para*-nitrobenzenesulfonamides are chemically unstable due to the present of self-protonation pathways. The analysis of the experimental responses considering variations of potential values as a function of both scan rate and concentration showed a difference between disproportionation of the electrogenerated protonated radical, being this process faster in the *para*-nitrobenzenesulfonamide than in the *ortho* derivative.



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 con financiamiento del proyecto 107037 (Fondo de Investigación Científica Básica, SEP-CONACyT-México 2008)

Índice General

RESUMEN	i
ABSTRACT.....	ii
Abreviaturas	1
Símbolos	1
Introducción general	3
Capítulo 1. Proceso de asociación radical anión-1,3-dimetilurea controlado electroquímicamente.....	2
1.1 Marco Teórico.....	6
1.1.1 Enlace por puente de hidrógeno.....	6
1.1.2 Enlace por puente de hidrógeno controlado electroquímicamente	9
1.1.3 Diseño de estructuras enlazadas por puente de hidrógeno controlados electroquímicamente.....	15
1.1.3.1 Especie electroactiva.....	15
1.1.4 Reducción electroquímica de compuestos nitroaromáticos	18
1.1.4.1 Efectos de sustituyente en el proceso de reducción electroquímica de nitrobenenos.....	20
1.1.5 Cuantificación de los efectos electrónicos de sustituyente	21
Hipótesis.....	25
Objetivo general.....	25
1.2 Información Experimental.....	27
1.2.1 Reactivos.....	27
1.2.2 Instrumentación.....	27
1.2.3 Metodología Experimental	28
1.3 Resultados y discusión	30
1.3.1 Análisis de los efectos electrónicos de sustituyente sobre el comportamiento redox de nitrobenenos mono-sustituídos	30
1.3.2 Caracterización del proceso de asociación entre radicales anión generados a partir de nitrobenenos <i>orto</i> y <i>para</i> sustituidos y la 1,3-dimetilurea.....	37
1.3.2.1 Análisis electroquímico.....	37

1.3.2.2	Cálculo de las constantes de equilibrio $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$ para los complejos radical anión-1,3-dimetilurea.....	40
1.3.2.3	Construcción de diagramas de distribución de especies.....	50
	Conclusiones.....	56
	Referencias del capítulo 1.....	57
Capítulo 2.	Estudio del mecanismo de reducción de la 2-nitrobensulfonamida y 4-nitrobensulfonamida.....	63
2.1	Introducción.....	63
2.2	Parte Experimental.....	64
2.3	Resultados y discusión.....	65
	Conclusiones.....	75
	Referencias del capítulo 2.....	76
Anexos	63
Anexo A	78
A.1.	Cálculo de las constantes de asociación $K_{[A^- - DH]}$ y $K_{[A^- - (DH)_2]}$	78
Anexo B	81
B.1.	Compensación de la caída óhmica por Retroalimentación Positiva.....	81
Anexo C	87
C.1.	Espectroelectroquímica empleando la técnica de Resonancia del Espín Electrónico (ESR) ...	87
C.1.1	La resonancia paramagnética en estudios electroquímicos.....	87
C.1.2	Principios fundamentales de la técnica de Resonancia del Espín Electrónico	88
C.1.3	Mecanismos de interacción hiperfina espín-núcleo.....	92
C.1.4	Instrumentación de Resonancia Paramagnética Electrónica.....	100
C.1.5	Métodos experimentales Electroquímicos-ESR.....	106
	Referencias de los anexos.....	109

Abreviaturas	Descripción
A	Molécula receptora del enlace por puente de hidrógeno en su forma neutra
A ⁻	Molécula receptora de enlace por puente de hidrógeno en su forma reducida
[A-DH]	Complejo formado entre la molécula receptora en su forma neutra y el donador de puente de hidrógeno
[A-DH] ⁻	Complejo formado entre la molécula receptora en su forma reducida y el donador de puente de hidrógeno
CH ₃ CN	Acetonitrilo
-CH ₃	Sustituyente metilo
-OCH ₃	Sustituyente metoxi
-CONH ₂	Sustituyente amida
-CN	Sustituyente nitrilo
DH	Donador de enlace por puente de hidrógeno
Fc	Ferroceno
Fc ⁺	Ferricinio
n	Número de electrones intercambiados
n-Bu ₄ NPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
n-Bu ₄ NOH	Hidróxido de tetrabutilamonio
-SO ₂ NH ₂	Sustituyente sulfonamida

Símbolos	Descripción	Unidades
E	Potencial de un electrodo respecto a una referencia	V
E°	Potencial estándar de un electrodo o un par	V
E_{A/A^-}°	Potencial redox de la molécula receptora en su forma libre	V
$E_{[A-DH]/[A-DH]^-}^\circ$	Potencial redox de la molécula receptora en su forma asociada con el donador de puente de hidrógeno	V
E_{pa}	Potencial del pico anódico	V
E_{pc}	Potencial del pico catódico	V
$E_{1/2}$	Potencial de media onda voltamperométrico. Potencial de media onda "reversible" al determinarlo como $\frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$	V
F	Constante de Faraday: carga de una mol de electrones (9.64853×10^4)	C

i	Corriente	A
i_{pa}	Corriente del pico anódico	A
i_{pc}	Corriente del pico catódico	A
$K_{[A-DH]}$	Constante de asociación del complejo formado entre la molécula neutra y el donador de puente de hidrógeno	Adimensional
$K_{[A-DH]^-}$	Constante de asociación del complejo forma entre la molécula reducida y el donador de puente de hidrógeno	Adimensional
k_b	Constante de velocidad heterogénea para la reacción de “vuelta” (“backwards”)	Depende del orden
k_s	Constante de rapidez heterogénea aparente	cm s ⁻¹
k_f	Constante de velocidad heterogénea para la reacción de “ida”	Depende del orden
P	Parámetro cinético que mide la competencia entre la constante cinética de dismutación 2 y la constante cinética del mecanismo ECE	Adimensional
T	Temperatura	K
Λ	Parámetro cinético que mide la competencia entre la velocidad de transferencia electrónica y la difusión	Adimensional
β_i	Constante global de equilibrio i	Adimensional
ξ_p	Parámetro adimensional para la variación del potencial de pico catódico	Adimensional
σ	Sigma de Hammett	Ninguna
χ^2	Suma de las desviaciones cuadráticas que existe entre los valores de la curva teórica y los datos experimentales	Ninguna
\bar{n}	Número promedio de ligantes	Adimensional

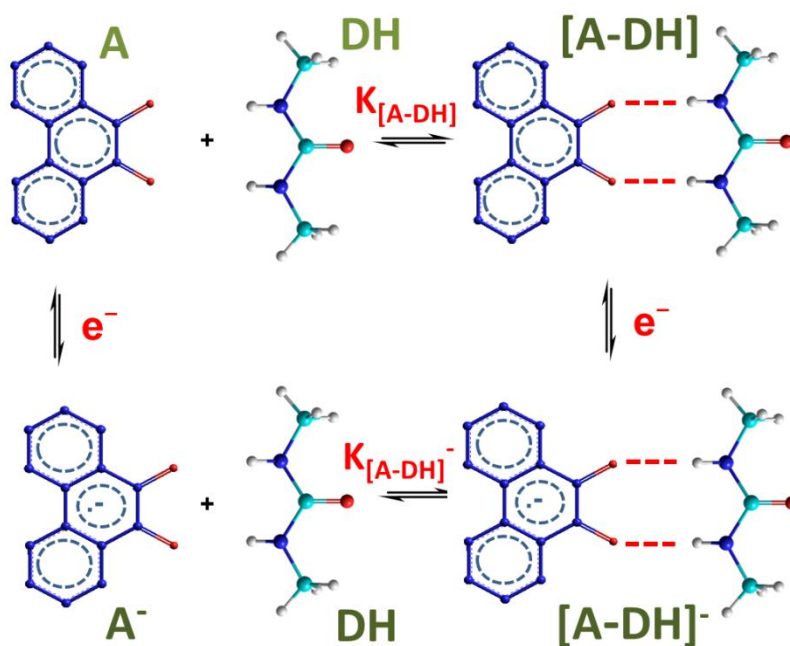
Introducción general

El enlace por **punto de hidrógeno** es una interacción de atracción molecular no covalente que debido a su fuerza y direccionalidad, es capaz de formar *complejos moleculares* de gran importancia en diversos sistemas químico-biológicos. Por ejemplo, participa en el proceso de *reconocimiento molecular* en la conformación del ADN y forma parte de la estructura secundaria de las proteínas [1]. Lo anterior pone de manifiesto el potencial del enlace por punto de hidrógeno para generar estructuras perfectamente definidas; propiedad de enorme utilidad para la síntesis en fase líquida de *ensambles supramoleculares* [2].

La elaboración de estructuras supramoleculares unidas mediante enlaces por punto de hidrógeno obedece a un conjunto de variables que afectan el proceso de asociación molecular, de las que destacan: (I) fuerza de la interacción no covalente, (II) naturaleza química de las sustancias, (III) medio en que transcurre la síntesis, (IV) temperatura, etc. Donde la condición (I) es crucial ya que influye de forma directa en la estabilidad del agregado.

Una manera de incrementar la fuerza o estabilidad de la *asociación molecular*, consiste en provocar un cambio en la estructura o alguna otra propiedad física de las moléculas, mediante un estímulo externo (electrones, fotones o calor). De hecho, este estímulo controla la formación del complejo de asociación. Los sistemas desarrollados a base de este principio se denominan *interruptores moleculares*.

Cuando la fuente de perturbación externa son electrones, se promueve el cambio en el *estado de oxidación* de la molécula receptora (A) (Esquema 1), por ejemplo a su forma reducida (A^-); esta especie generada se asocia con el donador de punto de hidrógeno (DH) para formar el agregado $[A-DH]^-$. Este complejo puede disociarse una vez que la molécula receptora es regresada a su estado de oxidación inicial, es decir la forma oxidada (A). En este caso la perturbación es aplicada vía electroquímica, y por lo tanto los dispositivos se llaman **interruptores moleculares electroquímicos**.



Esquema 1. Interruptor molecular electroquímico. Proceso de asociación para una interacción 1:1 entre una especie reducida y un donador de puente de hidrógeno.

En donde A y A^- son el par redox de la molécula receptora, DH es el donador de puente de hidrógeno, $K_{[A-DH]}$ y $K_{[A-DH]^-}$ son las constantes de equilibrio del proceso de asociación $[A-DH]$ y $[A-DH]^-$ respectivamente.

Para que un proceso de asociación molecular controlado electroquímicamente sea eficiente requiere que: (i) la especie electroquímicamente generada sea estable bajo las condiciones de experimentación (no sufrir reacciones químicas acopladas), (ii) la cinética de transferencia electrónica sea rápida y (iii) el estado redox de la molécula receptora modifique de forma importante la fuerza de la asociación [2]. Así, el cumplimiento de estos requisitos y el empleo de técnicas electroquímicas como herramientas de control y caracterización del proceso de asociación, permiten obtener sistemas de elevada estabilidad termodinámica para su posterior aplicación en áreas como la farmacéutica o en la construcción de dispositivos utilizados como componentes electrónicos [3], máquinas moleculares [4,5] y sensores [6-9].

En el caso del reconocimiento de aniones, numerosos interruptores moleculares electroquímicos han sido elaborados a través de la interacción entre moléculas donadoras de puente de hidrógeno y radicales anión electrogenerados a partir de moléculas neutras. Como moléculas receptoras, se han empleado compuestos como la 7,8-dimetil-isoaloxazina [10], 1,8-naftaleno dicarboximida [11-15], o-quinonas [16-18], metallocenos sustituidos con amidas [19-21], nitrobenzenos [9] y dinitrobenzenos [22]. A pesar de que los sistemas anteriores ya han sido estudiados, no se ha considerado el efecto electrónico del sustituyente presente en la molécula receptora, sobre el proceso de asociación global. Esto es importante debido a que la capacidad *electroattractora* o *electrodonadora* del sustituyente determina el potencial formal de la molécula. Considerar este efecto podría dar mayor información para el control de la estabilidad del complejo radical anión-donador de puente de hidrógeno.

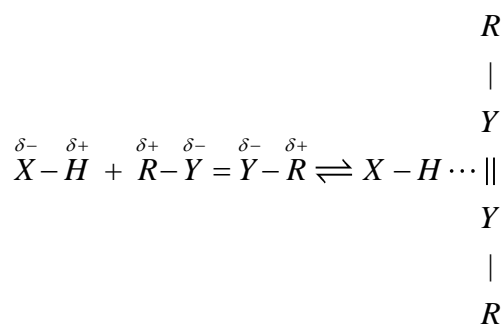
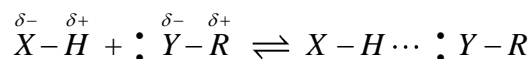
Por lo anterior, en el presente trabajo de tesis y con la finalidad de evaluar la influencia de los efectos electrónicos del sustituyente en el proceso de asociación radical anión-donador de puente de hidrógeno, se realizó un estudio entre radicales anión electrogenerados a partir de nitrobenzenos mono-sustituidos (en posiciones *orto* y *para*) con el donador de puente de hidrógeno modelo 1,3-dimetilurea. Así, los resultados permiten describir la influencia de la posición del sustituyente en la basicidad relativa de los radicales electrogenerados y su efecto sobre el proceso de asociación final.

**Capítulo 1. Proceso de asociación radical anión -
1,3-dimetilurea controlado electroquímicamente**

1.1 Marco Teórico

1.1.1 Enlace por puente de hidrógeno

El enlace por puente de hidrógeno es una interacción de atracción entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un segmento de esta $X-H$ (en donde X es un átomo más electronegativo que H) y un átomo o grupos de átomos en la misma o diferente molécula. Este tipo de enlace generalmente es representado como $X-H \cdots Y$, los tres puntos representan el enlace de hidrógeno, X el átomo electronegativo unido a H y Y es otro átomo electronegativo o un anión. En ocasiones, el receptor puede ser una región rica en electrones, tal como un par de electrones libres en Y o un enlace π polarizado (Esquema 2).



Esquema 2. Representación del enlace por puente de hidrógeno.

La fuerza del enlace por puente de hidrógeno generalmente puede oscilar entre 8 y 40 kJ mol^{-1} , pero si tanto el donador como el receptor del enlace se encuentran cargados, la atracción electrónica puede incrementarse de tal manera que la fuerza del enlace puede llegar a magnitudes entre 42 y 188 kJ mol^{-1} . Aun así, la fuerza del enlace por puente de hidrógeno es relativamente más débil que la fuerza propia del enlace covalente cuyo valor se encuentra en el intervalo de 200 y 400 kJ mol^{-1} ; no obstante, es significativamente más fuerte que la magnitud de las fuerzas dipolares o de dispersión de London que poseen valores menores a 8 kJ mol^{-1} [24]. Por tanto, el

enlace no puede ser descrito como un enlace covalente débil, tampoco como una interacción del todo electrostática; sino como un proceso que implica la superposición de cinco contribuciones energéticas individuales de igual magnitud [23]: energía electrostática o de Coulomb (ΔE_{cou}), energía de repulsión (ΔE_{ex}), energía de polarización (ΔE_{pol}), energía de transferencia de carga o enlace covalente (ΔE_{cht}) y fuerzas de dispersión (ΔE_{dis}).

Las teorías de Enlace de Valencia y Orbitales Moleculares, establecen que el enlace por puente de hidrógeno es de naturaleza electrostática cuando opera a largas distancias; en cambio, a distancias menores que la suma de los radios de van der Waals, las repulsiones entre los electrones del enlace $H - X$ y el par no compartido del átomo Y , así como la deslocalización de los electrones del par de orbitales π de la molécula receptora hacia el orbital σ^* de antienlace en el donador de protón, colaboran en la interacción total [25].

La energía de formación del enlace por puente de hidrógeno posee cierta dependencia del ángulo al cual se lleva a cabo la interacción molecular. Por ejemplo, cuando esta interacción es a través de un ángulo lineal, la energía de formación del enlace tendrá su valor máximo. Así, la geometría ideal se alcanza cuando se configura un ángulo que satisface los requerimientos de energía (ΔE_{cou}) y (ΔE_{cht}), ya que las otras tres contribuciones de energía son independientes del ángulo [26].

La preferencia por ángulos de enlace lineales, procede entre moléculas que sólo donan un protón y receptoras con un par de electrones no compartidos, como sucede en los lactámicos y ácidos monocarboxílicos. La configuración deja de ser sencilla para moléculas donadoras de más de un enlace por puente de hidrógeno y receptoras con más de un par de electrones no compartidos, lo que puede llevar a la formación de enlaces con tres centros (bifurcado) o cuatro centros (trifurcados) [27].

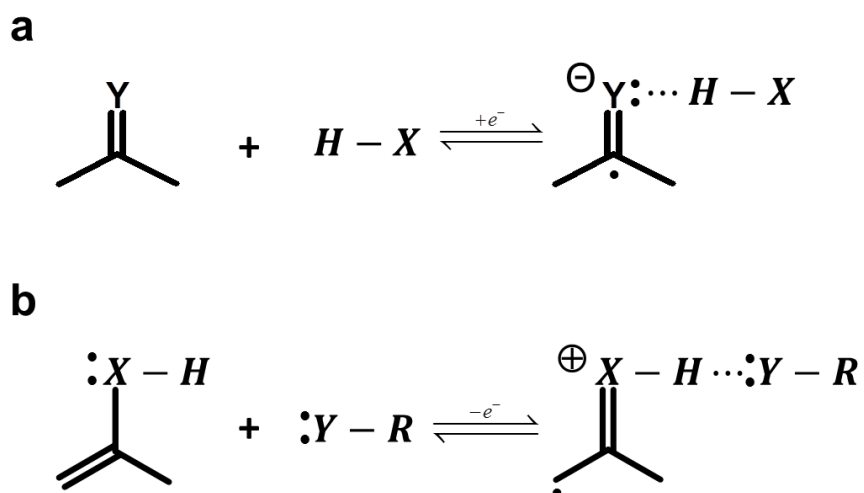
El enlace por puente de hidrógeno puede ser clasificado en tres tipos: (i) **enlaces fuertes**, en los cuales la energía de interacción tiene una magnitud en el intervalo de 62 a 188 kJ mol⁻¹ y son considerados esencialmente covalentes. Se caracterizan por la linealidad en ángulo de enlace $X - H - Y$ y distancias $X - Y$ substancialmente menores a la suma de los radios de van der Waals. En estos enlaces la molécula

receptora generalmente es una especie iónica. (ii) **enlaces moderados**, la energía de interacción oscila entre 17 y 63 kJ mol⁻¹ y son en mayor parte de carácter electroestático; muestran ángulos de enlace desde 130° a 180° y las distancias de estos son ligeramente menores a la suma de los radios de van der Waals. Ejemplos típicos de estos enlaces son los formados a partir de *N – H* y *O – H* como grupos donadores y átomos N y O neutros como receptores. (iii) **enlaces débiles**, la fuerza de enlace es menor a 17 kJ mol⁻¹ y presentan una amplia gama de ángulos de enlace y distancias que pueden ser mayor a la suma de los radios de van der Waals. Estos se forman a partir de grupos donantes débiles como *C – H* y/o moléculas receptoras débiles como los pares de electrones π [24].

La estabilidad termodinámica (cuantificada con la constante de equilibrio *K*) de los tres tipos de enlace por puente de hidrógeno, depende de manera importante de la naturaleza y propiedades del disolvente. La estabilidad del enlace es alta en disolventes no polares e incapaces de formar puentes de hidrógeno; mientras que la estabilidad es baja en disolventes que pueden actuar como donadores o receptores de enlaces por puente de hidrógeno debido a la probable competencia entre el donador y el disolvente [23]. La estabilidad termodinámica del enlace también es afectada por la temperatura, tal como sucede a magnitudes altas de ésta, en donde la energía cinética de las moléculas es suficiente para romper dicho enlace [24]. Si se logra el control de las variables de tipo disolvente y temperatura, la estabilidad termodinámica del complejo sólo dependerá en gran medida de la fuerza con la cual se forme el enlace por puente de hidrógeno.

Una forma de incrementar la afinidad entre las especies receptor y donador, es reproducir el proceso de asociación de los complejos que exhiben energías de enlace fuerte, estos generalmente poseen una estructura del tipo *X – H ... ión*. Si se cambia el **estado de oxidación** de la molécula receptora de manera que obtenga una carga negativa mediante una reacción de reducción, dicha molécula se convertirá en un mejor receptor debido al incremento en la atracción electroestática entre las especies por asociarse (Esquema 3a). En cambio, si la molécula donadora es sujeta a una reacción de oxidación, se convertirá en un mejor donador por el aumento de la carga positiva en el grupo donante (Esquema 3b). Asimismo, puede inducirse el

efecto opuesto; es decir, obtener grupos donadores y receptores débiles mediante la reducción y oxidación de cada uno de ellos respectivamente. De esta forma, el estado de oxidación determinará el grado de afinidad entre las especies y por tanto, la estabilidad termodinámica del complejo receptor-donador de enlace por puente de hidrógeno [2]. Cabe señalar que lo anterior sólo será posible si los sitios de enlace en la molécula receptora y/o donadora son capaces de sufrir reacciones de óxido-reducción.



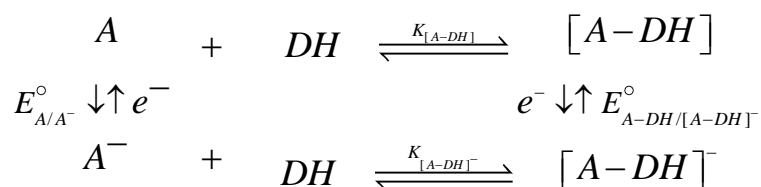
Esquema 3. Incremento de la fuerza del enlace por puente de hidrógeno utilizando reacciones redox. Diagrama basado en referencia [2].

1.1.2 Enlace por puente de hidrógeno controlado electroquímicamente

El estado de oxidación de las moléculas receptora y/o donadora, puede ser manipulado a través de técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica. Dicha técnica, es la más utilizada para el control y caracterización de los procesos de reconocimiento molecular que proceden por enlaces de puente de hidrógeno u otras formas en función del estado de oxidación. Cuando el proceso de asociación molecular por puente de hidrógeno es asistido por la electroquímica, el proceso

global se denomina **enlace por puente de hidrógeno controlado electroquímicamente** [2]. Diversos sistemas, como los **interruptores moleculares electroquímicos**, se basan en este proceso con el fin de desarrollar estructuras supramoleculares para diversas aplicaciones.

Un interruptor molecular electroquímico se puede describir con el siguiente esquema de asociación de estequiometría 1:1, es decir, 1 molécula receptora enlazada a 1 donadora (Esquema 4):



Esquema 4. Interruptor molecular electroquímico para una asociación con estequiometría 1:1.

En el esquema 4, A es la molécula receptora y en este caso, se asume como la especie electroactiva con potencial redox E_{A/A^-}° . DH es el donador de puente de hidrógeno; $[A-DH]$ y $[A-DH]^-$ son los complejos entre el receptor en su forma oxidada y reducida con el donador de puente de hidrógeno, respectivamente. $K_{[A-DH]}$ es la constante de equilibrio de formación del complejo $[A-DH]$; mientras que $K_{[A-DH]^-}$, la correspondiente a $[A-DH]^-$. El complejo $[A-DH]^-$, representa el estado de interacción “on” del interruptor, en cambio $[A-DH]$, el estado de interacción “off”. En el estado “on”, la afinidad de la asociación es mayor que el correspondiente a “off”; por lo tanto, $K_{[A-DH]^-}$ es mayor que $K_{[A-DH]}$ [29].

En los interruptores moleculares, el valor de $K_{[A-DH]}$ establece si A o $[A-DH]$ es reducida en la superficie del electrodo. Cuando $K_{[A-DH]}$ es grande, el complejo $[A-DH]$ puede ser reducido electroquímicamente a su estado de mayor afinidad $[A-DH]^-$. Aquí, la difusión de DH no es un factor relevante. En cambio, si $K_{[A-DH]}$

es pequeña, la especie A se reducirá para posteriormente enlazarse con DH formar $[A-DH]^-$. En este caso, después de la generación de A^- , el proceso de asociación estará controlado por difusión; es decir, estará determinado por la difusión de las especies DH disponibles hacia A^- [28]. El incremento en la fuerza del enlace provocado por las reacciones de reducción y oxidación electroquímica, está dado por la magnitud del cociente $K_{[A-DH]} / K_{[A-DH]^-}$.

El incremento en la fuerza del enlace ($K_{[A-DH]} / K_{[A-DH]^-}$), está relacionado con los valores de los potenciales redox correspondientes a la molécula receptora en su forma libre (E_{A/A^-}°) y en el complejo ($E_{[A-DH]/[A-DH]^-}^\circ$), mediante la ecuación de Nernst de la forma siguiente:

$$E = E_{A/A^-}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]}{[A^-]} \quad (1)$$

$$E = E_{[A-DH]/[A-DH]^-}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A-DH]}{[A-DH]^-} \quad (2)$$

Combinando (1) y (2):

$$\frac{(E_{A/A^-}^\circ - E_{[A-DH]/[A-DH]^-}^\circ)nF}{RT} = \ln \left(\frac{[A^-][A-DH]}{[A][A-DH]^-} \right) \quad (3)$$

Multiplicando $\frac{[DH]}{[DH]}$ el lado derecho de (3):

$$\frac{(E_{A/A^-}^\circ - E_{[A-DH]/[A-DH]^-}^\circ)nF}{RT} = \ln \left(\frac{[A^-][A-DH][DH]}{[A][A-DH]^-[DH]} \right) \quad (4)$$

Si las constantes $K_{[A-DH]}$ y $K_{[A-DH]^-}$ se definen como:

$$K_{[A-DH]} = \frac{[A-DH]}{[A][DH]} \quad (5)$$

$$K_{[A-DH]^-} = \frac{[A-DH]^-}{[A^-][DH]} \quad (6)$$

Sustituyendo (5) y (6) en (4):

$$\frac{(E_{A/A^-}^\circ - E_{[A-DH]^-/[A-DH]^-}^\circ)nF}{RT} = \ln \left(\frac{K_{[A-DH]^-}}{K_{[A-DH]^-}} \right) \quad (7)$$

La ecuación (7), predice que la asociación molecular provoca cambios en los valores del potencial redox pertenecientes a la molécula A [29]. La magnitud y dirección de la variación del potencial, dependerá principalmente del mecanismo de la reacción de asociación así como de las propiedades de la especie DH . Estas variaciones se pueden medir, por ejemplo, con la técnica de voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica permite observar los cambios provocados en las curvas correspondientes a los procesos de reducción y oxidación electroquímica de A , ocasionados por la presencia de DH (Figura 1). Por ello, es necesario que A sea electroactiva en un intervalo de potencial cercano al equilibrio electroquímico, de tal forma que las reacciones redox procedan de forma reversible y sea posible la determinación del valor de E_{A/A^-} [30]. En voltamperometría cíclica se asume que E_{A/A^-} es igual al potencial de media onda voltamperométrico ($E_{1/2}$). Este último definido como:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (8)$$

En donde E_{pc} es el potencial de pico catódico o de reducción y E_{pa} el potencial de pico anódico o de oxidación. En general, hay dos tipos de comportamiento voltamperométrico límite observados en los procesos de enlaces por puente de hidrógeno. El primero se refleja cuando DH se enlaza fuertemente con la forma oxidada de A , esto hace que la anterior sea más difícil de reducir, por lo tanto, el

potencial de media onda voltamperométrico ($E_{1/2}$) se desplaza hacia valores más negativos. De otra manera, si DH se enlaza más fuerte con A^- será más fácil reducir al receptor en presencia de DH , entonces $E_{1/2}$ se desplaza hacia potenciales menos negativos.

Si existe una gran afinidad entre el receptor y el donador en ambos estados de oxidación, es decir, $K_{[A-DH]}$ y $K_{[A-DH]^-}$ son grandes, la adición de medio equivalente de DH resulta en la obtención de un perfil voltamperométrico (b, Figura 1) con intensidad de corriente menor y $E_{1/2}$ menos negativo que el voltamperograma de la especie A en ausencia de DH (a, Figura 1). El potencial de media onda voltamperométrico ($E_{1/2}$) para el proceso redox de A sin DH debe ser aproximadamente igual a E_{A/A^-}° ; mientras que para A en presencia de la mitad de un equivalente de DH es igual a $E_{[A-DH]/[A-DH]^-}^\circ$. Cuando se añade un equivalente de DH se obtiene una curva voltamperométrica con intensidad de corriente igual a la adquirida en A sin DH . La presencia de DH en exceso no provoca cambios adicionales en las señales voltamperométricas, al menos que sea posible un proceso de asociación diferente a 1:1 [2].

Cuando sólo una de las constantes $K_{[A-DH]}$ o $K_{[A-DH]^-}$ es grande, sólo se observa una curva voltamperométrica incluso a concentraciones menores a un equivalente de DH . Este comportamiento es característico en los enlaces por puente de hidrógeno controlados electroquímicamente. A medida que la concentración de DH vaya en aumento, el valor de $E_{1/2}$ se irá desplazando desde E_{A/A^-}° hasta $E_{[A-DH]/[A-DH]^-}^\circ$ [2].

Los comportamientos descritos son ejemplificados a continuación, con el proceso de asociación entre la 4-nitroanilina (receptor) y la 1,3-difenilurea (Figura 1).

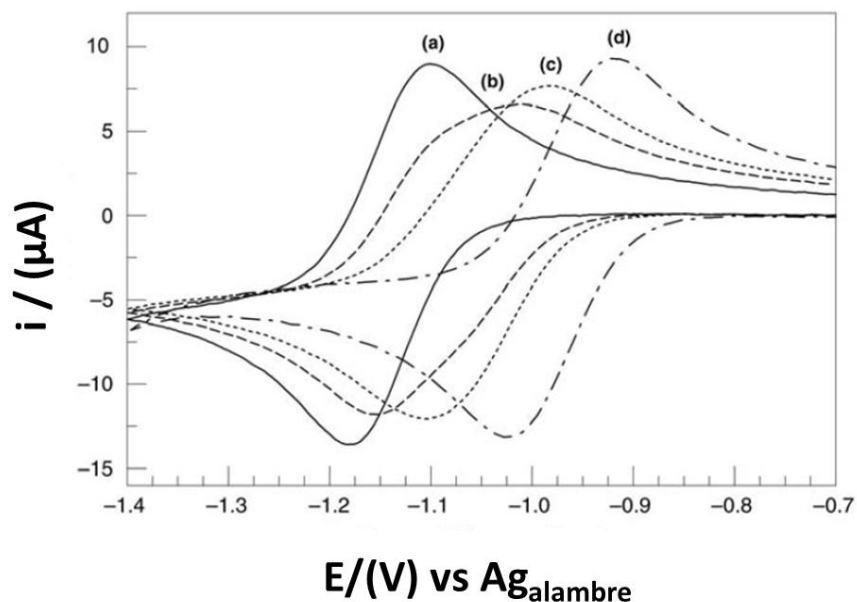


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de la p-nitroanilina sobre 0.1 M n-Bu₄NPF₆/DMF y en presencia de cantidades diferentes de 1,3-difenilurea: (a) 0 mM urea, (b) 0.5 mM urea, (c) 1mM urea y (d) 10 mM urea, ET: CV; $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ [2].

En la figura 1, se muestran los siguientes voltamperogramas [2]: (a) corresponde al proceso redox reversible de la 4-nitroanilina en ausencia de 1,3-difenilurea. (b) respuesta obtenida después de la adición de medio equivalente de 1,3-difenilurea. En este gráfico, los picos de oxidación y reducción son más anchos que en (a) y $E_{1/2}$ aparece en valores menos negativos que en (a). Aunque este es el comportamiento para $K_{[A-DH]}$ y $K_{[A-DH]^-}$ grandes, la posición del nuevo pico no corresponde al máximo desplazamiento de $E_{1/2}$. (c) respuesta obtenida para $K_{[A-DH]}$ grande y después de la adición de 1 equivalente de 1,3-difenilurea. Este es desplazado hacia valores de potencial menos negativos. La continua adición de DH , provoca el constante desplazamiento del voltamperograma hacia valores menos negativos (d).

Generalmente se asume que si se agrega DH en exceso (10-50 veces más), entonces $E_{1/2}$ llegará a ser igual a $E_{[A-DH][A-DH]^-}^{\circ}$, por lo tanto, $K_{[A-DH]} / K_{[A-DH]^-}$ puede ser calculado utilizando la ecuación (9). Sin embargo, esto no es totalmente cierto. Para comprobar que realmente se ha logrado la saturación en la asociación, es necesario

duplicar la concentración de DH y verificar que no exista mayor desplazamiento en el valor de $E_{1/2}$ [2].

Un método más preciso para determinar las constantes de asociación es el de realizar una serie de voltamperogramas en un intervalo amplio de concentraciones de DH , tal y como se muestra en la figura 1. Si el proceso de asociación se da de manera simple, las constantes de asociación pueden calcularse a través del ajuste de la curva $E_{1/2}$ vs DH a la ecuación (9) utilizando una regresión no lineal. Esto puede realizarse incluso para el caso en donde sea posible una asociación mayor a 1:1 [2]. El cálculo de las constantes de asociación será abordado más adelante.

$$E_{1/2} = E_{A/A^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + K_{[A-DH]}[DH]}{1 + K_{[A-DH]}^- [DH]} \right) \quad (9)$$

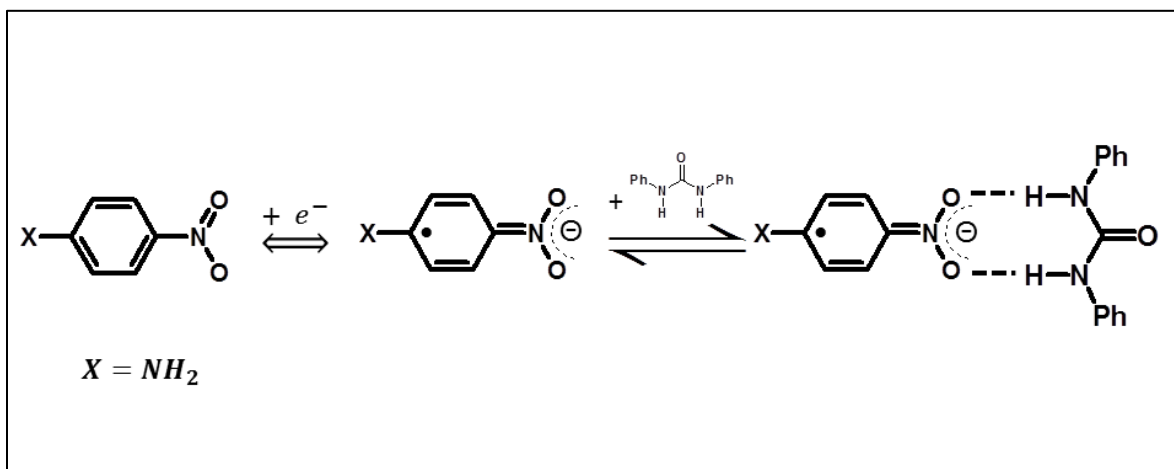
Es importante notar que la ecuación 9 expresa la dependencia del potencial redox de la molécula receptora, con las constantes de equilibrio de los complejos de asociación y la concentración del donador de puente de hidrógeno. *Es decir, la estabilidad de la especie electroactiva será definida por la concentración de DH y la afinidad de la asociación.* El control de la estabilidad de una sustancia es de gran interés por ejemplo, en el área farmacológica, ya que la actividad biológica de esta sustancia (como es el caso de los compuestos nitroaromáticos y quinonas) dependerá en gran medida su capacidad y facilidad para aceptar o donar electrones.

1.1.3 Diseño de estructuras enlazadas por puente de hidrógeno controlados electroquímicamente

1.1.3.1 Especie electroactiva

El par redox involucrado en el proceso de asociación de enlace por puente de hidrógeno debe ser una especie reversible, esto significa que el proceso de transferencia electrónica en esta especie es más rápido que su difusión hacia la superficie del electrodo, por lo que los productos formados son estables en ambos

estados de oxidación [2]. En el caso de los interruptores moleculares electroquímicos, que son sistemas en los cuales el grado de afinidad es manipulado directamente, la reacción redox altera la distribución de carga electrónica (a través de un efecto inductivo o resonante) del grupo receptor del enlace por puente de hidrógeno [2]. La distribución de carga electrónica por efecto resonante, suele ocurrir en sistemas formados entre nitrobenzenos y ureas (Esquema 5). Los nitrobenzenos han sido extensamente utilizados en la generación de sistemas enlazados por puente de hidrógeno controlados electroquímicamente. De acuerdo a la estructura de Lewis, los nitrocompuestos poseen una carga formal negativa en uno de los átomos de oxígeno y una carga positiva en el átomo de nitrógeno, a pesar de esto, el grupo nitro es un receptor débil del enlace por puente de hidrógeno, debido a que el enlace $N - O$ no es demasiado polar. Sin embargo, la reducción del grupo nitro a su correspondiente radical anión, incrementa considerablemente la densidad de carga electrónica negativa en ambos oxígenos, lo que resulta en una interacción más fuerte entre el receptor y el donador [9].



Esquema 5. Enlace por puente de hidrógeno controlado electroquímicamente entre la 4-nitroanilina y la 1,3-difenilurea. Diagrama basado en referencia [2].

El esquema 5 muestra la manera en que ocurre la deslocalización o redistribución de la carga por efecto resonante, al ser formado el radical anión a partir de la 4-nitroanilina. En este caso, la transferencia electrónica sitúa la densidad de carga en los átomos participantes en el enlace con la 1,3-difenilurea. Smith y colaboradores [9], diseñaron interruptores moleculares electroquímicos basados en el acoplamiento entre el efecto resonante, derivado de la reacción de reducción, con los efectos electrónicos de sustituyente de una serie de nitrobenzenos *para*-sustituidos con objetivo de modular la fuerza del enlace por puente de hidrógeno. En estos sistemas, se encontró que el valor de $E_{1/2}$ está determinado por la fuerza *electroattractora* y *electrodonadora* de los sustituyentes. Por ejemplo, los nitrobenzenos con sustituyentes de naturaleza química *electrodonadora* fueron más difíciles de reducir que los nitrocompuestos con sustituyentes *electroattractores*; por lo tanto, $E_{1/2}^{e-donadores} < E_{1/2}^{e-attractores}$ [9]. Las constantes de asociación ($K_{[A-DH]^-}$) calculadas para los complejos entre los nitrobenzenos con sustituyentes *electrodonadores* y *DH*, fueron mayores que las correspondientes a los complejos entre nitrobenzenos con sustituyentes *electroattractores* y *DH* [9].

En el presente trabajo de tesis, se parte de una idea similar a la planteada por Smith y colaboradores, es decir, utilizar de forma acoplada el efecto de deslocalización de carga en el grupo nitro y los efectos electrónicos de sustituyente, en la *modulación del valor de la constante de equilibrio* correspondiente al proceso de asociación por enlace de puente de hidrógeno, de una serie de radicales anión electrogenerados a partir de nitrobenzenos *orto* y *para*-sustituidos con *electroattractores* y *electrodonadores*, con el donador de puente de hidrógeno 1,3-dimetilurea.

A continuación, previo al análisis de los resultados correspondientes al proceso de asociación, se describe de forma más detallada la electroquímica de los nitrobenzenos utilizados como pares redox, con el fin de conocer la influencia de los efectos de sustituyente en el comportamiento y reactividad electroquímica de dichos compuestos y por consecuencia, en el proceso de enlace por puente de hidrógeno.

1.1.4 Reducción electroquímica de compuestos nitroaromáticos

Los compuestos nitroaromáticos son utilizados en la síntesis de numerosas sustancias con actividad farmacológica, como agentes anticancerígenos, antibacteriales y antiprotozoarios [31]. La actividad biológica de los nitrocompuestos dependerá de factores como la facilidad que presente el grupo nitro ($-NO_2$) para aceptar electrones, la estabilidad de los intermediarios formados (radicales anión) y la reactividad de estos radicales con elementos celulares. Debido a su importancia química-biológica, el proceso de reducción de los nitroaromáticos ha sido extensamente estudiado empleando técnicas como radiólisis de pulsos [32], espectroscopia de resonancia de espín electrónico [33,34] y electroquímica [35-41]. Los resultados de dichos estudios indican que el proceso de reducción es independiente del tipo de anillo al que se encuentre unido el grupo nitro (fenil, imidazol, pirazol o derivados de furano); en cambio, el proceso es afectado por variables como el pH, potencial de electrólisis y la naturaleza del disolvente. Estas variables determinan el tipo de especies intermediarias formadas en el proceso global.

Por ejemplo, el análisis de la reducción del nitrobenzeno en medios apróticos polares mediante voltamperometría cíclica (Figura 2), muestra la presencia de una o dos señales de reducción [42], la primera señal pertenece a la reducción del grupo nitro a su correspondiente radical anión (Figura 2, pico I_c) mediante el paso de un electrón, mientras que la segunda señal está relacionada a la formación de la *fenilhidroxilamina* (Figura 2, pico II_c) mediante el paso de tres electrones y cuatro protones [42].

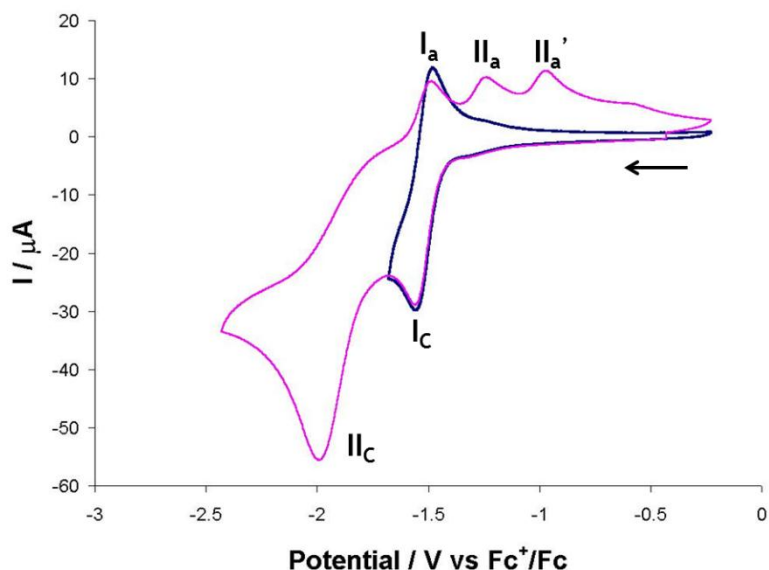
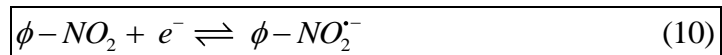
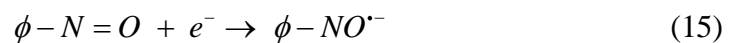
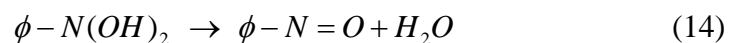
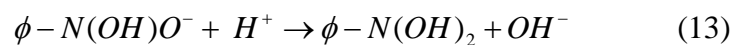
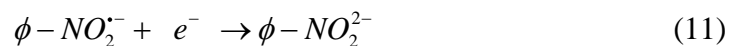


Figura 2. Voltamperograma cíclico correspondientes a la reducción del nitrobenzeno 0.001 M en acetonitrilo y 0.1M n-Bu₄NPF₆ sobre electrodo de carbón vítreo (3 mm ϕ) a 0.1 Vs⁻¹. La línea azul corresponde a la electrogeneración del radical anión (Ecuación 10) y la línea rosa a la formación de la fenilhidroxilamina (Ecuación 18). [43].

El mecanismo del proceso correspondiente a la primera señal de reducción (Figura 2, pico I_c), se presenta en la siguiente ecuación (Ecuación 10):



En el segundo pico voltamperométrico (Pico II_c), ocurren las siguientes reacciones:



El radical anión es estable bajo ciertas condiciones, sin embargo, en presencia de sustancias ácidas éste puede protonarse, lo que provoca su inmediata transformación a fenilhidroxilamina (Ecuaciones 10-18). La respuesta voltamperométrica del proceso anterior es un perfil electroquímicamente irreversible [44, 45]. En el caso del dianión, éste puede llegar a reaccionar con el disolvente o el electrolito soporte debido a su fuerte carácter básico.

1.1.4.1 Efectos de sustituyente en el proceso de reducción electroquímica de nitrobenenos

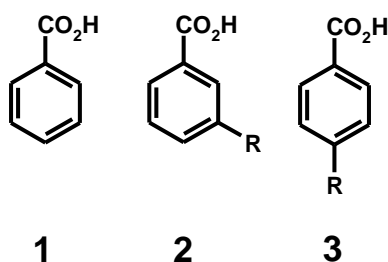
La energía necesaria para la generación del radical anión y el dianión, depende de la estructura molecular del derivado de nitrobeneno. La presencia de grupos sustituyentes en el anillo aromático intervienen en el proceso de transferencia electrónica, ya que estos grupos tienen la capacidad de modificar la densidad de carga electrónica en el grupo de reacción ($-NO_2$); este fenómeno se conoce como *efecto electrónico de sustituyente* [46-56].

El efecto electrónico de sustituyente no es un proceso simple, sino la suma de varios efectos electrónicos que operan de forma sinérgica para modificar la reactividad del sitio redox [46, 47]. Los componentes del efecto del sustituyente son: *inducción a través del campo*, *electronegatividad*, *polarización* y *resonancia*. El efecto *inductivo a través del campo* es causado por un efecto no local, estas interacciones son de tipo polar. El efecto *electronegativo* se origina por la diferencia de electronegatividad entre dos átomos vecinos y es transmitido por los enlaces en la molécula. El efecto de *polarización* aparece cuando un sustituyente polarizable es expuesto al campo eléctrico generado por un fragmento de la molécula. Es originado por interacciones del tipo ión-dipolo inducido o dipolo-dipolo inducido. El efecto *resonante* se manifiesta cuando se pueden establecer ciertos tipos de estructuras electrónicas; así las moléculas se encuentran en un estado de resonancia entre dos estructuras extremas, esto ocurre en particular cuando existen dobles enlaces conjugados.

Independientemente de la forma de operación de los efectos electrónicos, en general, los sustituyentes son clasificados en *electroatractores* y *electrodonadores*, debido a su capacidad para atraer o donar densidad de carga, respectivamente. En anillos bencénicos, los sustituyentes pueden estar ubicados en posiciones *orto*, *meta* o *para* respecto al sitio de reacción. Para cada posición, dominará un efecto electrónico en particular; por ejemplo, en los sustituyentes en posiciones *meta* predomina el efecto inductivo a través del campo [48, 49], mientras que la contribución resonante sólo representa el 30 % del efecto electrónico total [50]. Los sustituyentes en posición *para* tienen mayor aporte de la interacción resonante sobre el efecto total. En el caso de los sustituyentes en posición *orto*, el *efecto estérico* (ocasionado por la proximidad entre el sustituyente y el sitio de reacción) ha sido reconocido como la mayor contribución a los efectos electrónicos. Sin embargo, no existe una descripción específica de las interacciones que caractericen a esta posición del sustituyente, debido principalmente a que estas últimas no se comportan de manera sistemática. Por ejemplo, los efectos inductivos y resonantes no actúan de forma similar en los sustituyentes *orto* como en los *meta* y *para*. El efecto resonante tiende a ser más débil en el sustituyente situado en posición *orto* que en la posición *para*, ya que la estructura canónica *orto*-quinoidea es involucrada en dicha interacción en vez de la *para*-quinoidea [51, 52].

1.1.5 Cuantificación de los efectos electrónicos de sustituyente

El primer intento por cuantificar los efectos electrónicos del sustituyente, fue el trabajo realizado por Louis P. Hammett [53]. Dicho trabajo expone que los efectos electrónicos de un sustituyente R , pueden determinarse mediante el análisis de su influencia sobre la reactividad del sitio redox (CO_2H) en los derivados del benceno [53]. Hammett cuantificó los efectos electrónicos del sustituyente sobre la *reacción de ionización* de una serie de ácidos benzoicos *meta* y *para* sustituidos (Esquema 5), para lo cual propuso una *constante del sustituyente* (σ_R) [53]. La constante se deduce a continuación (Ecuaciones 19-25).



Esquema 5. Estructuras de (1) ácido benzoico y sus derivados (2) meta y (3) para sustituidos.

Si ΔG_o^0 es el cambio en energía libre de la ionización del ácido benzoico (1, Esquema 5), entonces la diferencia en energía libre ΔG^0 para un derivado sustituido, será igual a ΔG_o^0 más la contribución del sustituyente ($\Delta\Delta G_o^0$):

$$\Delta G^0 = \Delta G_o^0 + \Delta\Delta G_o^0 \quad (19)$$

Hammett consideró conveniente expresar el término $\Delta\Delta G_o^0$ en función del parámetro σ (que depende de cada sustituyente), de esta manera la ecuación 19 se rescribe como:

$$\Delta\Delta G_o^0 = -2.303RT\sigma \quad (20)$$

$$-\Delta G^0 = -\Delta G_o^0 + 2.303RT\sigma \quad (21)$$

Sustituyendo en (21) la ecuación de *energía libre de Gibbs* (22):

$$-\Delta G^0 = 2.303RT \log K \quad (22)$$

$$2.303RT \log K = 2.303RT \log K_o + 2.303RT\sigma \quad (23)$$

Dividiendo (23) entre $2.303RT$:

$$\log K = \log K_o + \sigma \quad (24)$$

Expresando σ para un sustituyente R :

$$\sigma_R = \log K_R - \log K_H \quad (25)$$

Donde K_H es la constante de ionización del ácido benzoico en agua a 25 °C y K_R es la constante de ionización correspondiente al ácido benzoico con sustituyente R , en posición *meta* (σ_m) o *para* (σ_p). De esta manera, σ_R (conocida como “*sigma de Hammett*”), mide si los efectos electrónicos de un sustituyente R , provocan que el derivado $R - sustituido$ sea *más ácido* o *menos ácido* que el sustrato $H - sustituido$ [53].

La ecuación 26, que representa el cambio en la magnitud de la energía libre de una reacción ocasionada por los efectos electrónicos del sustituyente, se expresa generalmente como:

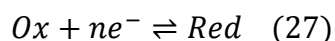
$$\sigma_R = \rho \log \frac{K_R}{K_H} \quad (26)$$

La ecuación 26 se denomina *Ecuación de Hammett*; en donde ρ se denomina constante de reacción y mide la susceptibilidad de la reacción a los efectos electrónicos de una serie de sustituyentes.

Valores positivos de σ indican que el sustituyente es un grupo *electroatractor*, mientras que σ negativos denotan a un sustituyente *electrodonador*. Para el caso del H, σ tiene el valor de cero. Así, los sustituyentes con $\sigma > 0$ atraen densidad de carga electrónica más fuertemente que el H, caso contrario para sustituyentes con $\sigma < 0$.

En el caso de la evaluación de los efectos electrónicos de sustituyente en una reacción de reducción electroquímica (ecuación 27), se utiliza una extensión del modelo de Hammett, conocido como modelo de *Hammett-Zuman*, el cual se deduce de la forma siguiente:

Para una reacción de tipo:



Con una K_{eq} asociada:

$$K_{eq} = \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (28)$$

Definiendo la energía libre en condiciones estándar ΔG^0 como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} = -nFE_{1/2}^0 \quad (29)$$

Despejando $E_{1/2}^0$ de 29:

$$-E_{1/2}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \quad (30)$$

El potencial estándar $E_{1/2}^0$, puede relacionarse con el potencial de media onda voltamperométrico del proceso redox de una sustancia ($E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$). Entonces, el cambio en el potencial de media onda voltamperométrico $\Delta E_{1/2}$, debido a los efectos de sustituyente será:

$$\boxed{\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_R - (E_{1/2})_H} \quad (31)$$

El modelo de Hammett-Zuman se utilizó en este trabajo con el objetivo de evaluar las tendencias ocasionadas por el efecto del sustituyente en el proceso de asociación electroquímicamente controlado entre diferentes nitrobenzenos mono-sustituidos y el donador de puente de hidrógeno 1,3-dimetilurea.

Hipótesis

Es posible utilizar el valor del potencial de media onda voltamperométrico asociado a la formación de radicales aniones y dianiones como una medida de la estabilidad de dichas especies en nitrobenzenos *orto* y *para* sustituidos y con ello, evaluar sus efectos en el proceso de asociación y transferencia protónica.

Objetivo general

Evaluar y cuantificar los efectos electrónicos de sustituyente, utilizando modelos teóricos y empíricos simples, sobre el proceso de formación y estabilidad del radicales anión (electrogenerados a partir de nitrobenzenos *orto* y *para* sustituidos) involucrados en procesos de asociación y transferencia protónica.

Objetivos particulares

1. Evaluar de forma cuantitativa y cualitativa los efectos electrónicos de una serie de sustituyentes situados en posiciones *orto* y *para* en la formación vía electroquímica de radicales anión, a través de medidas de $E_{1/2}$ y el modelo de Hammett-Zuman.
2. Obtener valores de $E_{1/2}$ correspondientes al estudio voltamperométrico de una serie de nitrobenzenos *orto* y *para* sustituidos, en presencia de concentraciones crecientes del donador de puente de hidrógeno 1,3-dimetilurea.

3. Calcular mediante un ajuste no lineal los valores de las constantes $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$ pertenecientes al proceso de asociación entre el radical anión y la 1,3-dimetilurea.
4. Realizar diagramas de distribución de especies con el fin de revelar las zonas de predominio de cada uno de los complejos de asociación formados.
5. Realizar diagramas de número promedio de ligantes para evaluar el posible efecto de los sustituyentes en el proceso de asociación.
6. Obtener las estructuras de los complejos de asociación formados a través de cálculos de estructura electrónica.

1.2 Información Experimental

1.2.1 Reactivos

Los nitrobenzenos mono-sustituidos empleados fueron grado reactivo marca Aldrich: nitrobenzeno 99 % de pureza; 2-metil-nitrobenzeno 99 % de pureza, 4-metil-nitrobenzeno 99 % de pureza, 2-metoxi-nitrobenzeno 99 % de pureza, 4-metoxi-nitrobenzeno 99 % de pureza; 2-nitrobenzamida 98 % de pureza, 4-nitrobenzamida 98 % de pureza, 2-nitrobenzocarbonitrilo 98 %, 4-nitrobenzocarbonitrilo, 2-nitrobenzensulfonamida 98 % de pureza, 4-nitrobenzensulfonamida 98 % de pureza.

El resto de los reactivos fueron: acetonitrilo marca Acros Organics libre de agua y sobre malla molecular, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($n\text{-BU}_4\text{NPF}_6$) marca Acros Organics 98 % de pureza, 1,3-dimetilurea marca Sigma Aldrich al 98 % de pureza y solución de hidróxido de tetrabutilamonio 1 M en agua.

1.2.2 Instrumentación

Para la serie de estudios electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos marca Bas-i, modelo VC-2 (Figura 3). Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro (W, Figura 3), como referencia se empleó un electrodo comercial de Ag/AgNO_3 en una disolución de acetonitrilo y cloruro de tetrabutilamonio como electrolito (R, Figura 3) y como electrodo auxiliar un alambre de platino (A, Figura 3), todos marca BAS-i. Los experimentos de voltamperometría cíclica fueron realizados utilizando un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB PGSTAT30 controlado por una computadora personal.

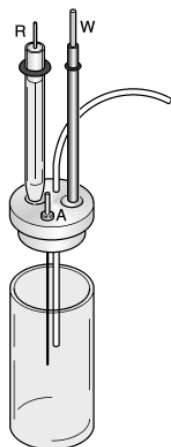


Figura 3. Celda de tres electrodos VC-2, utilizada en el estudio electroquímico. W: electrodo de trabajo, R: electrodo de referencia, A: electrodo auxiliar.

1.2.3 Metodología Experimental

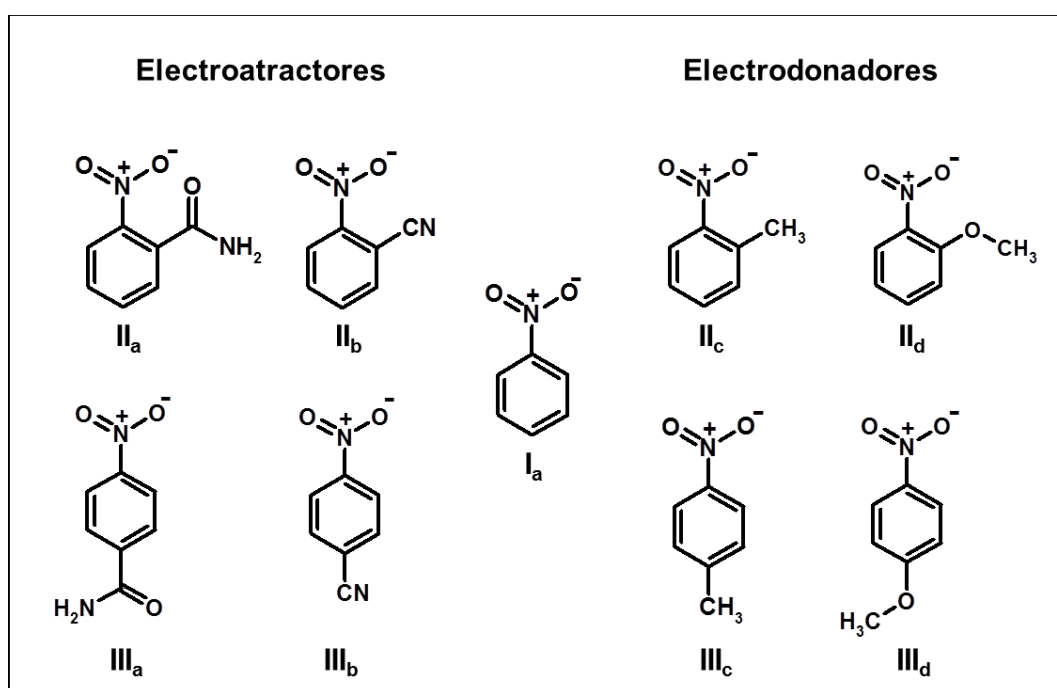
En el caso del estudio del proceso de reducción de los nitrobenzenos y el proceso de asociación, se prepararon disoluciones 0.001 M de nitrobenzenos monosustituidos (empleados sin mayor purificación), utilizando como disolvente acetonitrilo y como electrolito soporte 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio. Las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno (Praxair grado 5.0) por diez minutos antes del primer experimento. El electrodo de trabajo fue pulido con polvo de diamante 0.05 μm de tamaño de partícula (Buhler) y sometido a ultrasonido por diez minutos en un baño de acetona. La serie de titulaciones se realizó adicionando 30 alícuotas de una disolución 1 M de 1,3 dimetilurea (secado a 70 °C 24 horas previo al experimento) en el intervalo de concentraciones de 0.001 M y 0.35 M en acetonitrilo y conteniendo 0.1 M de electrolito soporte. Los voltamperogramas cíclicos se realizaron a una velocidad de barrido de potencial de 0.1 Vs⁻¹ y compensando la caída óhmica con valores de R_u determinados por Retroalimentación Positiva (Anexo B) [54, 55]. Todos los experimentos se mantuvieron bajo atmosfera inerte mediante la saturación de nitrógeno y a temperatura ambiente (~25 °C).

Los valores de potencial fueron referidos contra el par redox Ferroceno/Ferrocinio como lo recomienda la IUPAC [56]. El cálculo de las constantes de asociación se realizó con el programa Origin Pro 8 (anexo A).

1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Análisis de los efectos electrónicos de sustituyente sobre el comportamiento redox de nitrobenenos mono-sustituídos

Con el fin de evaluar los efectos electrónicos de una serie de sustituyentes (*electroatractores* y *electrodonadores*) sobre la reactividad ($E_{1/2}$) de nitrobenenos *orto* y *para* sustituidos (Esquema 6), se realizó la caracterización electroquímica en medio aprótico por voltamperometría cíclica.



Esquema 6. Estructuras de los nitrocompuestos evaluados: (I_a) nitrobeneno; (II_a) orto-nitrobenzamida, (II_b) orto-nitrobenzonitrilo, (II_c) orto-metil-nitrobeneno y (II_d) orto-metoxi-nitrobeneno; (III_a) para-nitrobenzamida, (III_b) para-nitrobenzonitrilo, (III_c) para-metil-nitrobeneno y (III_d) para-metoxi-nitrobeneno.

En la Figura 4 se muestran los voltamperogramas obtenidos para los nitrocompuestos con sustituyente orto en su estructura:

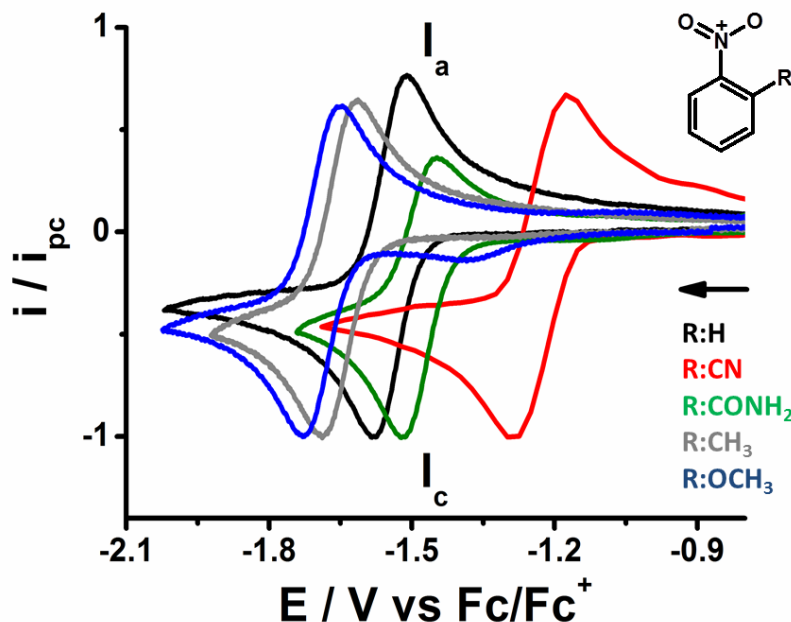


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a los compuestos nitrobenzeno, 2-nitrobenzonitrilo, 2-nitrobenzamida, 2-metil-nitrobenzeno y 2-metoxi-nitrobenzeno 0.001 M en acetonitrilo y 0.1 M n-Bu₄NPF₆, sobre electrodo de carbón vítreo (3 mm ϕ) a 0.1 Vs⁻¹.

Los voltamperogramas obtenidos tienen un comportamiento reversible y las diferencias de potencial entre ellos se asocian con la naturaleza electrónica del sustituyente presente (II_a-II_d, Esquema 6). Las señales I_c corresponden a la electrogeneración del radical anión (Ecuación 10), mientras que I_a es la señal perteneciente a la oxidación de esta última especie. Los voltamperogramas muestran que los nitrobenzenos con sustituyentes *electroattractores*: 2-nitrobenzonitrilo (línea roja, $\sigma_p = 0.66$, [57]) y 2-nitrobenzamida (línea verde, $\sigma_p = 0.36$, [57]) exhiben valores de potencial de media onda voltamperométrico ($E_{1/2}$) menos negativos que el ($E_{1/2}$) perteneciente al nitrobenzeno (línea negra). Por otra parte, los nitrobenzenos con sustituyentes *electrodonadores*: 2-metil-nitrobenzeno (línea gris $\sigma_p = -0.17$, [57]) y 2-metoxi-nitrobenzeno (línea azul, $\sigma_p = -0.27$, [57]) presentaron valores de ($E_{1/2}$) más negativos que el valor de ($E_{1/2}$) del nitrobenzeno.

Para los nitrocompuestos con sustituyentes en posición *para*, se obtuvieron los siguientes resultados (Figura 5):

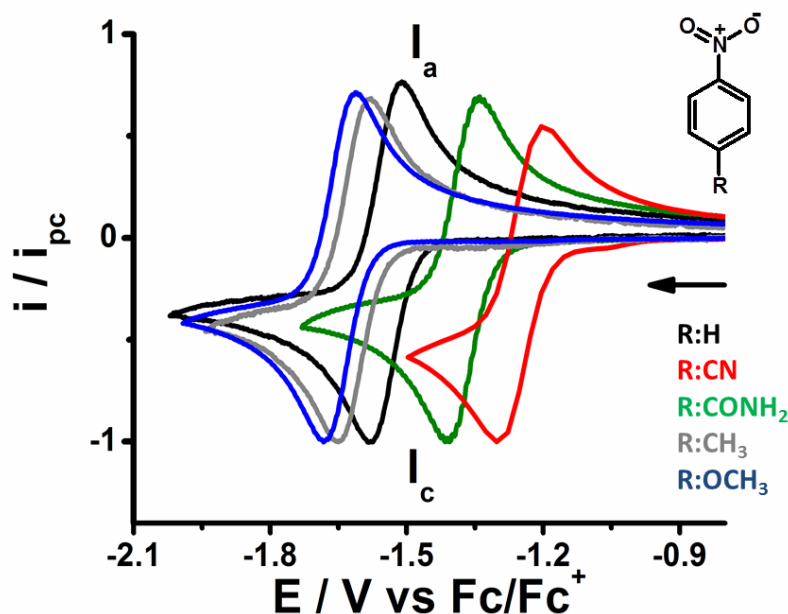


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a los compuestos nitrobenzeno, 4-nitrobenzonitrilo, 4-nitrobenzamida, 4-metil-nitrobenzeno y 4-metoxi-nitrobenzeno 0.001 M en acetonitrilo y 0.1 M n-Bu₄NPF₆, sobre electrodo de carbón vítreo (3 mm ϕ) a 0.1 Vs⁻¹.

Al igual que en la Figura 4, en los voltamperogramas obtenidos para los compuestos para-sustituídos (Figura 5), la señal I_c corresponde a la electrogeneración del radical anión (Ecuación 10), mientras que I_a está asociada con el proceso de oxidación del mismo. Los voltamperogramas de la Figura 5 muestran que los nitrocompuestos con sustituyentes *para* tienen un comportamiento análogo a los compuestos *orto* sustituidos; sustituyentes de naturaleza *electroattractora*: 4-nitrobenzonitrilo (línea roja) y 4-nitrobenzamida (línea verde), exhiben potenciales $E_{1/2}$ menos negativos que el $E_{1/2}$ del nitrobenzeno (línea negra). En cambio, los de naturaleza *electrodonadora*: 4-metil-nitrobenzeno (línea gris) y 4-metoxi-nitrobenzeno (línea azul) muestran $E_{1/2}$ más negativos que el $E_{1/2}$ del nitrobenzeno. En las Tablas 1 y 2, se resumen los valores de potencial de media onda voltamperométrico ($E_{1/2}$) obtenidos para la serie completa de nitrobenzenos *orto* y *para* sustituidos:

Tabla 1. Datos correspondientes a la serie de nitrobenenos *orto*-sustituídos

Nitrocompuesto <i>*R - φ - NO₂</i>	$E_{1/2}$ <i>V vs Fc/Fc⁺</i>	** $\Delta E_{1/2}$ <i>V vs Fc/Fc⁺</i>
<i>CN - φ - NO₂[‡]</i>	-1.23	0.32
<i>CONH₂ - φ - NO₂[‡]</i>	-1.48	0.07
<i>H - φ - NO₂</i>	-1.55	0
<i>CH₃ - φ - NO₂^Δ</i>	-1.65	-0.1
<i>OCH₃ - φ - NO₂^Δ</i>	-1.69	-0.14

**R*: sustituyente *orto*. **Ecuación 31. Electroattractores (‡), Electrodonadores (Δ).

Tabla 2. Datos correspondientes a la serie de nitrobenenos *para*-sustituídos

Nitrocompuesto <i>*R - φ - NO₂</i>	$E_{1/2}$ <i>V vs Fc/Fc⁺</i>	** $\Delta E_{1/2}$ <i>V vs Fc/Fc⁺</i>
<i>CN - φ - NO₂[‡]</i>	-1.25	0.3
<i>CONH₂ - φ - NO₂[‡]</i>	-1.37	0.18
<i>H - φ - NO₂</i>	-1.55	0
<i>CH₃ - φ - NO₂^Δ</i>	-1.62	-0.07
<i>OCH₃ - φ - NO₂^Δ</i>	-1.65	-0.1

**R*: sustituyente *para*. **Ecuación 31. Electroattractores (‡), Electrodonadores (Δ).

Los resultados obtenidos sugieren que la presencia de los sustituyentes *electroattractores* disminuye la densidad de carga electrónica sobre el grupo nitro, lo cual se traduce en un menor requerimiento de energía para el proceso redox. Caso contrario para los nitrobenenos con sustituyentes *electrodonadores*, estos últimos, exhiben valores de $E_{1/2}$ más negativos que el $E_{1/2}$ del nitrobeneno ($E_{OCH_3} < E_{CH_3} < E_H$), y por lo tanto el grupo nitro posee una mayor densidad de carga electrónica.

Para la serie completa de nitrobenenos, el efecto de sustituyente se cuantifica directamente con los valores de $\Delta E_{1/2}$. Por ejemplo, cuando el anillo aromático del nitrobeneno es sustituido en la posición *orto* con el grupo nitrilo ($-CN$) o amida ($-CONH_2$), se requieren 320 y 70 mV menos para llevar a cabo el proceso redox en el grupo nitro ($-NO_2$), que cuando se tiene como sustituyente el $-H$, respectivamente.

Así, para nitrobenzenos con sustituyentes *electrodonadores* ($-CH_3$) y $-OCH_3$, se requieren 100 y 140 mV más para realizar el proceso redox en el grupo ($-NO_2$), respectivamente. Los sustituyentes *para* siguen un comportamiento similar, aunque existe una ligera variación en los valores de $E_{1/2}$ entre grupos idénticos pero en posiciones diferentes respecto al grupo nitro (Tabla 3).

Tabla 3. Diferencias entre los valores de ($E_{1/2}$) correspondientes a la serie de nitrobenzenos *orto* y *para*

$$\text{sustituidos; } \Delta E_{1/2}^{\text{orto-para}} = E_{1/2}^{\text{orto}} - E_{1/2}^{\text{para}}$$

Nitrocompuesto $R - \phi - NO_2$	$\Delta E_{1/2}^{\text{orto-para}}$ mV vs Fc/Fc^+
$CN - \phi - NO_2^\ddagger$	20
$CONH_2 - \phi - NO_2^\ddagger$	-110
$CH_3 - \phi - NO_2^\Delta$	-30
$OCH_3 - \phi - NO_2^\Delta$	-40

Electroattractores (\ddagger), Electrodonadores (Δ).

La Tabla 3 muestra que en general los nitrocompuestos que tienen sustituyentes *orto* presentan valores de $\Delta E_{1/2}^{\text{orto-para}}$ más negativos que los nitrocompuestos portando a los mismos grupos en posición *para*; siendo la única excepción los nitrocompuestos con grupos nitrilo.

Esta tendencia podría corresponder a un posible *efecto orto* provocado por la cercanía entre los grupos sustituyente-reactivo [51, 52]. Si bien con la información hasta aquí obtenida no es posible describir de forma precisa el tipo de interacciones que intervienen en el *efecto orto*, se realizó la comparación de los valores de E_{orto} en función del parámetro σ_{para} para evaluar si el *efecto resonante* participa en el *efecto orto* (Figura 6).

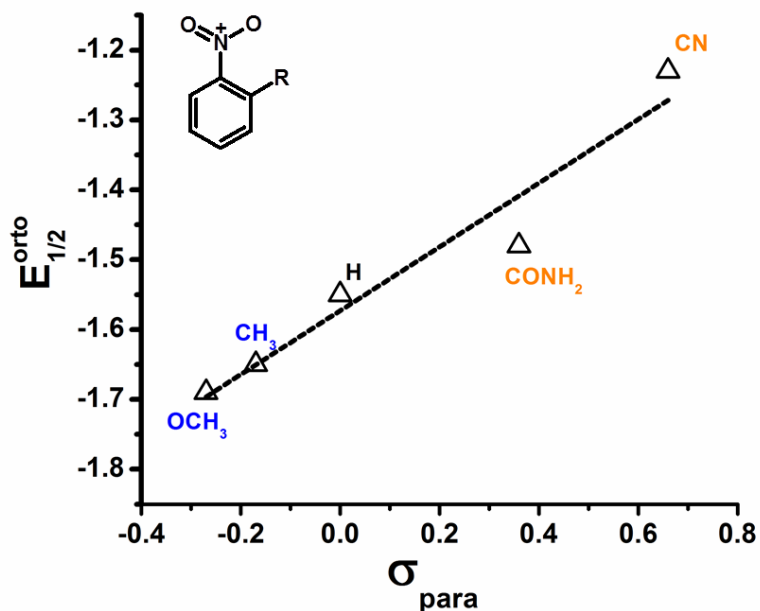


Figura 6. Ajuste lineal de los valores de $E_{1/2}^{orto}$ en función del parámetro empírico σ_{para} . Sustituyentes *electroattractores* marcados en naranja y *electrodonadores* en azul.

La Figura 6, muestra que los valores de $E_{1/2}^{orto}$ siguen una tendencia lineal al ser comparados con el parámetro empírico σ_{para} ; esto puede deducirse al considerar que todos los datos se encuentran dentro del intervalo de los límites de confianza estimados para esta regresión a un 95 %. Este resultado sugiere que el efecto orto tiene cierto carácter resonante; sin embargo, para sustituyentes *electroattractores* existen otros efectos.

Al realizar la comparación anterior con los sustituyentes en posición *para* el ajuste de los datos no presenta desviación aparente (Figura 7), ya que todos los datos también caen dentro del intervalo de los límites de confianza, los cuales en esta regresión se hacen más estrechos. Los valores de las constantes de reacción ρ , para cada serie fueron: 0.45 V en el caso de los *orto* y 0.44 en los *para*.

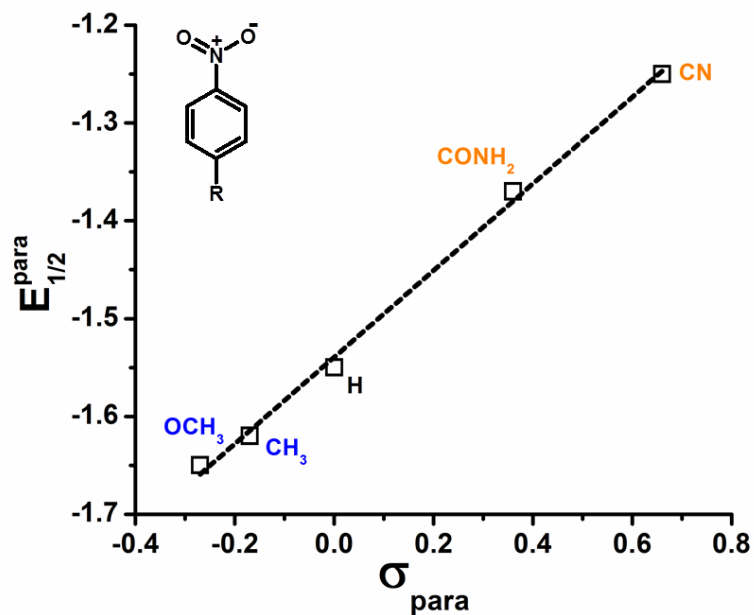


Figura 7. Valores de $E_{1/2}^{para}$ en función del parámetro empírico σ_{para} . Sustituyentes *electroattractores* marcados en naranja y *electrodonadores* en azul.

A partir del análisis de las Figuras 6 y 7, es posible concluir que en los sustituyentes *orto* el efecto resonante forma parte de las interacciones electrónicas que determinan el valor de potencial de cada compuesto. Sin embargo, las desviaciones observadas, en particular aquellas que ocurren para los nitrobenzenos que portan sustituyentes *electroattractores* (Figura 6) sugieren la influencia de otros efectos, que pueden estar relacionados con el tamaño relativo de los grupos, induciendo efectos de campo.

1.3.2 Caracterización del proceso de asociación entre radicales anión generados a partir de nitrobenzenos *orto* y *para* sustituidos y la 1,3-dimetilurea

1.3.2.1 Análisis electroquímico

A continuación, se obtuvieron los voltamperogramas correspondientes a la reducción de los nitrobenzenos monosustituidos en presencia de concentraciones crecientes del donador de puente de hidrógeno 1,3-dimetilurea (en el intervalo comprendido entre 0.001 M y 0.35 M). Los experimentos mostraron un comportamiento típico de estos sistemas, caracterizado por la presencia de un sistema de transferencia electrónica reversible que forma el radical anión [43], asociado con su correspondiente pico de oxidación (Figuras 8, 9 y 10; Picos I_c y I_a , respectivamente, Ecuación 10).

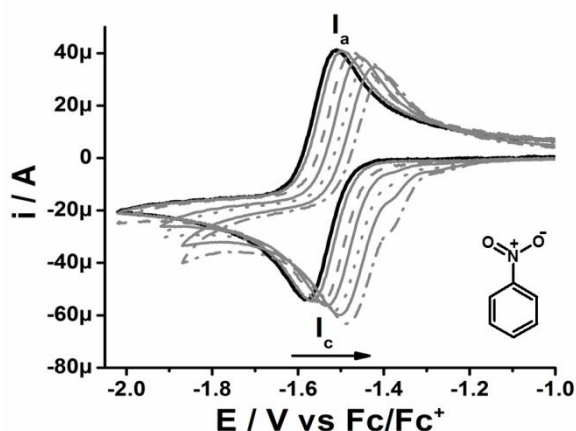


Figura 8. Voltamperometría cíclica de nitrobenzeno 0.001 M en acetonitrilo y 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ y en concentraciones crecientes de 1,3-dimetilurea: (—) 0 M de DMU, (---) 0.022 M de DMU y (···) 0.104 M de DMU y (· — ·) 0.35 M de DMU; sobre electrodo de carbón vítreo (3 mm ϕ) a 0.1 Vs^{-1} .

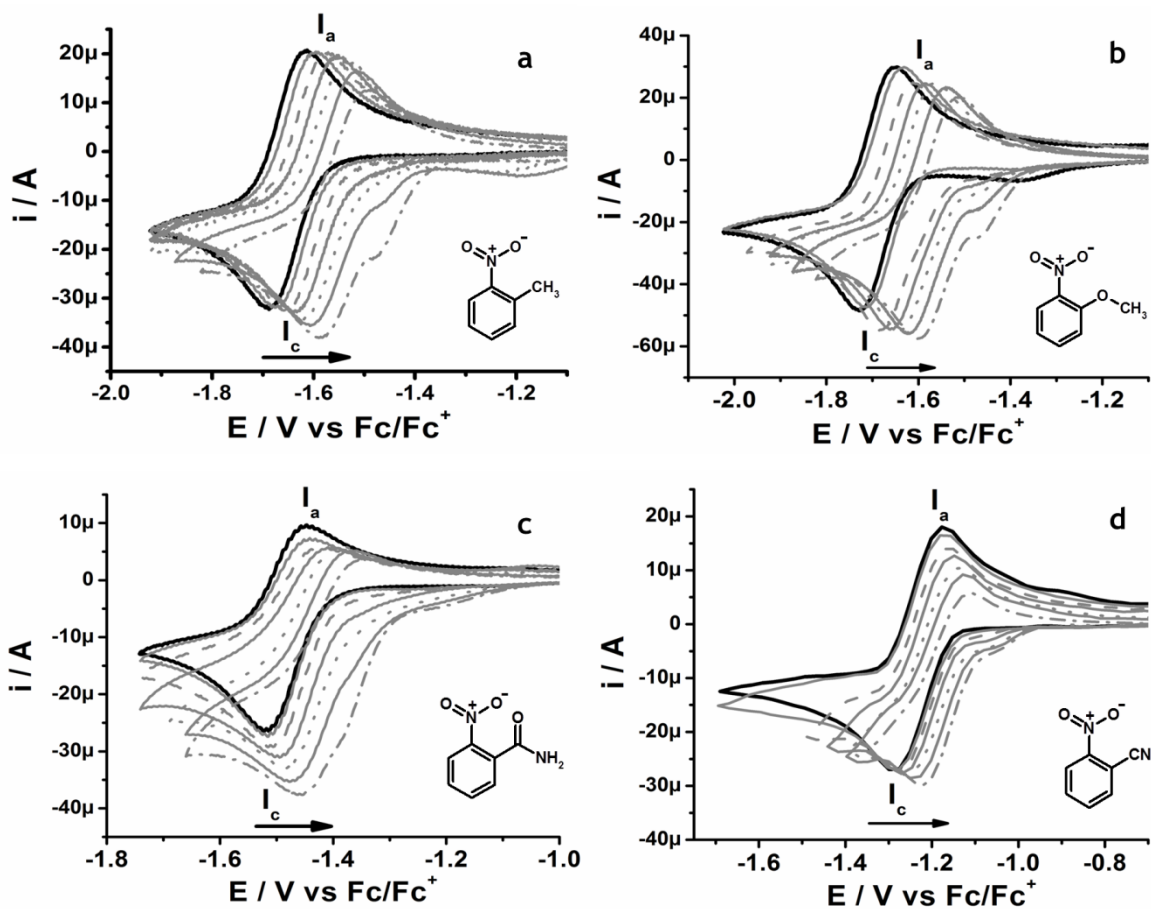
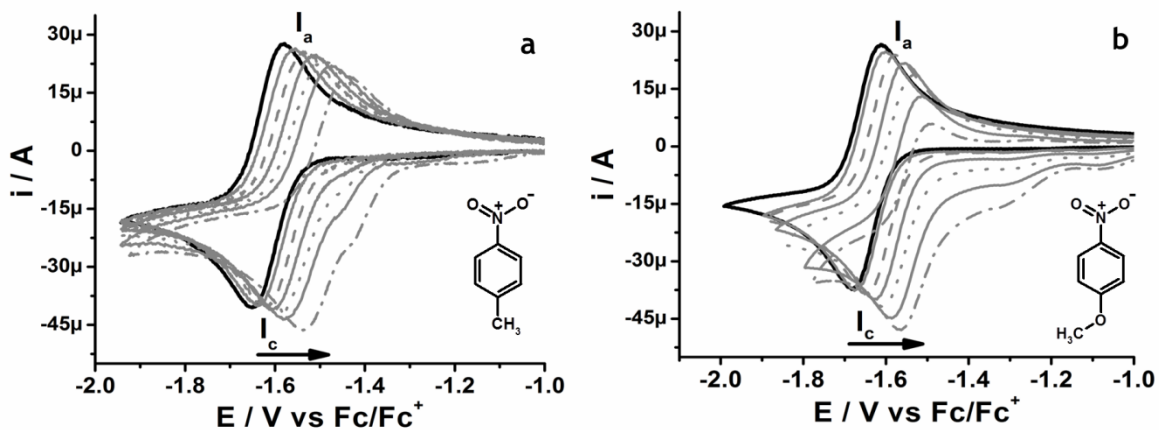


Figura 9. Voltamperometría cíclica de (a) 2-metil-nitrobenceno, (b) 2-metoxi-nitrobenceno, (c) 2-nitrobenzamida y (d) 2-nitrobenzitrilo 0.001 M en acetronitrilo y 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ y en concentraciones crecientes de 1,3-dimetilurea: (-) 0 M de DMU, (---) 0.022 M de DMU y (····) 0.104 M de DMU y (-·-·) 0.35 M de DMU; sobre electrodo de carbón vítreo (3 mm ϕ) a 0.1 Vs^{-1} .



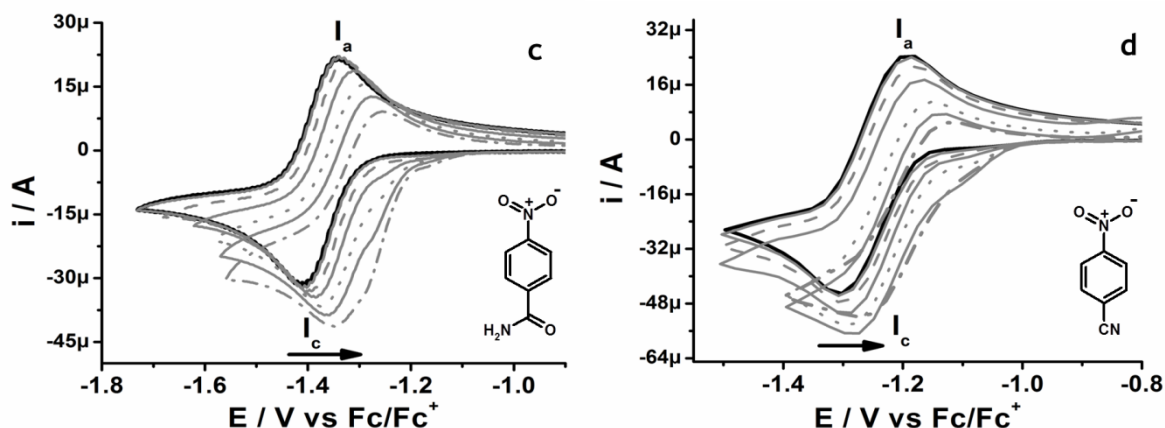


Figura 10. Voltamperometría cíclica de (a) 4-metil-nitrobenceno, (b) 4-metoxi-nitrobenceno, (c) 4-nitrobenzamida y (d) 4-nitrobenzotrile 0.001 M en acetonitrilo y 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ y en concentraciones crecientes de 1,3-dimetilurea: (---) 0 M de DMU, (—) 0.022 M de DMU y (···) 0.104 M de DMU y (- · - ·) 0.35 M de DMU; sobre electrodo de carbón vítreo (3 mm ϕ) a 0.1 Vs^{-1} .

Los voltamperogramas obtenidos (Figura 8-10) revelaron que hay un desplazamiento de los valores de potencial de media onda ($\Delta E_{1/2}$) hacia valores menos negativos conforme se incrementó la concentración de 1,3-dimetilurea. Dicho desplazamiento de potencial es consecuencia de la formación del complejo radical anión-1,3-dimetilurea [58-60]. Asimismo, se observó que para cada sistema estudiado, se presentan intervalos de desplazamiento de potencial ($\Delta E_{1/2}$) diferentes entre sí a concentraciones similares de 1,3-dimetilurea. A continuación, se resumen estas diferencias (Tabla 4).

Tabla 4. Valores de desplazamiento de potencial ($E_{1/2}^{[DMU]=0} - E_{1/2}^{[DMU]=0.35}$) correspondiente a los complejos formados entre nitrobenzenos monosustituídos y la 1,3-dimetilurea calculados para las condiciones $[DMU] = 0$ y $[DMU] = 0.35$ M.

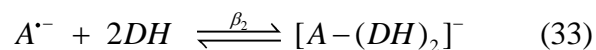
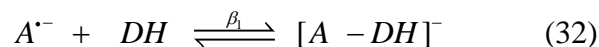
Sustituyente	<i>orto</i>	<i>para</i>
	$(E_{1/2}^{[DMU]=0} - E_{1/2}^{[DMU]=0.35})$	$(E_{1/2}^{[DMU]=0} - E_{1/2}^{[DMU]=0.35})$
-CN [‡]	63	54
-CONH ₂ [‡]	87	72
-H	102	102
-CH ₃ ^Δ	110	109
-OCH ₃ ^Δ	130	128

Electroattractores (‡), Electrodonadores (Δ).

La Tabla 4 muestra de manera general, que los intervalos de desplazamiento son más grandes en los sistemas que involucran sustituyentes *electrodonadores* comparado con los *electroattractores*. Al correlacionar estos datos con los correspondientes valores de $E_{1/2}$ (Tablas 1 y 2) se deduce que, entre más negativo sea $E_{1/2}$, mayor es el valor del desplazamiento. Sin embargo, para hacer una comparación más precisa es necesario evaluar las constantes de asociación para la formación del complejo radical anión-DH. Cabe señalar que al finalizar la serie de experimentos, la concentración de 1,3-dimetilurea fue 350 veces mayor que la del nitrobenzeno y aun así, el desplazamiento seguía aumentando sin evidencia de saturación. Esto ocurre en sistemas que presentan constantes $K_{[A-DH]^-}$ mayores a $K_{[A-(DH)]}$ o viceversa [2]. Así, en el modelo a utilizar es posible desprestigiar las contribuciones de interacción entre la especie neutra y la 1,3-dimetilurea.

1.3.2.2 Cálculo de las constantes de equilibrio $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$ para los complejos radical anión-1,3-dimetilurea

El cálculo de la constante $K_{[A-DH]^-}$, fue realizado empleando el modelo no lineal propuesto por Gómez y colaboradores. El modelo se basa en equilibrios de asociación sucesivos que dependen de la concentración del donador de puente de hidrógeno (ecuaciones 32-34) [61]. El método consiste en ajustar los datos experimentales obtenidos de $E_{1/2}$ en función de la concentración del donador de puente de hidrógeno:



⋮



Dónde:

$$\beta_1 = K_{[A-DH]^-} = \frac{[A-DH]^-}{[A^-][DH]} \quad (35)$$

$$\beta_2 = K_{[A-DH]^-} K_{[A-(DH)_2]^-} = \frac{[A-(DH)_2]^-}{[A^-][DH]^2} \quad (36)$$

$$\beta_n = K_{[A-DH]^-} K_{[A-(DH)_2]^-} K_{[A-(DH)_n]^-} = \frac{[A-(DH)_n]^-}{[A^-][DH]^n} \quad (37)$$

Con estas ecuaciones y considerando una estequiometria de asociación 1:1, se obtiene la ecuación 38.

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(1 + \beta_1 [DH]) \quad (38)$$

El ajuste de los datos experimentales con esta última ecuación se realizó en el programa Origin Pro 8 (anexo A) y las gráficas se presentan en las Figuras 11, 12 y 13.

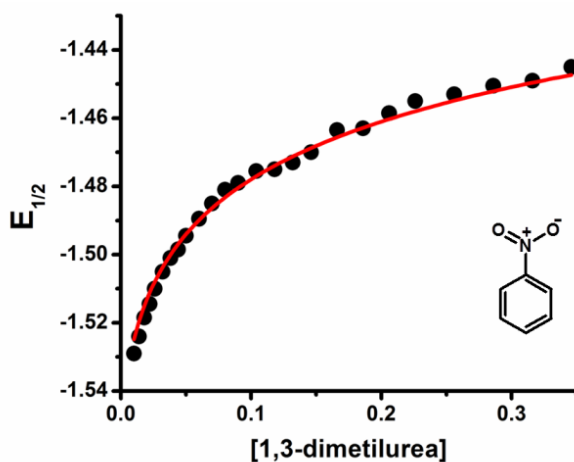


Figura 11. Ajuste no lineal para una estequiometria 1:1 de los valores experimentales de $E_{1/2}$ correspondientes al nitrobenzeno en función de [DMU] para el cálculo de $K_{[A-DH]^-}$.

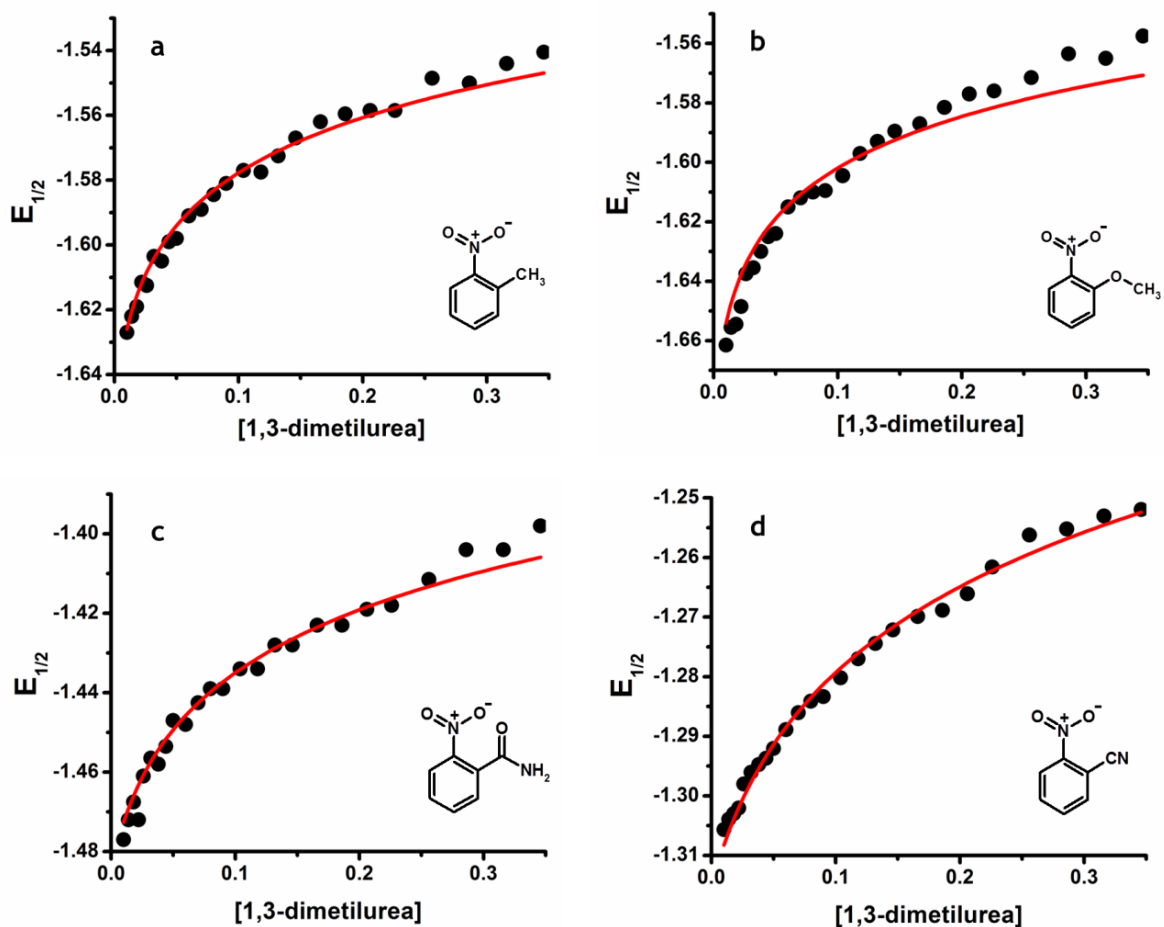
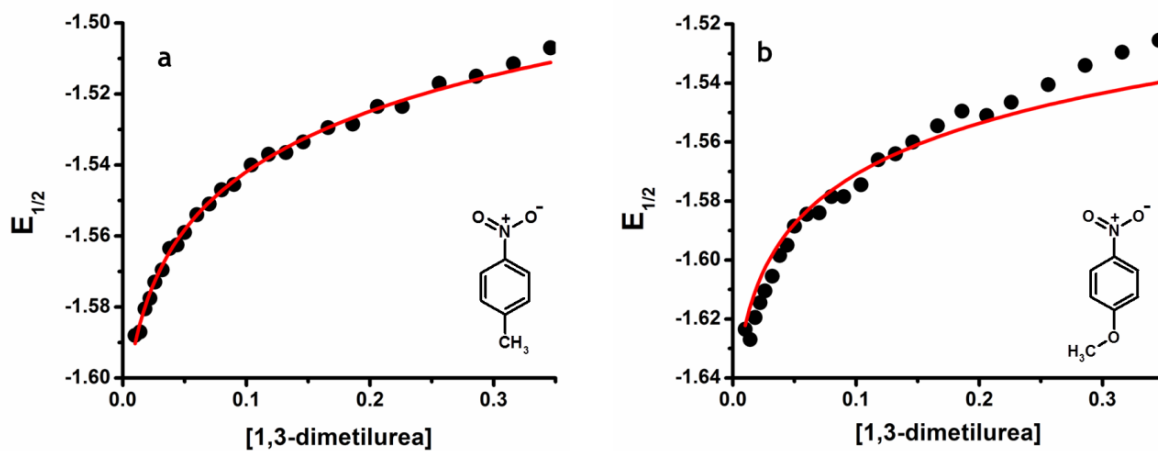


Figura 12. Ajuste no lineal para una estequiometria 1:1 de los valores experimentales de $E_{1/2}$ correspondientes a: (a) 2-metil-nitrobenceno, (b) 2-metil-nitrobenceno, (c) 4-nitrobenzamida y (d) 2-nitrobenzonitrilo en función de [DMU] para el cálculo de $K_{[A-DH]}^-$.



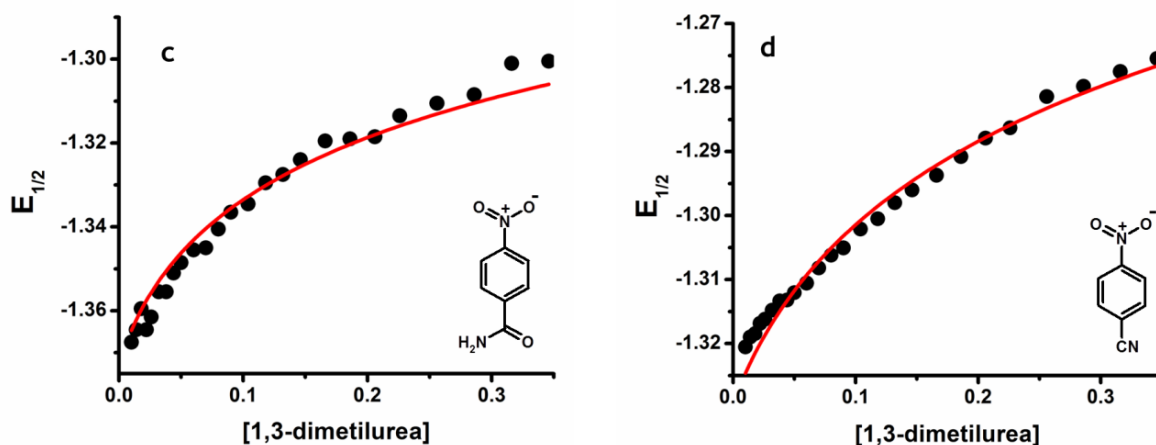


Figura 13. Ajuste no lineal para una estequiometria 1:1 de los valores experimentales de $E_{1/2}$ correspondientes a: (a) 4-metil-nitrobenceno, (b) 4-metoxi-nitrobenceno, (c) 4-nitrobenzamida y (d) 4-nitrobenzonitrilo en función de [DMU] para el cálculo de $K_{[A-DH]^-}$.

Las Figuras 11-13, muestran que el modelo no lineal de estequiometria 1:1, logra el ajuste de los datos experimentales de $E_{1/2}$ en función de la concentración de la 1,3-dimetilurea, para el cálculo de las constantes de equilibrio $K_{[A-DH]^-}$. En las tablas 5 y 6, se resumen los valores de dichas constantes.

Tabla 5. Valores de la constante de equilibrio ($K_{[A-DH]^-}$) correspondiente a los complejos con estequiometria 1:1, formados entre nitrobenzenos *orto*-sustituídos y la 1,3-dimetilurea.

Sustituyente	Orto		
	$K_{[A-DH]^-}$	Error estándar	χ^2
-CN [‡]	30.12	0.50	2.24×10^{-6}
-CONH ₂ [‡]	58.67	1.97	1.18×10^{-5}
-H	137.05	2.63	4.78×10^{-6}
-CH ₃ ^Δ	159.88	4.34	9.83×10^{-6}
-OCH ₃ ^Δ	275.26	15.46	4.54×10^{-5}

Electroattractores (‡), Electrodonadores (Δ).

Tabla 6. Valores de la constante de equilibrio ($K_{[A-DH]^-}$) correspondiente a los complejos con estequiometría 1:1, formados entre nitrobenzenos *para*-sustituídos y la 1,3-dimetilurea.

Sustituyente	<i>Para</i>		
	$K_{[A-DH]^-}$	Error estándar	χ^2
-CN [‡]	19.47	0.47	3.86x10 ⁻⁶
-CONH ₂ [‡]	35.61	1.32	1.21x10 ⁻⁵
-H	137.05	2.63	4.78x10 ⁻⁶
-CH ₃ ^Δ	161.94	2.12	2.30x10 ⁻⁶
-OCH ₃ ^Δ	238.81	13.54	4.54x10 ⁻⁵

Electroattractores (‡), Electrodonadores (Δ).

Las constantes de equilibrio ($K_{[A-DH]^-}$) para los complejos constituidos por nitrobenzenos portando grupos *electrodonadores* son las más grandes de cada serie. En general las constantes de asociación son más grandes en los complejos *orto*-sustituídos respecto a los *para*, siendo la excepción el grupo -CH₃. Esto sugiere que el efecto inductivo del sustituyente influye en el carácter básico del radical anión. Como se comentó anteriormente existe un desplazamiento más negativo del potencial conforme aumenta la naturaleza *electrodonadora* del grupo, por ello, se compararon los valores de potencial de cada compuesto independiente de la posición relativa del sustituyente con los valores correspondientes al logaritmo de $K_{[A-DH]^-}$. El resultado se muestra en la Figura 14.

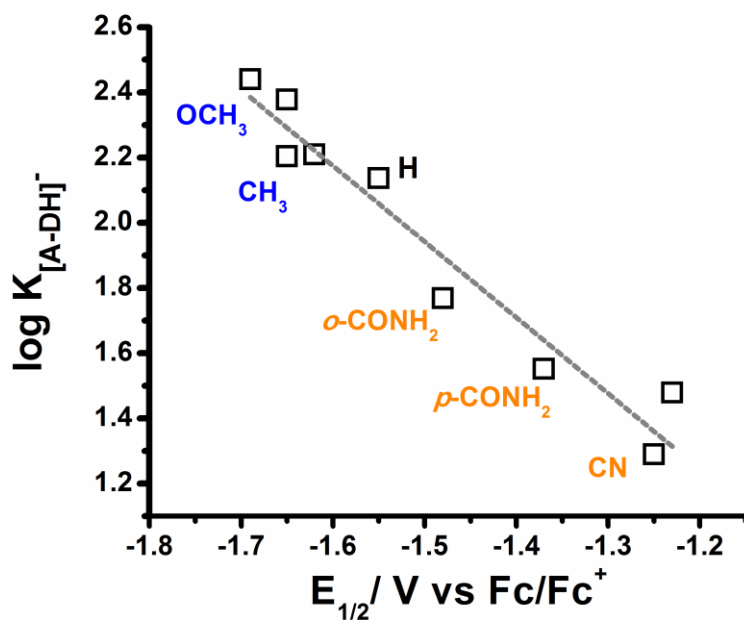


Figura 14. Correlación entre los valores de $\log K_{[A-DH]^-}$ en función de $E_{1/2}$ correspondiente a la serie completa de nitrobenzenos mono-sustituídos. Sustituyentes *electroatractores* marcados en naranja y *electrodonadores* en azul.

La Figura 14 muestra que hay una correlación entre los datos comparados, lo que sugiere que aunque el potencial de reducción del grupo nitro parece ser una propiedad global de cada molécula, éste permite inferir de forma cualitativa las propiedades locales de asociación en el radical anión [62]. Un análisis más detallado revela que en realidad la entrada del electrón procede casi exclusivamente sobre el nitrógeno del grupo nitro al ser la región más electropositiva de la molécula.

Como se describió anteriormente, el aumento en la basicidad del radical anión puede estar asociado al incremento de su afinidad con la 1,3-dimetilurea. Este hecho al parecer es provocado no sólo por la naturaleza del sustituyente en el radical anión, sino también por factores como la posición en la que esté localizado (*orto* o *para*) y el tamaño relativo de dicho sustituyente. Por ejemplo, el nitrobenzeno sustituido con $-CONH_2$ tiene una $K_{[A-DH]^-}$ de 30.12, cuando este grupo se encuentra en posición *orto* y 19.47 cuando el mismo sustituyente está localizado en *para*; la diferencia en los valores de $K_{[A-DH]^-}$ refleja la influencia de la posición del sustituyente.

El efecto del tamaño relativo se pone en evidencia cuando se comparan las constantes de equilibrio para los sistemas $[(2-CN-\phi-NO)-DH]^-$ y $[(2-CONH_2-\phi-NO)-DH]^-$. Estos complejos, poseen sustituyentes con la misma naturaleza química y posición, pero distinto tamaño relativo, ya que el segundo presenta un volumen mayor con respecto al primero. El mayor volumen relativo del sustituyente $-CONH_2$, podría influir en el aumento de la densidad de carga electrónica en el radical anión del nitrobenzeno correspondiente y por tanto, la afinidad en la asociación.

El ajuste de los datos experimentales presentados en las Figuras 11-13 revelan que, para el caso de algunos sistemas el ajuste presenta desviaciones a concentraciones altas de 1,3-dimetilurea. Lo anterior sugiere que la estequiometría de asociación podría ser distinta de la 1:1 propuesta, lo que afectaría en valores altos de concentración de DH. Con base en lo anterior, se modificó la estequiometría de asociación a 1:2 (Ecuaciones 32-34) en el modelo de ajuste no lineal lo cual da como resultado la ecuación 39:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln(1 + \beta_1[DH] + \beta_2[DH]^2) \quad (39)$$

Los ajustes correspondientes se presentan en la Figuras 15-17:

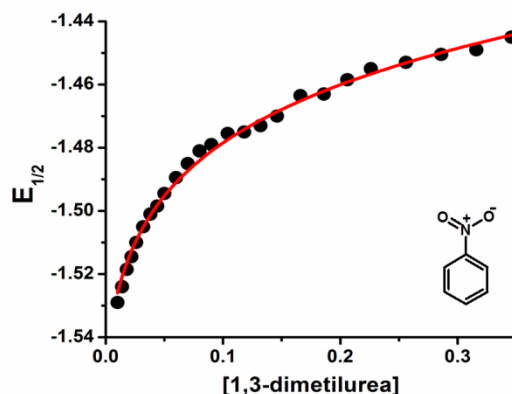


Figura 15. Ajuste no lineal para una estequiometría 1:2 de los valores experimentales de $E_{1/2}$ correspondientes al nitrobenzeno en función de [DMU] para el cálculo de $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$.

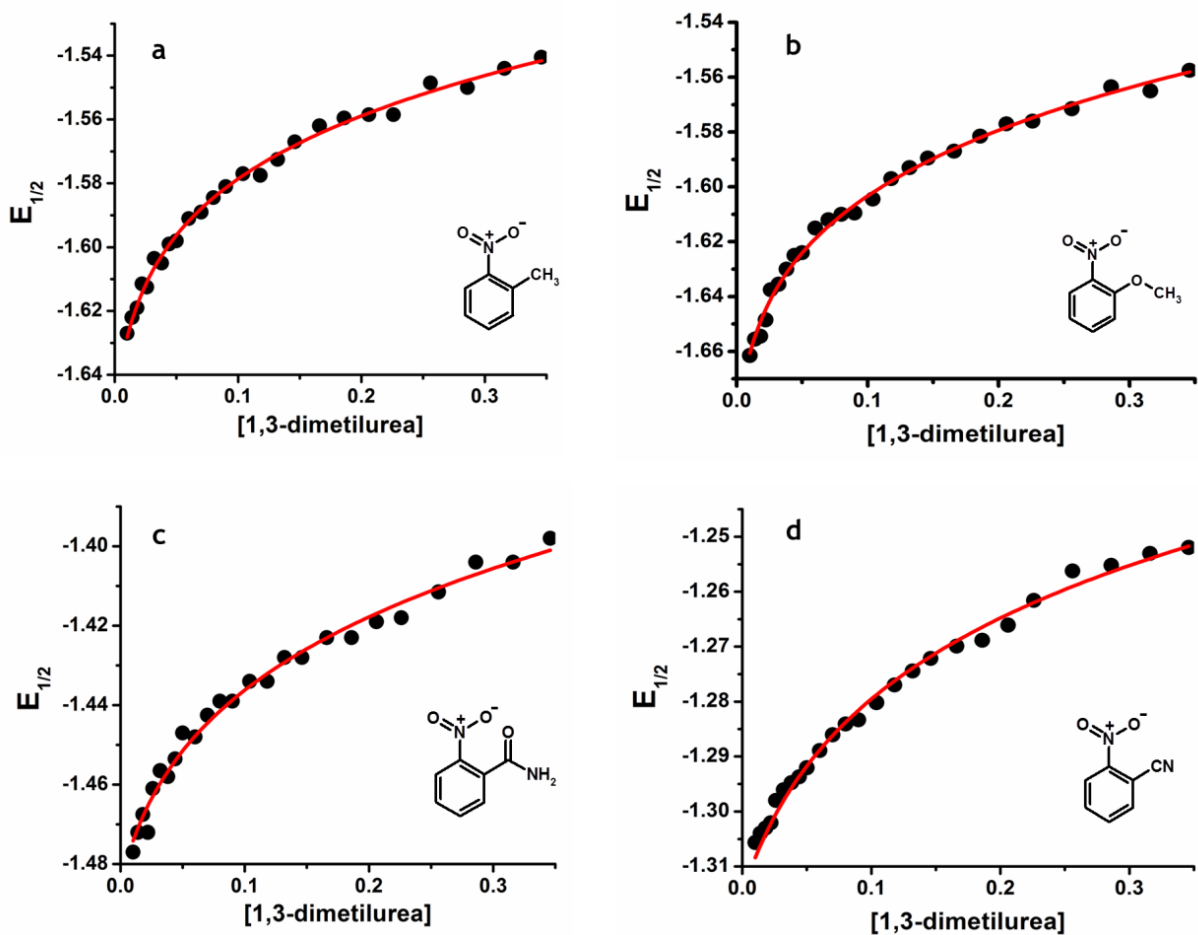
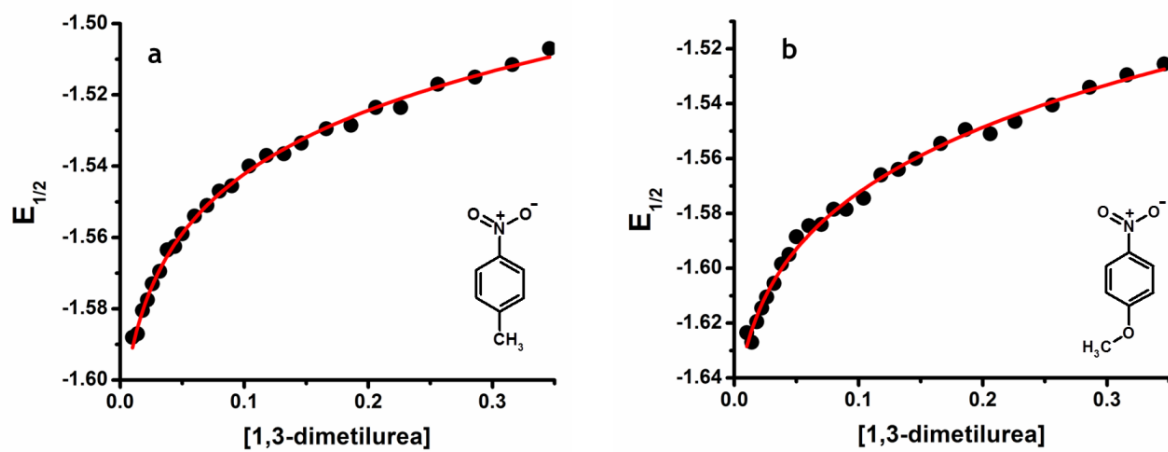


Figura 16. Ajuste no lineal para una estequiometria 1:2 de los valores experimentales de $E_{1/2}$ correspondientes a: (a) 2-metil-nitrobenceno, (b) 2-metoxi-nitrobenceno, (c) 2-nitrobenzamida y (d) 2-nitrobenzonitrilo en función de [DMU] para el cálculo de $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$.



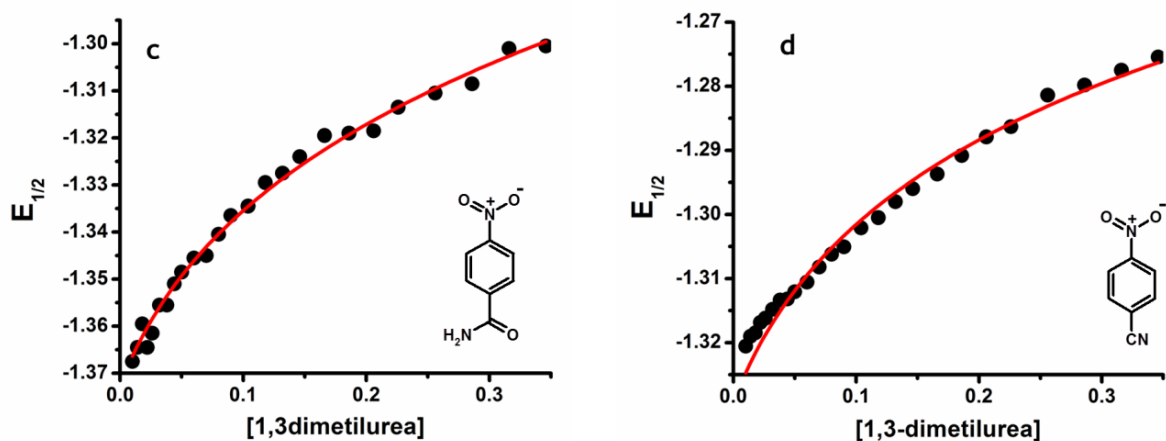


Figura 17. Ajuste no lineal para una estequiometria 1:2 de los valores experimentales de $E_{1/2}$ correspondientes a: (a) 4-metil-nitrobenceno, (b) 4-metoxi-nitrobenceno, (c) 4-nitrobenzamida y (d) 4-nitrobenzotrile en función de [DMU] para el cálculo de $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$.

La Figuras 15-17, muestra que el modelo no lineal con estequiometria 1:2 ajusta con mayor precisión la serie datos experimentales $E_{1/2}$ vs DH pertenecientes a los complejos estudiados, tal como lo revela la disminución en los valores de χ^2 correspondientes (Tablas 7 y 8), en comparación a los valores de χ^2 obtenidos con el ajuste de estequiometria 1:1 (Tablas 5 y 6). Los valores de las constantes de asociación para la primera $K_{[A-DH]^-}$ y segunda $K_{[A-(DH)_2]^-}$ etapas del proceso de asociación se muestran a continuación (Tablas 7 y 8).

Tabla 7. Valores de las constantes de equilibrio $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$ correspondiente a los complejos con estequiometria 1:2, formados entre nitrobenzenos *orto*-sustituídos y la 1,3-dimetilurea.

Sustituyente	Orto				
	$K_{[A-DH]^-}$	Error estándar	$K_{[A-(DH)_2]^-}$	Error estándar	χ^2
-CN [‡]	29.25	0.98	0.18	0.18	2.24×10^{-6}
-CONH ₂ [‡]	48.96	2.64	1.34	0.39	6.80×10^{-6}
-H	125.92	3.54	0.65	0.19	3.09×10^{-6}
-CH ₃ ^Δ	136.47	4.23	1.30	0.24	3.56×10^{-6}
-OCH ₃ ^Δ	182.30	7.71	4.27	0.50	5.42×10^{-6}

Electroattractores (‡), Electrodonadores (Δ).

Tabla 8. Valores de las constantes de equilibrio $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$ correspondiente a los complejos con estequiometrias 1:2, formados entre nitrobenzenos *para*-sustituídos y la 1,3-dimetilurea.

Sustituyente	Para				χ^2
	$K_{[A-DH]^-}$	Error estándar	$K_{[A-(DH)_2]^-}$	Error estándar	
-CN [‡]	19.17	1.01	0.09	0.26	4.01x10 ⁻⁶
-CONH ₂ [‡]	26.45	1.31	2.20	0.39	3.51x10 ⁻⁶
-H	125.92	3.54	0.65	0.19	3.09x10 ⁻⁶
-CH ₃ ^Δ	154.50	3.08	0.36	0.13	1.73x10 ⁻⁶
-OCH ₃ ^Δ	158.20	7.22	4.21	0.53	6.09x10 ⁻⁶

Electroattractores (‡), Electrodonadores (Δ).

Análogo a lo encontrado para la estequiometría 1:1, los datos de las tablas 7 y 8 muestran las mismas tendencias al comparar los valores de $K_{[A-DH]^-}$ con los potenciales de reducción y la naturaleza electroattractora o electrodonadora de cada sustituyente. Sin embargo, los valores de $K_{[A-(DH)_2]^-}$ no presentan tendencias semejantes. Las constantes $K_{[A-(DH)_2]^-}$ presentan valores de hasta dos órdenes de magnitud menores a los valores de $K_{[A-DH]^-}$, lo cual es un comportamiento esperado en un sistema que se asocia por equilibrios sucesivos, ya que conforme aumenta el número de especies *DH* asociadas el valor de $K_{[A-(DH)_n]^-}$ consecutivo disminuye [63].

1.3.2.3 Construcción de diagramas de distribución de especies

El cálculo de las constantes $K_{[A-DH]^-}$ y $K_{[A-(DH)_2]^-}$ pone en evidencia que los complejos de asociación tienen una estequiometría 1:2 y, para conocer el intervalo de concentraciones en el cual predomina cada complejo, se realizaron los diagramas de distribución de especies (Figuras 18-20) empleando el formalismo de fracción molar relativa utilizando las ecuaciones 40, 41, 42 y los valores de las constantes globales β_1 y β_2 (Ecuaciones 35-37).

$$A^- = \frac{1}{1 + \beta_1[DH] + \beta_2[DH]^2} \quad (40)$$

$$[A-DH]^- = \frac{\beta_1[DH]}{1 + \beta_1[DH] + \beta_2[DH]^2} \quad (41)$$

$$[A-(DH)_2]^- = \frac{\beta_2[DH]^2}{1 + \beta_1[DH] + \beta_2[DH]^2} \quad (42)$$

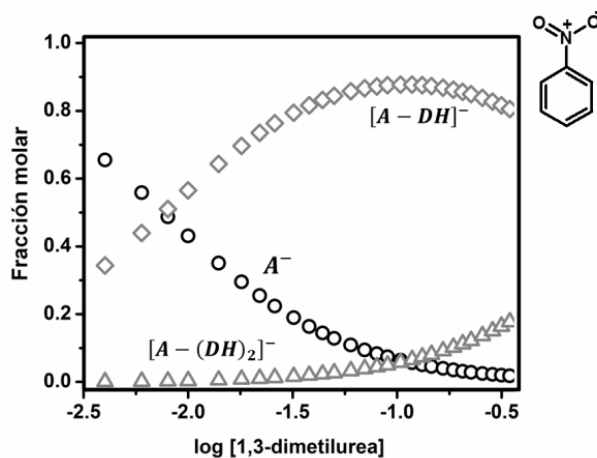


Figura 18. Diagramas de distribución de especies para distintos complejos de asociación entre radicales anión generados a partir del nitrobenceno con la 1,3-dimetilurea en acetonitrilo.

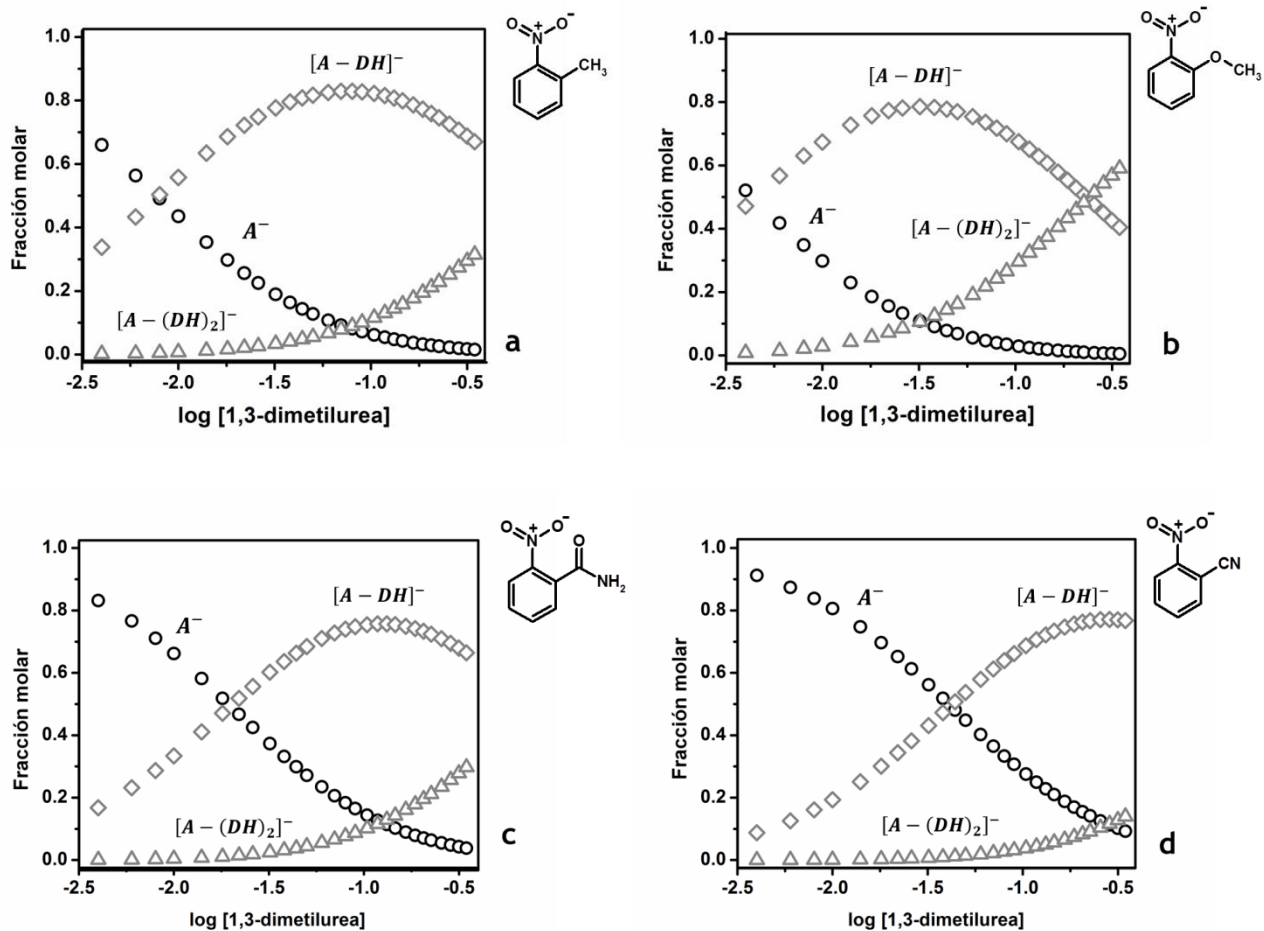
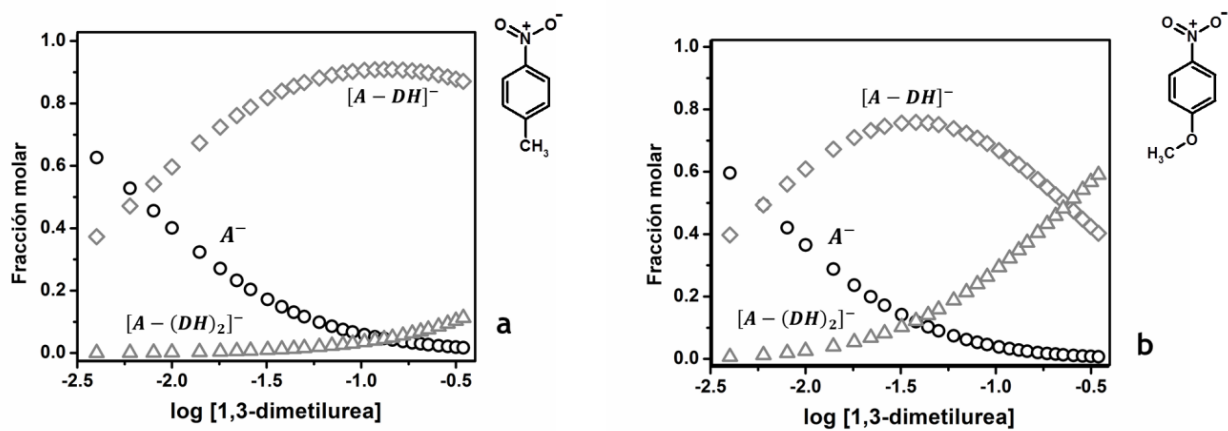


Figura 19. Diagramas de distribución de especies para distintos complejos de asociación entre radicales anión generados a partir de (a) 2-metil-nitrobenceno, (b) 2-metoxi-nitrobenceno, (c) 2-nitrobenzamida y (d) 2-nitrobenzonitrilo con la 1,3-dimetilurea.



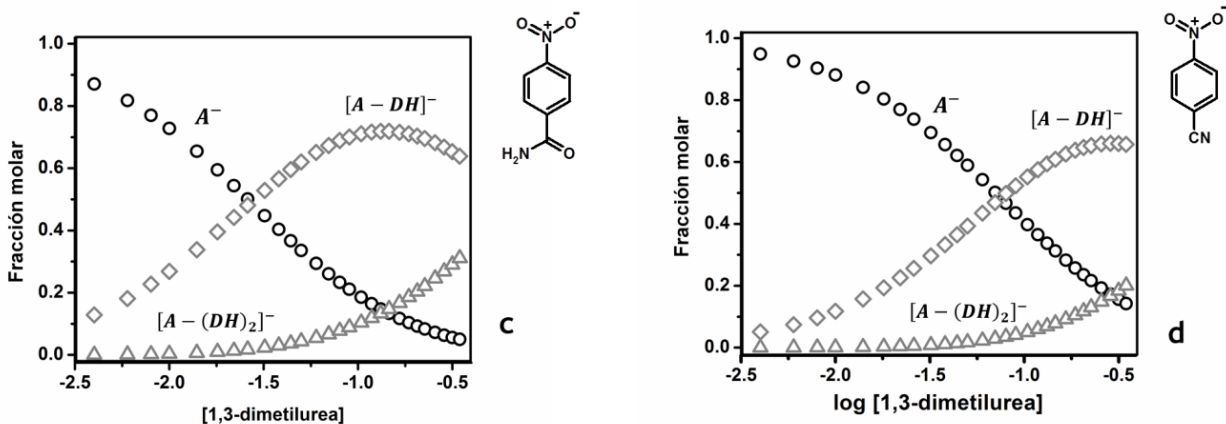


Figura 20. Diagramas de distribución de especies para distintos complejos de asociación entre radicales anión generados a partir de (a) 4-metil-nitrobenceno, (b) 4-metoxi-nitrobenceno (c) 4-nitrobenzamida y (d) 4-nitrobenzonitrilo con la 1,3-dimetilurea.

Los diagramas de distribución de especies para los sistemas estudiados muestran las zonas de predominio de cada una de las especies involucradas en la asociación. Con objeto de establecer si hay un efecto del sustituyente en estas proporciones, resulta más práctico emplear una representación basada en el “número promedio de ligantes”, definido por la ecuación 43 [63]. Los diagramas obtenidos se muestran en las Figuras 21 y 22.

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[DH] + 2\beta_2[DH]^2}{1 + \beta_1[DH] + \beta_2[DH]^2} \quad (43)$$

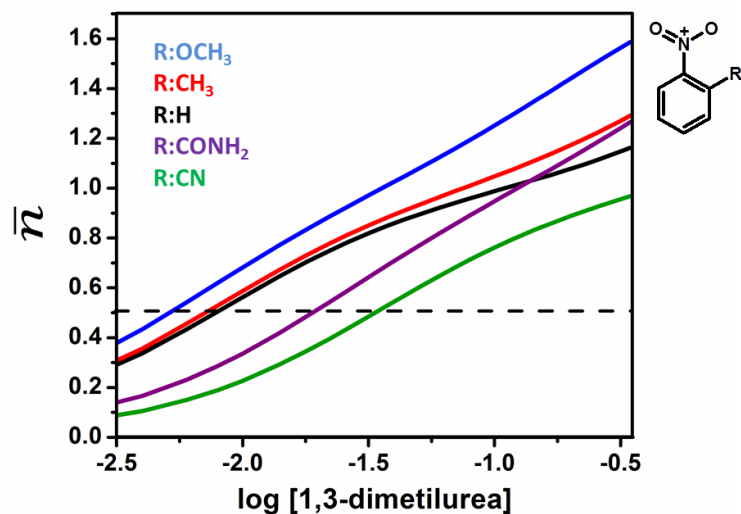


Figura 21. Diagrama del número promedio de ligantes para los diferentes complejos de asociación formados entre radicales anión electrogenerados a partir de: nitrobenzenceno (línea negra), 2-metil-nitrobenzenceno (línea roja), 2-metoxi-nitrobenzenceno (línea azul), 2-nitrobenzamidina (línea morada) y 2-nitrobenzonitrilo (línea verde) y la 1,3-dimetilurea en acetonitrilo.

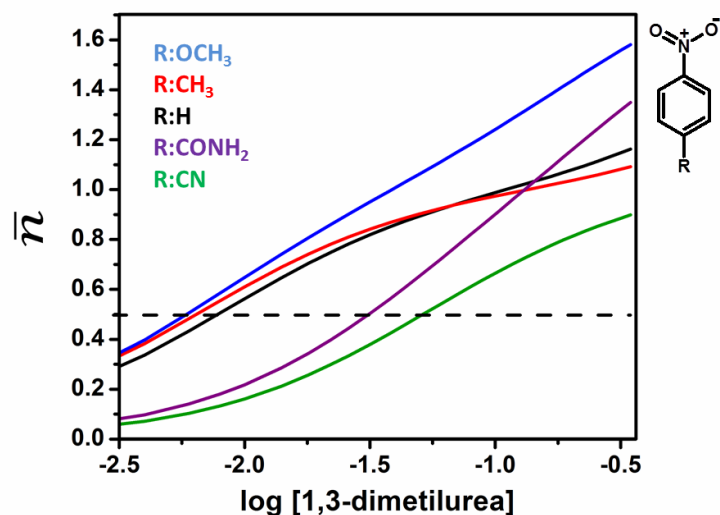


Figura 22. Diagrama del número promedio de ligantes para los diferentes complejos de asociación formados entre radicales anión electrogenerados a partir de: nitrobenzenceno (línea negra), 4-metil-nitrobenzenceno (línea roja), 4-metoxi-nitrobenzenceno (línea azul), 4-nitrobenzamidina (línea morada) y 4-nitrobenzonitrilo (línea verde) y la 1,3-dimetilurea en acetonitrilo.

De las Figuras 21 y 22 se observa que la formación del complejo con estequiometría 1:1 ocurre a concentraciones menores de DH para sustituyentes con carácter *electrodonador*, independientemente de su posición relativa respecto al grupo nitro. Tomando como referencia al \bar{n} igual a 0.5, la secuencia de formación de los complejos para los compuestos *orto* y *para* sustituidos es: (-CH₃, -OCH₃, -H, -CONH₂, -CN). Sin embargo, el comportamiento anterior no ocurre de forma sistemática conforme se incrementa la estequiometría hacia el valor 1:2, lo que sugiere que el segundo proceso de asociación no está solamente determinado por un efecto inductivo de naturaleza electrónica por parte del sustituyente, sino que está determinado por la estructura química del complejo 1:1.

Con objeto de comprender las diferencias de estructura química de los complejos 1:1 y 1:2, se realizaron cálculos de estructura electrónica con el método PBE0/6-311G++(3df, 3pd). (Figuras 23 y 24)

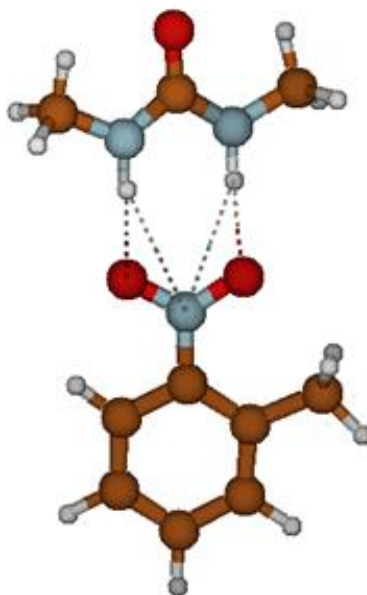


Figura 23. Estructura conformacional del complejo $[A-DH]^-$ optimizada mediante el método PBE0/6311G++(3df, 3pd).

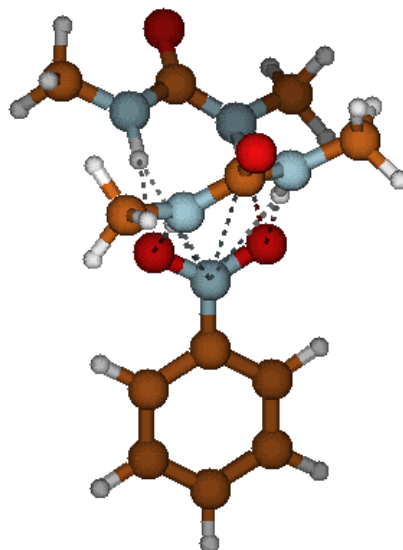


Figura 24. Estructura conformacional del complejo $[A-(DH)_2]^-$ optimizada mediante el método PBE0/6-311G++(3df, 3pd).

En las figuras 23 y 24, se observa que los átomos de hidrógeno del grupo amino correspondientes a las moléculas de 1,3-dimetilurea, se encuentran orientadas hacia el grupo nitro. Las energías de enlace estimadas para cada etapa de asociación, son aproximadamente 107 kJ mol^{-1} en la primera y 75 kJ mol^{-1} en el segunda. Los valores de dichas energías se encuentran en el intervalo de los enlaces fuertes, por lo tanto, se puede deducir que ambas moléculas de 1,3-dimetilurea se **enlazan fuertemente** al grupo nitro. Es importante resaltar que, para la formación del complejo con estequiometría 1:2, la segunda molécula de 1,3-dimetilurea se enlaza fuera del plano del grupo aromático, desplazando fuera del plano a la primera urea asociada. Este efecto podría explicar la falta de tendencia en los valores de $K_{[A-(DH)_2]^-}$ con respecto al efecto electrónico de los sustituyentes, ya que la estabilidad de esta nueva estructura estará relacionada con el cambio del ángulo formado entre el plano de los átomos participantes en la interacción por puente de hidrógeno y el plano del anillo aromático. En este momento se están realizando evaluaciones más precisas con objeto de establecer relaciones entre los datos experimentales $E_{1/2}$, $K_{[A-DH]^-}$, $K_{[A-(DH)_2]^-}$ y los datos estructurales calculados teóricamente.

Conclusiones

En el presente capítulo, se realizó el estudio electroquímico del proceso de asociación a través de enlace por puente de hidrógeno, entre una serie de radicales anión electrogenerados a partir de nitrobenzenos *orto* y *para*-sustituídos con grupos *electroatractores* y *electrodonadores*, empleando como donador de puente de hidrógeno a la 1,3-dimetilurea. En esta caracterización, se determinaron los valores de las constantes de equilibrio correspondientes a cada proceso, la estequiometría de asociación, la estructura del complejo y se construyeron los diagramas de distribución de especies de los sistemas evaluados.

Los resultados permiten concluir que las magnitudes de los desplazamientos de potencial y de las constantes de equilibrio, están determinados por la naturaleza electroattractora y electrodonadora del sustituyente. Esto determina a su vez la afinidad de la asociación radical anión-DH. Con respecto a la estequiometría de asociación, se demostró que es posible la interacción 1:2 en todos los sistemas, manifestándose la influencia de este complejo a concentraciones altas (~ 0.1 M) de 1,3-dimetilurea. En el intervalo completo de concentración de 1,3-dimetilurea, se encuentran coexistiendo, en fracciones diferentes, el radical anión libre y los complejos de esta misma especie con una y dos moléculas de 1,3-dimetilurea. Los cálculos teóricos confirman la formación de los complejos de asociación 1:1 y 1:2, además, demuestran que las energías de enlace son diferentes en cada etapa de asociación, formando *enlaces por puente de hidrógeno fuertes*. Asimismo, sugieren un cambio significativo entre las estructuras entre los complejos 1:1 y 1:2, donde las moléculas de 1,3-dimetilurea se asocian a través del grupo nitro modificando los planos de los átomos participantes en la interacción por puente de hidrógeno y el plano del anillo aromático.

Referencias del capítulo 1

1. G. A. Jeffrey, W. Saenger. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1991.
2. D.K. Smith. Electrochemically Controlled H-Bonding. *Electrochemistry of functional supramolecular systems*. Cap. 1. Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, 2010.
3. Special Edition on Molecular Machines. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34.
4. E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 72-91.
5. V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3348-3391.
6. O. B. Berryman, F. Hof, M.J. Hynes, D. W. Johnson. *Chem. Comm.* 2006, 506-508.
7. G. Cooke. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 4860.
8. R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Ventura. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 445.
9. J. Bu, N. D. Lilienthal, J. E. Woods, C. E. Nohrden, K. T. Hoang, D. Truong, D. K. Smith. *J. Am. Ch. Soc.* 2005, 27, 6423-6429.
10. E.C. Breinlinger, A. Niemz, V.M. Rotello. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5379.
11. Y. Ge, R. R. Lilienthal, D.K. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3976.
12. A. Niemz, V.M. Rotello. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6833-6836.
13. R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger, V. M. Rotello. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10863-108-64.
14. M. Gray, A.O. Cuello, G. Cooke, V.M. Rotello. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7882-7888.
15. A. Altieri, F.G. Gatti, E.R. Kay, D.A. Leigh, D. Martel, F. Paolucci, A.M.Z. Slawin, J.K.Y. Wong. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8644-8654.

16. J.B. Carrol, M. Gray, K.A. McMenimen, D.G. Hamilton, V.M. Rotello. *Org. Lett.* 2003, 5, 3177-3180.
17. Y. Ge, R. R. Lilienthal, D.K. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3976.
18. Y. Ge, D.K. Smith. *Anal.Chem.* 2000, 72, 1860-1865.
19. J.D. Carr, L. Lambert, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, J.H.R. Tucker. *Chem. Commun.* 1997, 1649-1650.
20. J.D. Carr, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, M.E. Light, J.H.R. Tucker, J. Westwood. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3296-3299.
21. J. Westwood, S.J. Coles, S.R. Collinson, G. Gasser, S.J. Green, M.B. Hursthouse, M.E. Light, J.H.R. Tucker. *Organometallics.* 2004, 23, 946-951.
22. C. Chan-Leonor, S.L. Martin, D.K. Smith. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 10817-10822.
23. L. J. Prins, D.N. Reinhoudt, P. Timmerman. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2382-2426.
24. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases.* Prentice Hall, 3ra Ed. Madrid 2000.
25. C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, J.G. Snijders, E. J. Baerends. *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 3581-3594.
26. P. A. Kollman, L. A. Allen. *Chem. Rev.* 1972, 72, 283-303.
27. R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 244-248.
28. P. R. Boulas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. 37, 216-247.
29. P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen. *Coordination chemistry reviews.* 1999, 185-186, 3-36.
30. J. H. R. Tucker, S. R. Collinson. *Chem. Soc. Rev.* 2002, 31, 147-156.
31. D. I. Edwards, *Biochem. Pharmacol.* 1986, 35, 53-58.
32. L. Sjoberg, T.E. Eriksen. *J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1,* 1980, 76, 1402-1408.
33. C. Corvaja, G. Farnia, E. Vianello. *Electrochim. Acta,* 1966, 11, 919-929.

34. Y. Stradyn, R. Gavar, L. Baumane, B. Vigante, G. Dubur, *Chem. Herterocycl. Compd.* 1997, 33, 184-189.
35. L. Baumane, L.J. Stradins, R. Gavars, G.Duburs. *Electrochim. Acta*, 1992, 37, 2599-2610.
36. J.Y. David, J.P. Hurvois, A. Tallec, L. Toupet. *Tetrahedron*, 1995, 51, 3181-3196.
37. L.J. Nuñez-Vergara, S. Bollo, A. M. Atria, J. Carbajo, J.A. Squella. *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, E374-E382.
38. M.M. Ellaithy, P. Zuman. *J. Pharm. Sci.* 1992, 81, 191-196.
39. P. Wardman. *Environ. Health Perspect.* 1985, 64, 309-320.
40. J.A.F. Silva, N. Mundo, N. Strojny. *J. Pharm. Sci.* 1970, 59, 201.
41. A. J. Fry. The electrochemistry of nitro, nitroso, and related compounds, en *The chemistry of amino, nitroso and related compounds*, S. Patai series. Ed. John Wiley & Sons, Ltd., England, Cap 11, 1996.
42. J. Morales-Morales, C. Frontana, M. Aguilar-Martínez, J. A. Bautista-Martínez, F.J. González, I. González. *J. Phys. Chem. A.* 2007, 111, 8993-9002.
43. C. Frontana, I. González, F. J. González. *ECS Transactions*, 2008, 13, 37.
44. W.H. Smith, A.J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 6491-6495.
45. J.H. Tocher, D.I. Edwards. *Free Radic. Res. Commun.* 1987, 4, 269-276.
46. R.W. Taft, R.D. Topsom. *Progr. Phys. Org. Chem.* 1987, 16, 1-83.
47. R.W. Taft. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 1045-1049.
48. R.W. Taft. *J. Phys. Chem.* 1960, 64, 1805-1815.
49. O. Exner. *Collect. Czech. Chem. Comm.* 1966, 31, 65-89.
50. R.W. Taft, I.C. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 2436-2443.
51. J. Shorter. Electronic effects of nitro, nitroso, and related compounds, en *The chemistry of amino, nitroso and related compounds*, S. Patai series. Ed. John Wiley & Sons, Ltd., England, Cap. 11, 1996.
52. R.W. Taft, A. Streitwieser. *Progr. Phys. Org. Chem.* 1971, 8, 235-307.
53. L.P. Hammett. *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 96-103.

54. 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.
55. P. He, L.R. Faulkner, Anal. Chem. 1986, 58, 517.
56. G. Gritzner, J. Küta. Pure Appl. Chem. 1984, 4, 462.
57. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. Chem. Rev. 1991, 91, 165-195.
58. M. Gómez, F. J. González, I. González. J. Electrochem. Soc. 2003, 150, E527.
59. N. Gupta, H. Linschitz. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 6384.
60. M. Quan, D. Sánchez, D. K. Smith. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1284.
61. M. Gómez, F. J. González, I. González. Electroanalysis. 2003, 15, 635-645.
62. A. Vázquez-Mayagoitia, J. Garza, R. Vargas, C. Frontana, M. Gómez, I. González, J. L. Gázquez. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2010, 943, 59-64.
63. M. Gómez. Efecto de la asociación por puente de hidrógeno en la reducción electroquímica de quinonas. Análisis cuantitativo en base a medidas de potencial y corriente. Tesis de doctorado. UAM-Iztapalapa, 2004.

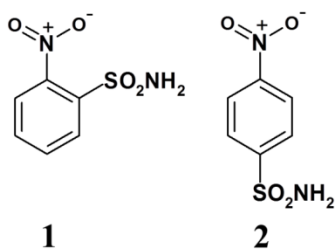
**Capítulo 2. Estudio del mecanismo de reducción de la
2-nitrobencensulfonamida y 4-nitrobencensulfonamida**

2.1 Introducción

En el capítulo anterior se establecieron relaciones cualitativas y cuantitativas entre el efecto electrodonador y electroaceptor de un sustituyente determinado y las propiedades de los complejos formados vía puente de hidrógeno con radicales anión de nitrobenzenos. Si bien, el grupo reactivo de interés es el nitro, este último, debido a su naturaleza electroattractora ($\sigma_p=0.78$, [57]) influye en la distribución de carga electrónica en el resto de la molécula. En particular, este efecto se refleja a través del incremento de acidez en grupos capaces de donar protones [42, 64]; esto a su vez induce un cambio en el mecanismo de reducción del nitrocompuesto en la primera señal voltamperométrica, generando a la correspondiente hidroxilamina (Ecuación 18) [65-66]. Dado que este grupo ácido está en la misma estructura del nitrobenzeno este mecanismo es denominado “*autoprotónación*” [67]. Los compuestos que siguen un mecanismo de autoprotónación presentan un perfil voltamperométrico químicamente irreversible [68, 69], cuyo potencial de reducción dependerá de los valores de las constantes de velocidad de la reacción. La influencia de las reacciones ácido-base son de particular importancia debido a las características aniónicas de los productos reducidos en comparación con la especie inicial [70].

Un grupo de interés es el sulfonamida ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$). Las nitrobenzensulfonamidas son sustancias utilizadas como precursoras en la síntesis de diversos compuestos orgánicos con actividad farmacológica [71-76]. Por ello, el entendimiento de las bases químicas del mecanismo de acción biológica de estas sustancias reside en el estudio del proceso de reducción del grupo nitro y su influencia por el grupo sulfonamida. En el caso del proceso de reducción de las nitrobenzensulfonamidas, estudios electroquímicos previos han determinado que existe una dependencia, tanto de la naturaleza química del medio de reacción así como de la estructura del nitrocompuesto [41]. Sin embargo, dada la naturaleza parcialmente ácida del grupo SO_2NH_2 resulta de interés explorar el efecto inductivo del grupo nitro ahora como un sustituyente, tratando de estudiar estos efectos en términos de las posiciones *orto* y *para*. En este capítulo se presenta el estudio electroquímico de los parámetros

termodinámicos y cinéticos presentes en los procesos de reducción de las moléculas *orto* (1) y *para* (2) nitrobencensulfonamida (Esquema 7).



Esquema 7. Estructura de la *orto* (1) y la *para* (2)-nitrobencensulfonamida.

2.2 Parte Experimental

Para el estudio del mecanismo de autoprotonación se prepararon y manipularon disoluciones de 2-nitrobencenosulfonamida y 4-nitrobencensulfonamida de forma similar a los estudios del proceso de asociación. Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron a velocidades de barrido en un intervalo logarítmico de 0.1 a 100 Vs⁻¹, compensando la caída óhmica y utilizando un electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro. La determinación de las constantes de autoprotonación (k_1^+) y dismutación (k_{disp}) se realizó con el programa DigiSim 3.0.

Los espectros de resonancia de espín electrónico fueron realizados sobre la banda X (9.85 GHz), utilizando un equipo Bruker EMXplus con una cavidad rectangular TE₁₀₂. Se utilizó una celda electroquímica comercial Wilmad. En la cavidad plana de la celda se introdujo como electrodo de trabajo una placa de platino de 0.2 cm²; se utilizó un alambre de platino de 2.5 cm² como electrodo auxiliar y un electrodo comercial de Ag/Ag⁺ (BAS) como referencia. El control de potencial se llevó a cabo con un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30. Las disoluciones de nitrobenceno fueron preparadas de forma similar a los experimentos electroquímicos.

2.3 Resultados y discusión

En la Figura 25 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para los compuestos 2 y 4 nitrobencensulfonamida.

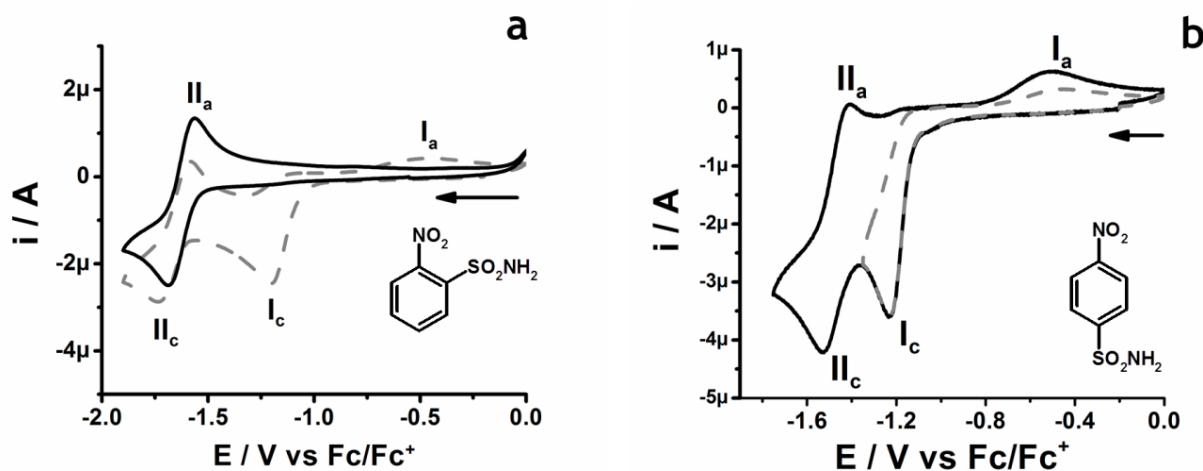


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos de (a) 2-nitrobencensulfonamida y (b) 4-nitrobencensulfonamida 0.001 M en acetonitrilo y 0.1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, sobre electrodo de carbón vítreo (1 mm ϕ) a 0.1 Vs^{-1} .

Los voltamperogramas obtenidos (Figura 25) exhiben la presencia de dos señales de reducción I_c y II_c cada una asociada a las señales de oxidación I_a y II_a respectivamente. Al invertir el barrido de potencial antes que el pico II_c , también se obtiene un comportamiento irreversible en los cuales están relacionadas las señales I_c y I_a . En cambio, el pico II_c presenta un comportamiento reversible asociado al pico II_a .

Al incrementar la velocidad de barrido a valores de inversión de potencial mayores a la señal II_c (Figura 25) en el intervalo de 0.1 a 100 Vs^{-1} , se detectó el incremento en la señal de oxidación I'_a (Figura 26).

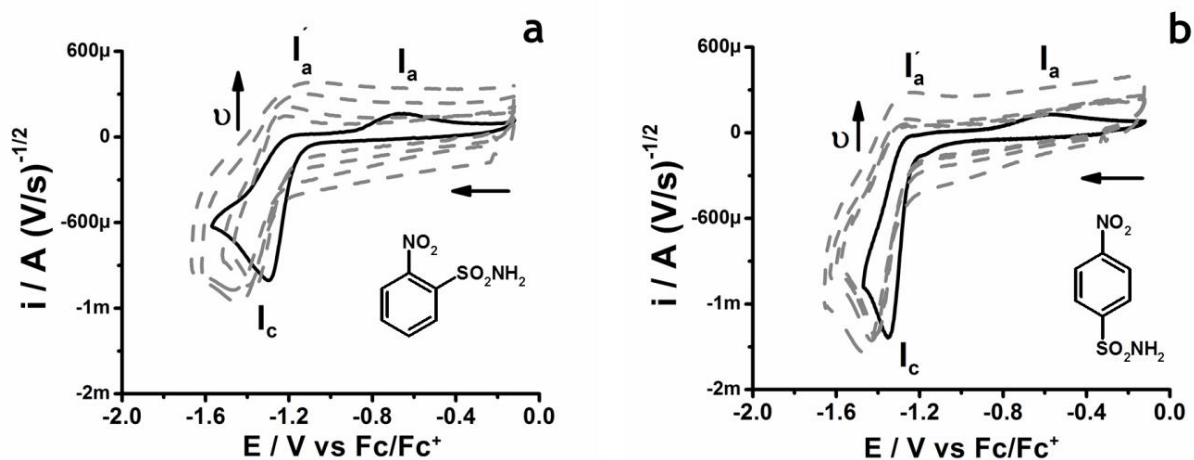
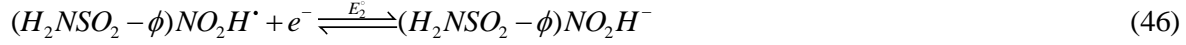
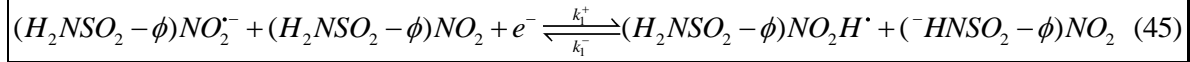
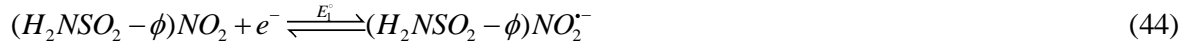


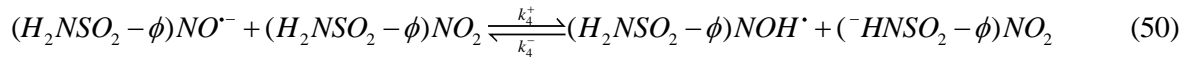
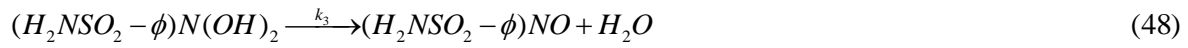
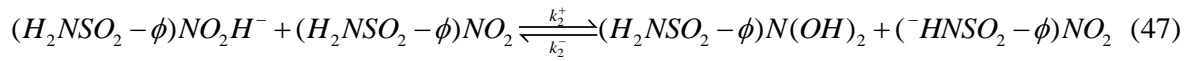
Figura 26. Voltamperogramas cíclicos de (a) 2-nitrobencensulfonamida y (b) 4-nitrobencensulfonamida 0.001 M en CH_3CN y 0.1 M de $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$, sobre electrodo de carbón vítreo (1 mm ϕ) a 0.1, 10, 25, 63 y 100 Vs^{-1} .

El incremento en la intensidad de corriente en la señal I'_a en función de la velocidad de barrido, es un comportamiento característico de sistemas que involucran un proceso de transferencia electrónica con una reacción química acoplada posterior [70]. Este resultado indica que el proceso de oxidación I'_a es afectado por la rápida remoción del radical anión electrogenerado en la primera transferencia electrónica (Pico I_c), de la región cercana a la superficie del electrodo.

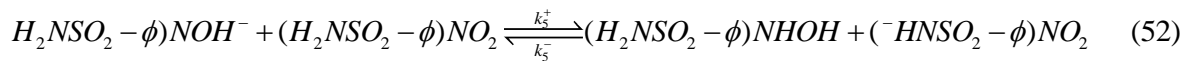
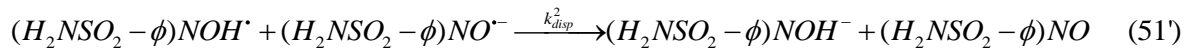
Considerando el comportamiento electroquímico anterior y la estructura química de los sistemas estudiados, es posible que la reacción química acoplada esté asociada con un proceso de autoprotonación [64]. Lo anterior sería resultado del incremento en el carácter ácido del protón presente en el grupo sustituyente $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ como resultado del efecto inductivo electroattractor del grupo $-\text{NO}_2$ [51]. Los voltamperogramas muestran que este efecto ocurre de forma similar en ambos compuestos (Figura 25), independientemente de la posición del sustituyente. El mecanismo global de reacción que ocurre en el primer pico I_c , es representado por las siguientes reacciones [42]:



ó



ó



La ecuación 53 corresponde a la reacción global. La estequiometría electrónica en la señal de reducción I_c , involucra el consumo de 4/5 de equivalentes de electrón por mol de nitrobenzensulfonamida, en donde sólo 1/5 de nitrobenzensulfonamida es reducido a fenilhidroxilamina, mientras 4/5 de mol de nitrobenzensulfonamida son desprotonadas en el proceso. Aunque la secuencia de reacciones consta de varias etapas, el mecanismo global ha sido descrito en términos cinéticos considerando a la reacción correspondiente a la ecuación 45 como el paso determinante de la velocidad (k_1^+) [42].

En base a lo anterior, se construyeron curvas teóricas de la variación del potencial de pico catódico en su forma adimensional, ξ_p , en función del logaritmo del parámetro cinético (Λ ; Ecuación 54), siguiendo el mecanismo descrito por las ecuaciones 44-52 y empleando el programa DigiSim versión 3.0. La simulación se realizó bajo condiciones de una constante de transferencia electrónica $k_s = 1 \text{ cm s}^{-1}$, considerando la ecuación 45 como el paso determinante del proceso y estableciendo el valor de las constantes restantes a un valor muy elevado ($k_2^+, k_3, k_4^+, k_5^+ = 10^4$).

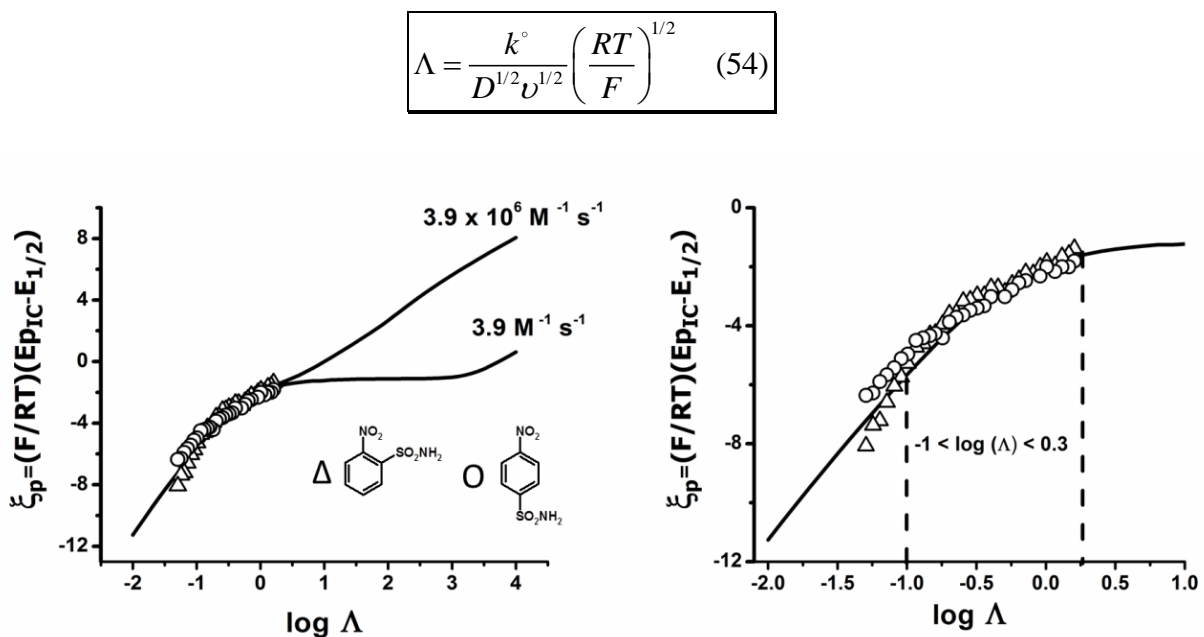


Figura 27. Variaciones del parámetro adimensional potencial de pico catódico ξ_p de (Δ) 2-nitrobenzensulfonamida y (\circ) 4-nitrobenzensulfonamida, en función del logaritmo del parámetro cinético (Λ). La línea continua representa las curvas teóricas de las variaciones del pico catódico en su forma adimensional ξ_p considerando el mecanismo representado en las ecuaciones 44-52.

A través del ajuste de los datos experimentales a las curvas teóricas ξ_p vs $\log \Lambda$, fue posible determinar la constante de autoprotonación ($k_1^+ = 3.9 M^{-1} s^{-1}$) en el intervalo $-1 < \log \Lambda < 0.3$. Aunque el valor de la constante fue el mismo para ambos compuestos (Figura 27), en el caso de la 2-nitrobencensulfonamida, existe una desviación en el ajuste de los datos experimentales en el intervalo $0.3 < \log \Lambda < -1.5$, lo cual sugiere la presencia de un efecto inductivo por parte del sustituyente $-SO_2NH_2$ [51], capaz de provocar cambios en el mecanismo a valores altos de la velocidad de barrido. La descripción anterior puede deberse a un posible cambio de mecanismo, de un ECE (Electroquímico-Químico-Electroquímico, por sus siglas en inglés) al DISP 2 (Dismutación de segundo orden). Las ecuaciones 44-46 representan la secuencia ECE, mientras que las ecuaciones 44-46' son las correspondientes al mecanismo DISP 2. Por lo tanto, en el caso de la 2-nitrobencensulfonamida, la autoprotonación (ecuación 45) deja de ser la etapa determinante cuando se alcanzan velocidades superiores a $10 V s^{-1}$. A estas velocidades, la etapa determinante está controlada por la velocidad de reducción química del radical anión protonado, medida a través la constante de dismutación (k_{disp}). La 4-nitrobencensulfonamida por su parte, no presenta desviaciones en el ajuste por parte de los datos experimentales en los intervalos estudiados, por lo que este efecto está limitado al isómero *orto*.

La ecuación 46' indica que el mecanismo DISP2 es de segundo orden, así que, para verificar si ocurre el cambio de mecanismo, es necesario analizar el efecto de la concentración en los valores experimentales del potencial de pico catódico. Por ello, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica para diferentes concentraciones de 2 y 4-nitrobencensulfonamida. Los potenciales obtenidos fueron ajustados a las curvas teóricas construidas empleando el parámetro adimensional P , definido como

$$P = \frac{C}{k_1^{+3/2}} k_{disp} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2} \quad (55)$$

Este parámetro cinético representa la competencia entre las velocidades de la reacción de autoprotonación (ecuación 45) y dismutación (ecuación 46'); El ajuste de los datos experimentales a las curvas de trabajo se presenta a continuación (Figura 28).

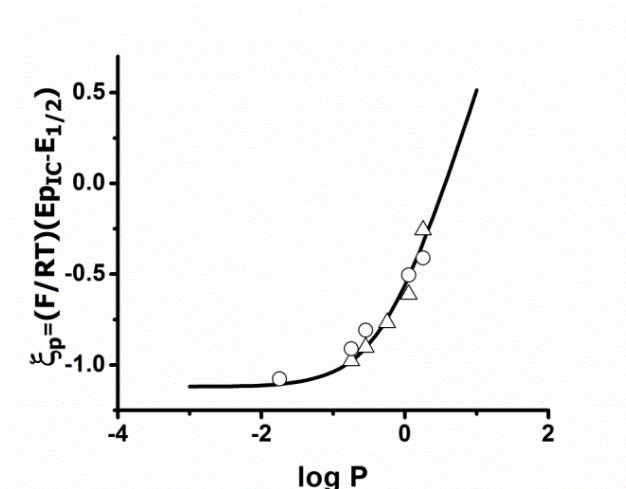


Figura 28. Variación del parámetro adimensional potencial de pico catódico (ξ_p) de (Δ) 2-nitrobencensulfonamida y (\circ) 4-nitrobencensulfonamida, en función del logaritmo del parámetro cinético (P). La línea continua representa la variación teórica estimada para el parámetro adimensional potencial de pico catódico, considerando la secuencia de reacciones 44-52.

El parámetro cinético sugiere que si la concentración es suficientemente grande, ocurrirá un desplazamiento del pico de potencial catódico hacia valores menos negativos lo cual se presentó en el estudio de la 2 y 4-nitrobencensulfonamida, validando la influencia de la dismutación. Mediante el ajuste de los datos experimentales a las curvas teóricas ξ_p vs $\log P$, se determinaron las constantes de dismutación para ambos compuestos estudiados. Dichas constantes fueron $k_{disp}^{orto} = 700 M^{-1}s^{-1}$ en el caso de la 2-nitrobencensulfonamida y $k_{disp}^{para} = 7000 M^{-1}s^{-1}$, para la 4-nitrobencensulfonamida. La diferencia de un orden de magnitud entre los valores de las constantes de cada isómero, confirma que el caso de la 2-nitrobencensulfonamida, la reacción de dismutación (ecuación 46') llega a ser la etapa limitante del mecanismo global de reducción. Por lo tanto, existe una transición mecanística ECE a DISP 2 para la 2-nitrobencensulfonamida.

Por otra parte, según el mecanismo mostrado por las reacciones 44-52, el pico II_c pertenece a la reducción electroquímica de la nitrobencensulfonamida desprotonada. Para comprobar lo anterior, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica de los compuestos 2 y 4 nitrobencensulfonamida, en presencia de 1 equivalente de hidróxido de tetrabutilamonio, la cual es una base fuerte utilizada para desprotonar (Figura 29).

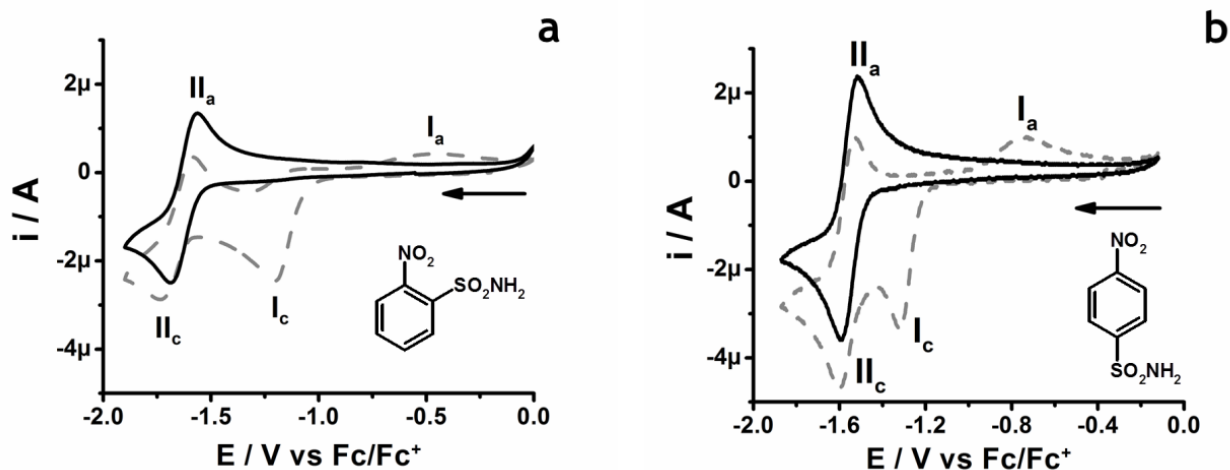


Figura 29. Voltamperogramas cíclicos de: (a, línea discontinua) 1 mM de 2-nitrobencensulfonamida y (b, línea discontinua) 4-nitrobencensulfonamida; (a, línea continua) 1 mM de 2-nitrobencensulfonamida y (b, línea continua) 4-nitrobencensulfonamida 0.001 M en CH_3CN y 0.1 $n-Bu_4NPF_6$ y 0.001 M de $n-Bu_4NOH$, sobre electrodo de carbón vítreo (1 mm ϕ) a 0.1 Vs $^{-1}$.

En la figura 29, la línea discontinua representa los voltamperogramas obtenidos de los compuestos 2-nitrobencensulfonamida y 4-nitrobencensulfonamida (Figura 29a y 29b, respectivamente) antes de agregar 1 equivalente de $n-Bu_4NOH$. En estos, se detectaron cuatro señales (I_c , II_c , I_a y II_a), similares a lo descrito anteriormente (Figura 25). Después de agregar 1 equivalente de $n-Bu_4NOH$, las bases conjugadas correspondientes a la 2 y 4-nitrobencensulfonamidas fueron reducidas reversiblemente al mismo valor de potencial al cual aparece el pico II_c , en ausencia de $n-Bu_4NOH$ (Figuras 29a y 29b, línea continua).

La diferencia entre los valores de $E_{1/2}^{orto}$ y $E_{1/2}^{para}$ del sistema II_a/II_c sugieren que el anión desprotonado del isómero orto es más estable que dicha especie correspondiente al isómero para ($E_{1/2}^{orto} < E_{1/2}^{para}$). Debido a que en el proceso anterior se forman radicales dianión estables [42], se determinaron las propiedades químicas y la estructura de dichas especies realizando experimentos espectroelectroquímicos con Resonancia del Espín Electrónico (EPR por sus siglas en inglés). Los experimentos se llevaron a cabo en disoluciones 1 mM de cada compuesto en presencia de un equivalente de hidróxido de tetrabutilamonio (n-Bu₄NOH) y los espectros obtenidos se muestran a continuación (Figura 30).

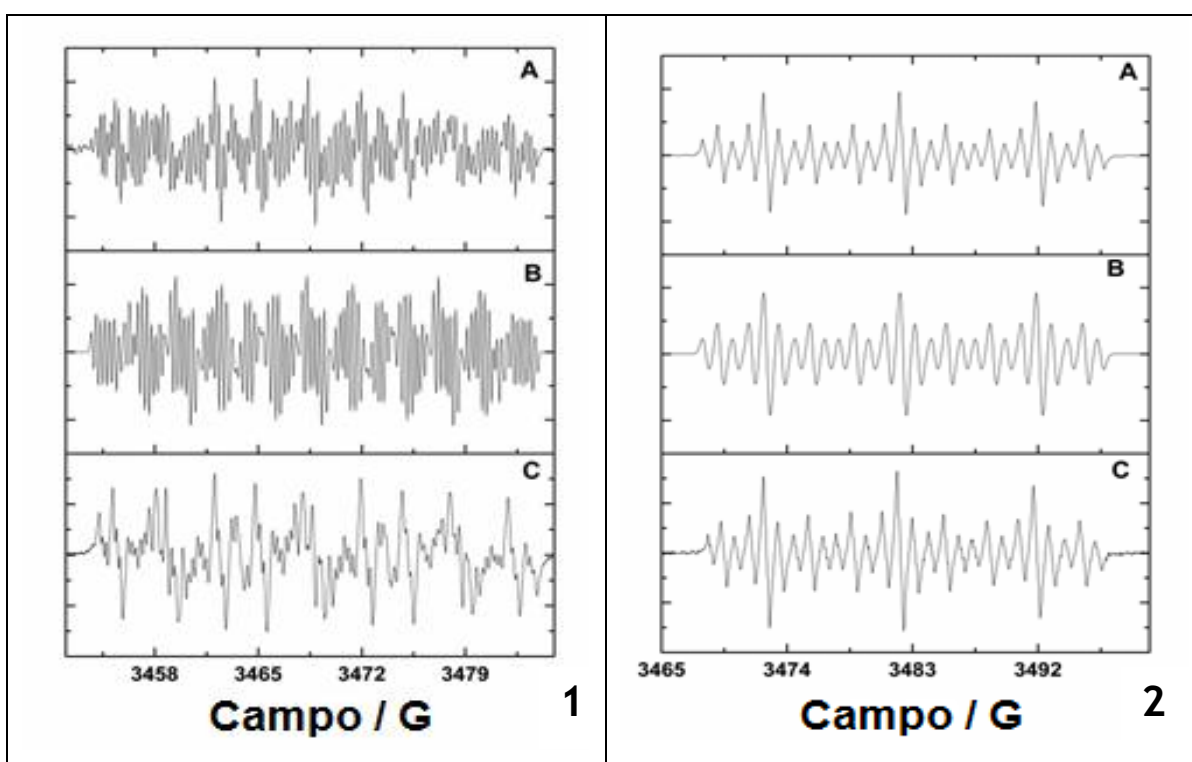
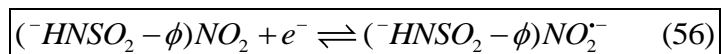


Figura 30. Espectros de EPR para los radicales anión electrogenerados a partir de disoluciones 1mM de (1) 2 nitrobenzensulfonamida y (2) 4-nitrobenzensulfonamida y en presencia de 1 mM de n-Bu₄NOH. (A) Espectros experimentales obtenidos en acetonitrilo; (B) Estructuras de acoplamiento hiperfino simuladas; (C) Espectros experimentales obtenidos en acetonitrilo deuterado y 0.1 M de n-Bu₄NPF₆, $E_{ap} = -1.75$ V vs Fc/Fc⁺, amplitud de modulación 0.05 G.

Ambos espectros presentan diferentes conjuntos de multiplicidad en las señales, lo cual está relacionado a la interacción entre un átomo de H y el átomo de N del grupo nitro. En el caso del nitrobencono orto-sustituido (1, Figura 30,1-(A)), el número de señales observadas (alrededor de 100) excede el valor estimado para el acoplamiento entre los 4 átomos del anillo de benceno y el átomo de N del grupo nitro (aproximadamente 48 señales). Por lo tanto, es posible que la estructura de acoplamientos hiperfinos se extienda hacia los átomos de H presentes en el grupo sulfonamida. Con el fin de comprender el número de señales observadas experimentalmente, es necesario que ambos protones en el extremo del grupo sulfonamida participen en el acoplamiento y que las especies detectadas experimentalmente, en este caso el radical anión, sea formado a través de la desprotonación del disolvente:



Este tipo de desprotonación del disolvente ha sido reportada previamente en la literatura, por ejemplo, cuando el radical dianión es suficientemente básico para desprotonar el acetonitrilo [42]. Con objeto de describir el espectro obtenido, se calcularon teóricamente los valores de Constantes de Acoplamiento Hiperfino (HFCC por sus siglas en inglés). La comparación entre los valores experimentales y teóricos de HFCC en el nivel BHandHLYP/6-31+G correspondiente al isómero orto, indicó lo siguiente: $a_N (-NO_2) = 8.87 \text{ G} / a_N (-NO_2)_{(Teo)} = 13.216 \text{ G}$; $a_{H_3} = 2.40 \text{ G} / a_{H_3} (Teo) = 4.09 \text{ G}$; $a_{H_4} = \text{G} / a_{H_4} (Teo) = 3.12 \text{ G}$; $a_{H_5} = 2.75 \text{ G} / a_{H_5} (Teo) = 2.30 \text{ G}$; $a_{H_6} = 2.74 \text{ G} / a_{H_6} (Teo) = 6.05 \text{ G}$; $a_N (-NH_2) = 0.88 \text{ G} / a_N (-NH_2)_{(Teo)} = 0.60 \text{ G}$; $a_H (-NH_2) = 0.32 \text{ G} / a_N (-NH_2)_{(Teo)} = 0.60 \text{ G}$. En general, los datos obtenidos de manera teórica son mayores que los datos experimentales, pero los primeros son indicativos de los sitios con densidad de espín de la molécula, como lo sugirieron McConnell y Chesnut [77, 78]. La simulación del espectro se presenta en la figura 30,1-(B), el cual fue la mejor aproximación que describe la estructura hiperfina experimental.

En el caso del isómero *para* (2, Figura 30,1-(B)), la estructura principal de HFCC observada experimentalmente (Figura 30,2-(A)) es consistente con la presencia de un acoplamiento entre el electrón desapareado con el átomo de N del grupo nitro ($a_N (-NO_2) = 9.76 \text{ G}$ / $a_N (-NO_2)_{(Teo)} = 16.39 \text{ G}$) $a_{H_4} = \text{G}$ / $a_{H_4 (Teo)} = 3.12 \text{ G}$ ($a_N (-NO_2) = 9.76 \text{ G}$), y otros dos acoplamientos principales con los átomos de hidrógeno en las posiciones 2 y 6 ($a_{H_{2,6}} = 3.31$, triplete / $a_{H_{2,6} (Teo)} = 6.24 \text{ G}$) y los átomos de H de las posiciones 3 y 5 ($a_{H_{3,5}} = 1.06 \text{ G}$, triplete / $a_{H_{2,6} (Teo)} = 3.46 \text{ G}$). La figura 30,2-(B) muestra la simulación del espectro. La simulación de la señal se realizó a través de la comparación de los datos calculados de HFCC utilizando el método BHandHLYP/6-31+G y los resultados experimentales. Para este compuesto no se observaron diferencias en el número de señales esperadas teóricamente y las observadas de forma experimental como en el compuesto orto. Lo anterior sugiere que la reacción (53) no ocurre en el derivado *para*.

Con el objeto de evaluar el efecto considerado (la reacción de desprotonación del disolvente por el radical dianión), se realizaron experimentos de EPR de los radicales anión de ambos isómeros en acetonitrilo deuterado. Las estructuras correspondientes se presentan en las figuras 30,1-(C) y 30,2-(C) para los compuestos 1 y 2, respectivamente. En el caso del compuesto orto, existe una diferencia significativa en los patrones observados cuando el medio fue acetonitrilo y acetonitrilo deuterado (Figuras 30,1-(A) y 30,1-(C)). En acetonitrilo deuterado, ocurrió un ensanchamiento de la señal, lo cual sugiere una rápida relajación del radical anión electrogenerado del compuesto orto en acetonitrilo deuterado comparado con radical anión electrogenerado en acetonitrilo [79]. Este fenómeno no se observa en la señal correspondiente al radical anión *para* (Figura 30,2-(C)).

Conclusiones

El estudio del proceso de reducción de las especies 2-nitrobencensulfonamida y 4-nitrobencensulfonamida, fue realizado mediante voltamperometría cíclica. En las respuestas voltamperométricas se detectaron dos señales de reducción (I_c y II_c); la primera señal corresponde a la formación de la hidroxilamina a través de un mecanismo de autoprotonación, la segunda señal a la reducción de las especies anión desprotonadas generadas en el primer proceso de reducción. La diferencia en los valores de $E_{1/2}$ *orto* y $E_{1/2}$ *para*, muestra que la basicidad del radical anión correspondiente a las especies desprotonadas, está determinada por la posición del sustituyente $-SO_2NH_2$. Se determinó el valor de las constantes de autoprotonación ($k_1^+ = 3.9 M^{-1}s^{-1}$) en el intervalo $-1 < \log \Lambda < 0.3$. La desviación en el ajuste por parte de los datos experimentales pertenecientes a la 2-nitrobencensulfonamida en el intervalo $0.3 < \log \Lambda < -1.5$, se debe a que esta especie presenta un cambio en el mecanismo de reducción, pasa de ECE a DISP 2. Las constantes de dismutación para cada nitrobenceno *orto* y *para* sustituido fueron determinadas: $k_{disp}^{orto} = 700 M^{-1}s^{-1}$ y $k_{disp}^{para} = 7000 M^{-1}s^{-1}$. Los espectros de EPR sugieren que existe una diferencia en la basicidad relativa de los radicales dianiónicos electrogenerados; en particular, el espectro del compuesto *orto* sustituido sugiere ser producto de una reacción de desprotonación del disolvente.

Referencias del capítulo 2

64. C. Amatore, G. Capocbianco, G. Sardoná, J. M. Savéant, M. G. Severin, E. Vianello. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1815-1824.
65. J.A. Bautista-Martínez, I. González, M. Aguilar-Martínez. *Electroch. Acta*, 2004, 49, 3403-3411.
66. M. Hromadová, P. Mořkovská, L. Pospíšil, S. Giannarelli. *J. Electroanal. Chem.* 2005, 582, 156-164.
67. T. Kan, A. Fujiwara, H. Kobayashi, T. Fukuyama. *Tetrahedron*, 2002, 58, 6267.
68. E. Vallee, F. Loemba, M. Etheve-Quelquejeu, J.M. Valery. *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 2191.
69. M. S. Fonari, Y. Simonov, L. Croiton, S. S. Basok, E. V. Ganin, J. Lipkowski, *J. Mol. Struct THEOCHEM.*, 2006, 794, 110.
70. J. M. Savéant. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2006.
71. T. Fukuyama, C.K. Jow, M. Cheung, *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 6373.
72. T. Fukuyama, M. Cheung, C.K. Jow, Y. Hidai, T. Kan, *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, 5831.
73. Y. Hidai, T. Kan, T. Fukuyama, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 4711.
74. G. Li, S. H. Kim, H. X. Wei, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 8699.
75. T. Kan, A. Fujiwara, H. Kobayashi, T. Fukuyama, *Tetrahedron*, 2002, 58, 6267.
76. E. Vallee, F. Loemba, M. Etheve-Quelquejeu, J.M. Valery, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 2191.
77. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 764.
78. H. M. McConnell, D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* 1958, 28, 107.
79. K. Isutzu, *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*, Blackwell Scientific Publications, Great Britain, 1990.

Anexos

Anexo A

A.1. Cálculo de las constantes de asociación $K_{[A^- - DH]}$ y $K_{[A^- - (DH)_2]}$ [†]

El cálculo de las constantes de asociación $K_{[A^- - DH]}$ y $K_{[A^- - (DH)_2]}$, se realizó a partir del ajuste de la variación de los potenciales de media onda voltamperométrico ($E_{1/2}$) en función de la concentración de la 1,3-dimetilurea, mediante el programa Origin Pro 8. Para el cálculo se consideró el modelo de asociación por equilibrios sucesivos propuesto por Gómez y colaboradores [61].

El primer paso en el ajuste es graficar la variación de valores experimentales de $E_{1/2}$, en función de la concentración de 1,3-dimetilurea. Por ejemplo, en el caso del nitrobencono la gráfica es la siguiente (Figura A.1):

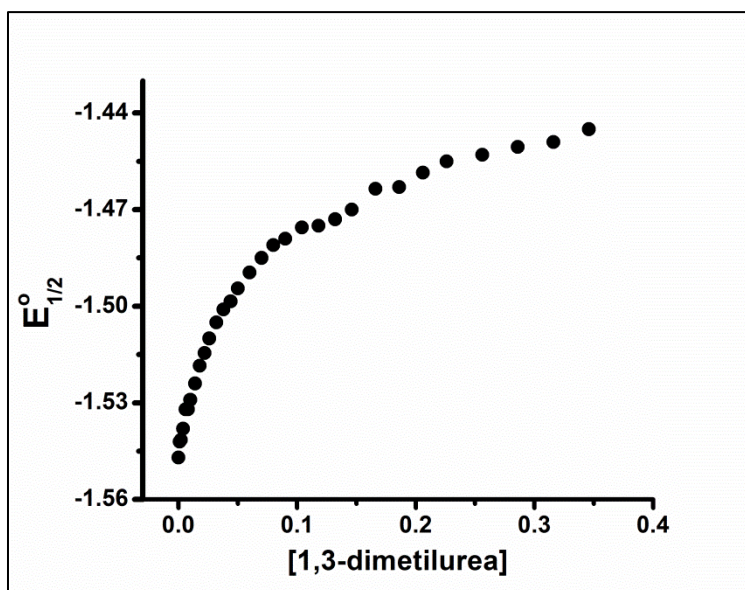


Figura A.1. Variación de los datos experimentales $E_{1/2}$ correspondientes al nitrobencono, en función de la concentración de la 1,3-dimetilurea.

Una vez obtenida la gráfica, se seleccionan los datos y se despliega el menú Analysis → Nonlinear curve fit y en seguida aparece el cuadro de diálogo correspondiente; en

[†] Basado en M. Gómez, "Efecto de la asociación por puentes de hidrógeno en la reducción electroquímica de quinonas. Análisis cuantitativo en base a medidas de potencial y corriente". UAM-I, 2004.

Category se escoge la opción User defined → Create y en el cuadro de diálogo (Figura A.2) se introducen las variables y las ecuaciones para el ajuste. Considerando una estequiometria 1:1 (Ecuación 38) y 1:2 (Ecuación 39) se plantean las siguientes ecuaciones:

$$E_{1/2} = E^o + \frac{RT}{F} \ln(1 + \beta_1[DH]) \quad (38)$$

$$E_{1/2} = E^o + \frac{RT}{F} \ln(1 + \beta_1[DH] + \beta_2[DH]^2) \quad (39)$$

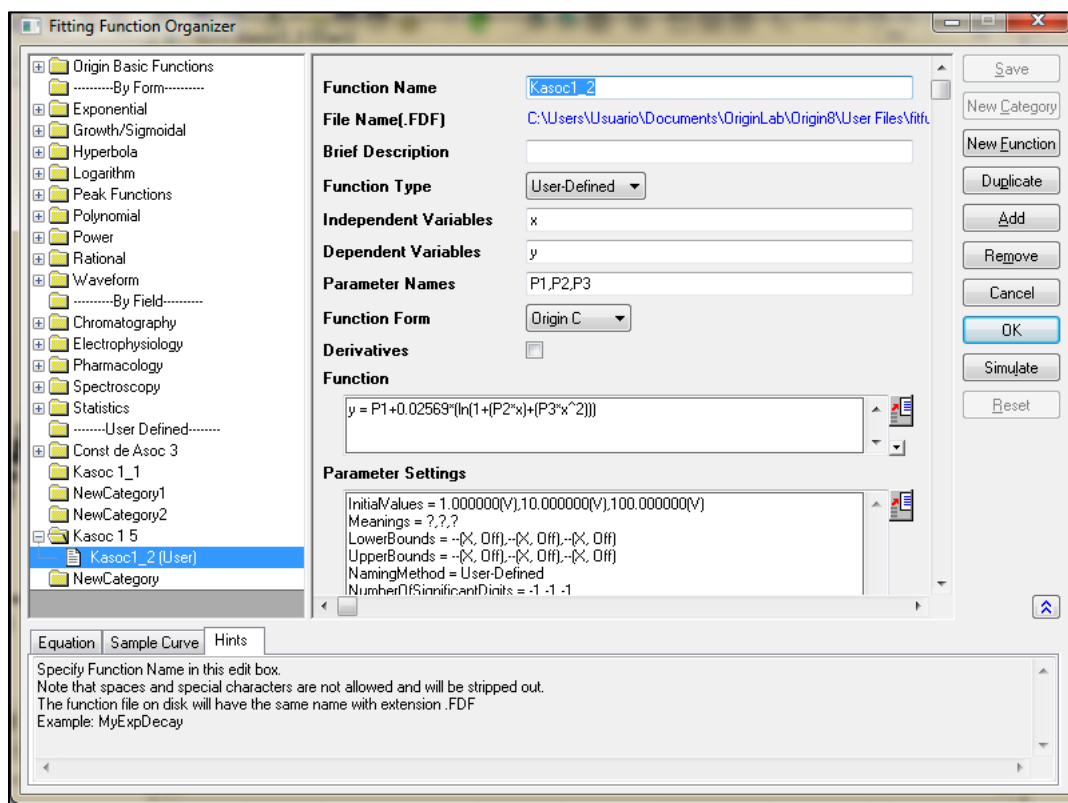


Figura A.2. Cuadro de diálogo perteneciente a la opción Create para introducir el modelo de ajuste.

Se definen las variables, por ejemplo: $y = E_{1/2}$, $x = [DH]$, $P1 = E^o$ y $P1, P2 = \beta_1, \beta_2$; se escribe la ecuación y se compila; posteriormente, se introducen valores iniciales para P1, P2 y P3 y por último se selecciona la opción FIT. El programa Origin devuelve los valores de las constantes P1, P2 y P3 de la forma siguiente (Figura A.3):

Update Table				
	A	B	C	D
1	Model	Constantedeasociacinpara2ureasbis (User)		
2	Equation	$y = P1 + 0.02569 * (\ln(1 + (P2 * x) + ((P3) * x^2)))$		
3	Reduced Chi-Sqr	2.97338E-6		
4	Adj. R-Square	0.99709		
5			Value	Standard Error
6		P1	-1.54793	9.92306E-4
7	B	P2	131.12143	7.82036
8		P3	83.37232	22.24424

Figura A.3. Resultado del cálculo de las constantes P1, P2 y P3 para el nitrobenzeno.

Anexo B

B.1. Compensación de la caída óhmica por Retroalimentación Positiva[†]

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que consiste en aplicar una señal de potencial dependiente del tiempo [A.4]. Para realizar un experimento de voltamperometría cíclica, es necesario conectar tanto el electrodo de trabajo como el auxiliar a una fuente de poder capaz de imponer entre ambos electrodos una diferencia de potencial que se mide con un voltímetro de alta impedancia (en el cual pasa una corriente que se puede considerar despreciable) [70]. El potencial impuesto entre ambos electrodos cambiará hasta que potencial entre electrodo de trabajo y el de referencia alcance el valor deseado [70]. Esta operación se repite para cada valor de potencial requerido.

Un sistema electroquímico sencillo, es decir, aquel que sólo involucra la transferencia electrónica a la especie electroactiva, puede ser descrito por dos componentes principales; el primero es la impedancia Farádica Z_F (Figura B.1), que contiene toda la información cinética perteneciente a la reacción en estudio, el segundo es la capacitancia de la doble capa C_d (Figura B.1) que refleja la compensación de la carga en la superficie del electrodo por parte del electrolito soporte. Así, al llevar a cabo un experimento de voltamperometría cíclica, una vez que se aplica el potencial y debido a que la disolución electrolítica tiene un límite de conductividad, cuando la corriente empiece a fluir, se presentará una caída de potencial a través de la resistencia no compensada por el potenciostato (R_u), formada entre el electrodo de trabajo y el de referencia (Figura B.1). Por lo tanto, la diferencia de potencial aplicada al sistema electroquímico no es el potencial inicial deseado (E_{ap}), sino:

$$E_{ET} = E_{ap} + IR_u \quad (B.1)$$

[†]Basado en J. M. Savéant. "Elements of molecular and biomolecular electrochemistry"; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2006.

En donde I es la corriente total, es decir, la suma de la corriente farádica I_F y la capacitiva I_{DC} .

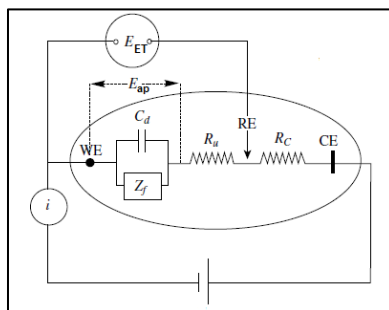


Figura B.1. Esquema del circuito eléctrico equivalente de una celda electroquímica completa, en la que se representan: WE, electrodo de trabajo; RE, electrodo de referencia; CE, electrodo auxiliar; C_d , capacitancia de la doble capa; Z_F , impedancia Farádica; i , seguidor de corriente; E_{ET} , potencial en el electrodo de trabajo; E_{ap} , potencial en ausencia de caída IR. Figura tomada de referencia [70].

La caída óhmica IR_u puede alterar considerablemente la respuesta voltamperométrica obtenida, ya que las corrientes Farádica y capacitiva pueden llegar a acoplarse; esto provoca la pérdida en la “resolución” de la señal de respuesta y hace la extracción de la información Farádica de interés menos precisa (Figura B.2) [70, A.2]. Lo anterior se hace más crítico cuando se emplean escalas de tiempo cortas (velocidades de barrido altas), debido a que la corriente capacitiva aumenta de forma proporcional a v y la Farádica con \sqrt{v} , sumando a lo anterior las altas densidades de corriente involucradas [70, A.3].

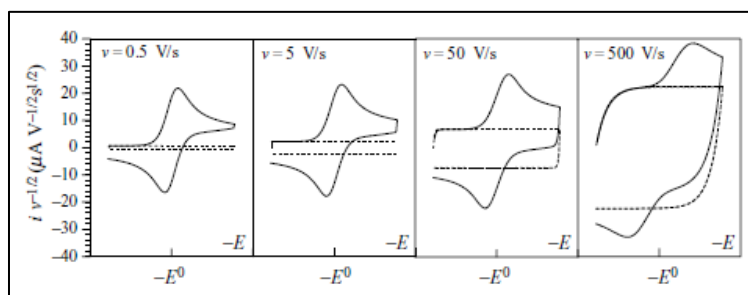


Figura B.2. Corriente capacitiva y Farádica para un voltamperograma con perfil reversible. (—) Corriente total, (···) componente capacitivo. $S = 0.05 \text{ cm}^2$, $C^{\circ} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_d = 1 \mu\text{F}$, $R_u = 100 \Omega$. Figura tomada de la referencia [70].

Existen diferentes formas de disminuir o compensar la caída óhmica, entre ellas se pueden citar: el uso de ultramicroelectrodos, mediciones de R_u por impedancia, método de corriente interrumpida y retroalimentación positiva; siendo este último método el utilizado en el presente trabajo de tesis.

La retroalimentación positiva es una operación de corrección de la caída óhmica que es realizada por el potencióstato de forma automática y simultánea, a la medición y control del potencial correspondiente al electrodo de trabajo E_{ET} (Figura B.3). Esta técnica es una de las más utilizadas en la corrección de la caída óhmica, sobre todo cuando se involucran velocidades de barrido altas. El circuito electrónico que utiliza esta operación se muestra a continuación (Figura 3).

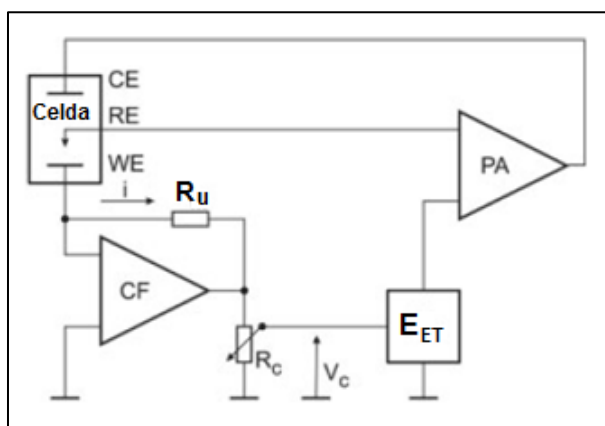


Figura B.3. Esquema de un circuito con compensación IR por Retroalimentación Positiva. WE: Electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencia, CE: electrodo auxiliar, PA: amplificador, E_{ET} : potencial aplicado, CF: seguidor de corriente, R_u : resistencia entre WE y RE, R_c : divisor de voltaje, V_c : voltaje. Figura tomada de la referencia [A.4].

En el circuito de la figura B.3, la corriente que fluye a través del electrodo de trabajo (WE, Figura B.3) es medida por el seguidor de corriente (CF, Figura B.3), el voltaje de salida en este dispositivo es directamente proporcional a la resistencia R_u y a la corriente i . Una fracción V_c de este voltaje de salida es tomada por el divisor de voltaje R_c y sumada al voltaje aplicado E_{ET} , este nuevo valor de voltaje es alimentado al amplificador PA [A.4]. Después de la compensación, el valor de la resistencia R_u es $\Delta R_u = R_u - R_e$, en donde R_e representa la porción de la resistencia tomada en V_c . Por lo tanto, en cada secuencia de retroalimentación el valor de E_{ET} se

aproxima al E_{ap} deseado. Aunque la operación de retroalimentación positiva permite obtener valores de E_{ET} muy cercanos a E_{ap} , no es posible realizar la compensación total de la caída óhmica, debido a que si ΔR_u se aproxima a cero, aparecen oscilaciones en los voltamperogramas por las limitaciones en el ancho de banda en los amplificadores operacionales (Figura B.4) [70].

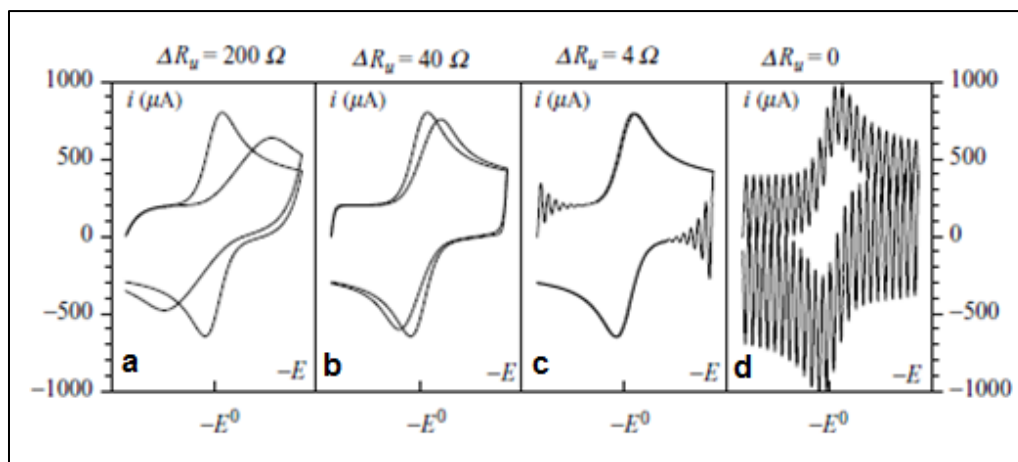


Figura B.4. Ejemplo del incremento en el comportamiento oscilatorio debido a la compensación de la caída óhmica por retroalimentación positiva: $\nu = 200 \text{ Vs}^{-1}$, $S = 0.05 \text{ cm}^2$, $C^\circ = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $C_d = 1 \text{ }\mu\text{F}$, $L_a = 4 \times 10^{-4} \text{ H}$, $\omega = 5 \times 10^4 \text{ rads}^{-1}$. Las curvas que presentan distorsión en los potenciales de pico son los voltamperogramas reales. Las curvas que no presentan distorsión son voltamperogramas simulados en condiciones de $\Delta R_u = 0$. Las curvas simuladas y reales no pueden ser distinguidas a valores de $\Delta R_u = 4 \text{ }\Omega$. Figura tomada de la referencia [70].

La figura B.4 muestra un caso típico del proceso de compensación por retroalimentación positiva. La secuencia comienza con la obtención de voltamperogramas sin compensación (Figura B.4a), el incremento en el ajuste por retroalimentación positiva provoca la disminución del efecto de la caída óhmica en las corrientes Farádica y capacitiva sin la aparición de oscilaciones (Figura B.4b). Cuando el valor de ΔR_u se aproxima a cero comienzan a aparecer oscilaciones en los voltamperogramas (Figura B.4c), este comportamiento indica que se ha alcanzado un valor crítico en la compensación. Una vez alcanzado el valor de $\Delta R_u = 0$, se hace imposible la extracción del componente Farádico (Figura B.4d) [70].

En resumen, el procedimiento para la compensación de la caída óhmica se realiza de la forma siguiente:

1. Verificar el funcionamiento del potencióstato y del dispositivo de retroalimentación positiva, con la ayuda de una celda *dummy* que contenga una resistencia y un capacitor con valores cercanos a los esperados en la capacitancia de la doble capa y a la resistencia de la celda. Se considera que el potencióstato tiene un buen funcionamiento cuando el voltamperograma obtenido correspondiente al circuito equivalente de la figura C.5, muestra oscilaciones al aumentar la fracción en la compensación de la caída óhmica por retroalimentación positiva.

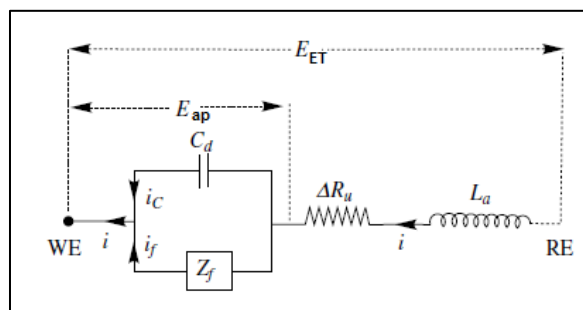


Figura B.5. Esquema del circuito eléctrico equivalente formado entre el electrodo de trabajo y referencia, en la que se representan: WE, electrodo de trabajo; RE, electrodo de referencia; CE, electrodo auxiliar; C_d , capacitancia de la doble capa; Z_F , impedancia Farádica; i , corriente total; E_{ET} , potencial en el electrodo de trabajo; E_{ap} , potencial en ausencia de caída IR; L_a , autoinductancia del equipo; ΔR_u , valor de R_u después de la compensación. Figura tomada de referencia [70].

2. Con la celda de trabajo, la resistencia R_u debe ser medida hasta que se observen oscilaciones como en la figura 4d, por lo tanto $R_u = R_e$. En este punto es necesario disminuir la compensación hasta un nuevo valor de R_e en el cual las oscilaciones permitan la medición del componente Farádico, tal como se muestra en la figura B.4c [70].

Si bien la retroalimentación positiva es una operación muy confiable en la compensación de la caída óhmica, presenta la desventaja de que sus dos requerimientos principales se contraponen. Por un lado, el control preciso del valor del potencial requiere que R_u sea igual a cero, pero para que se mantenga la estabilidad dinámica en el circuito control del potencióstato se necesita que R_u sea

diferente a cero [A.4]. Por ello, si se desea la corrección total de la caída óhmica debe utilizarse la retroalimentación positiva tal como lo indican los puntos 1 y 2 y posteriormente extraer la caída óhmica restante con otro método como la simulación de los voltamperogramas [70].

Anexo C

C.1. Espectroelectroquímica empleando la técnica de Resonancia del Espín Electrónico (ESR) [A.5][‡]

C.1.1 La resonancia paramagnética en estudios electroquímicos

El empleo de técnicas electroquímicas permite el análisis del mecanismo de transformación, asociado a la oxidación o reducción de diferentes especies químicas. Esto requiere, a menudo, el empleo de modelos ingeniosos a través de razonamientos deductivos a partir del análisis de las respuestas de la técnica electroquímica empleada, dado que la información obtenida corresponde a los cambios en los procesos difusionales de las especies consumidas o formadas en el electrodo. Sin embargo, esto supone que en algunas ocasiones la evidencia experimental resulte solamente circunstancial y no necesariamente refleje la naturaleza química de las especies presentes.

Es por ello que son necesarias las técnicas que permitan la identificación de intermediarios o productos electrogenerados lo que puede ayudar a completar mecanismos de reacción electroquímicos complejos. En este sentido se han realizado varios acoplamientos entre las técnicas electroquímicas y las espectroscópicas, dado que estas últimas permiten obtener una gran cantidad de información estructural acerca de las especies generadas. Asimismo, la electroquímica se ha convertido en una herramienta para electrogenerar especies químicas poco estables que pueden ser estudiadas por métodos espectroscópicos. De esta manera es posible complementar la información química deducida con ambas técnicas.

Varios procesos electroquímicos involucran la transferencia de un electrón de ó hacia el material electroactivo bajo estudio. Consecuentemente, ya sea la molécula de

[‡] Tomado de C. E. Frontana "Estudio electroquímico de la reactividad de quinonas en acetonitrilo. Influencia de la estructura molecular". Tesis de Doctorado, UAM-I , 2006.

partida o su producto de transformación presentan propiedades paramagnéticas. Las propiedades de estas especies pueden ser estudiadas a través del empleo de la técnica de Resonancia del Espín Electrónico (ESR por sus siglas en inglés), la cual es sensible al estudio de materiales con electrones desapareados, como radicales orgánicos e inorgánicos, radicales aniones o cationes, complejos de metales de transición e incluso sustancias de interés biológico. A continuación se describen en forma breve algunos fundamentos asociados a la técnica de ESR

C.1.2 Principios fundamentales de la técnica de Resonancia del Espín Electrónico

Los electrones y los núcleos tienen un momento angular intrínseco, el cual puede ser visualizado como la rotación propia de la partícula (asociado al término trivial de “espín”). Este espín provoca que la partícula cargada se comporte como un pequeño magneto caracterizado por un momento magnético μ . Los electrones en órbitas no esféricas poseen un momento orbital angular adicional, el cual se manifiesta igualmente como un momento magnético observable. Aún las moléculas sin electrones desapareados presentan momentos magnéticos angulares rotacionales que contribuyen a la susceptibilidad magnética de la muestra; esta es la razón por la que se emplea a veces el término genérico “paramagnético” para denominar a la Resonancia de Espín Electrónico (ESR por sus siglas en inglés).

Para los electrones, la unidad de medida del momento magnético es el magnetón de Bohr

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c} = 9.274078 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \quad (\text{C.1})$$

donde e es la carga electrónica, \hbar es la constante de Planck reducida, m_e es la masa del electrón y c es la velocidad de la luz. Para los núcleos, la unidad de medida es el magnetón nuclear

$$\mu_N = \frac{|e|\hbar}{2m_p c} = 5.50824 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1} \quad (\text{C.2})$$

El momento magnético de un electrón libre está relacionado con su momento angular de espín S mediante

$$|\mu_e| = -g_e \mu_B |S| \quad (\text{C.3})$$

donde el signo negativo indica que los vectores μ_e y S presentan orientaciones opuestas. El factor g_e es el factor g asociado al electrón libre y es aproximadamente igual a 2.00232. Los electrones en átomos aislados también pueden presentar momento angular orbital que aumenta el momento magnético de espín. Esta contribución orbital puede ser disminuida debido a la presencia de campos electrostáticos intensos, como aquéllos presentes en los enlaces covalentes de moléculas orgánicas o en complejos metal-ligando. Sin embargo, esta disminución rara vez es completa, y el momento magnético neto tiene una pequeña contribución asociada al momento orbital residual. Esto puede ser calculado rearrreglando la Ec. C.3 como

$$|\mu_S| = g \mu_B |S| \quad (\text{C.4})$$

en este caso, el factor g es un parámetro característico para la especie estudiada.

Los valores informados de los factores g para radicales orgánicos están comprendidos habitualmente entre 2.0007 (radical catión del nitrosobenceno) y 2.0120 (tetraiodo-*p*-benzosemiquinona). En el caso de iones de metales de series de transición, particularmente para aquellos asociados a metales de tierras raras, exhiben factores g significativamente distintos al valor de g_e . Este hecho puede ser de utilidad en la identificación de la especie observada experimentalmente. En general, la desviación del factor g respecto al término g_e depende de las energías del campo cristalino observadas. La presencia de momentos angulares adicionales capaces de añadir o sustraer momento angular al electrón desapareado proviene de la mezcla de contribuciones de los estados excitados. Por lo tanto, mientras mayor sea la desviación respecto a g_e , menor será la separación de energía entre los estados basal y excitado.

Varios iones metálicos tienen más de un electrón desapareado. De forma similar, algunas especies orgánicas (biradicales o estados tripletes o superiores), pueden presentar varios espines desapareados. El efecto de varios dipolos de espín electrónicos cercanos en una molécula conlleva a ensanchar las líneas espectrales de una forma tan drástica que el espectro ESR no puede ser observado fácilmente en solución. Consecuentemente, dichas especies tienen poca relevancia en los estudios electroquímicos-ESR. Algunas excepciones importantes consisten en el estudio de especies de Mn^{2+} y Fe^{3+} , con $S = 5/2$ y algunas veces el Cr^{3+} , con $S = 3/2$ y coordinación con el ligante fuerte. Existe una gran cantidad de iones inorgánicos que no pueden ser fácilmente detectados debido a que presentan estados basales orbitalmente degenerados. La relajación de espín en estos estados ocurre tan rápido que el espectro de ESR no puede observarse a temperatura ambiente, donde se llevan a cabo los estudios electroquímicos. Para ello se requiere realizar estos experimentos en temperaturas inferiores a 4 K.

El componente medido del espín electrónico tiene una magnitud de $\hbar/2$, el cual produce dos estados permitidos de espín, $m_s = + 1/2$ (designado por convención como $|\alpha\rangle$) y $m_s = - 1/2$ (o espín $|\beta\rangle$). Cuando un electrón libre se coloca en un campo magnético intenso, su momento magnético μ_s , se comporta como un pequeño magneto. Este último se alinearán de forma paralela o antiparalela al campo aplicado H . La energía de esta interacción es

$$E = |\mu_s||H| = \pm \frac{1}{2} g \mu_B H \quad (C.5)$$

donde el signo positivo corresponde a la energía del espín $|\alpha\rangle$, mientras que el signo menos corresponde al espín $|\beta\rangle$. Como se muestra en la Figura C.1, la diferencia de energías entre ambos niveles depende linealmente de la fuerza del campo aplicado

$$\Delta E = g \mu_B |H| \quad (C.6)$$

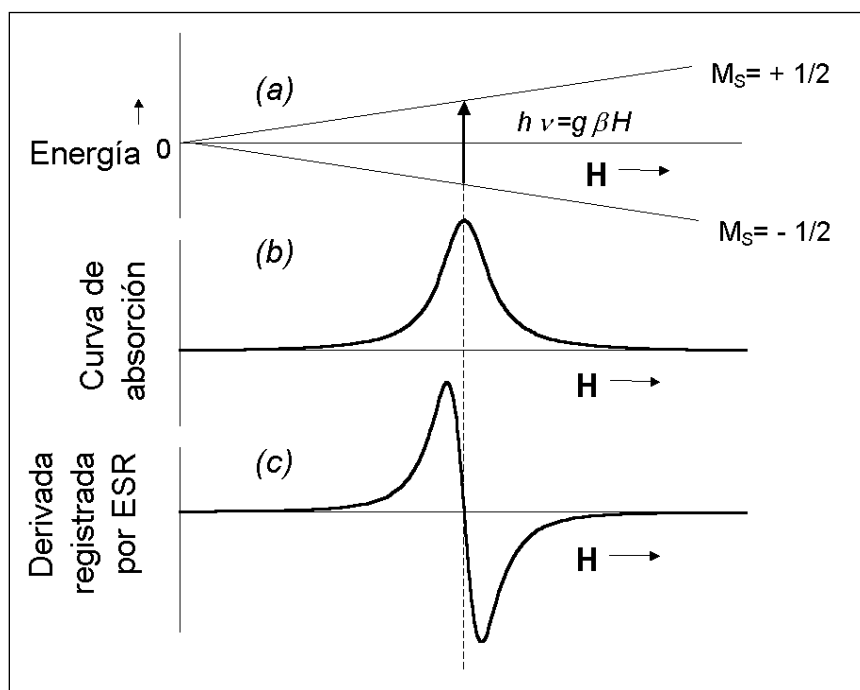


Figura C.1. (a) Diagrama de niveles energéticos de un electrón desapareado en un campo magnético. (b) Curva de absorción a frecuencia constante durante el barrido de campos. (c) Señal de derivada adquirida por el espectrómetro de ESR.

Las transiciones entre dos estados electrónicos de espín puede ser inducida aplicando radiación electromagnética en la frecuencia correcta (p. Ej. $\nu = \Delta E / h$). En la práctica, es más fácil mantener la frecuencia de resonancia a medida que se barre el campo magnético para generar la condición de absorción resonante de energía. La mayor parte de los experimentos de ESR se realizan con radiación de frecuencia cercana a 9.5 GHz (banda X). Para valores de g cercanos a 2, esto corresponde a una intensidad de campo aproximada de 3400 G y los niveles energéticos electrónicos están separados por un valor de aproximadamente 6.3×10^{-24} J.

Las muestras típicas de ESR contienen cerca de 10^{17} espines. Las poblaciones relativas entre los dos estados de espín están dadas por la distribución de Boltzmann

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (C.7)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. A temperatura ambiente existen 998 espines en la condición energética alta, por cada 1000 en la de

menor energía. Cuando la frecuencia de la radiación electromagnética y el campo aplicados satisfacen la condición de resonancia

$$h\nu_0 = g\mu_B |H_0| \quad (C.8)$$

la radiación excita a las transiciones de absorción y emisión con igual probabilidad. La observación de una absorción neta de energía requiere que la distribución de Boltzmann se mantenga esencialmente imperturbada. Afortunadamente existen otras rutas a la emisión estimulada que permiten a los espines en el estado superior, regresar al inferior. Este fenómeno, conocido como *relajación de espín* ha sido motivo de muchos estudios. Para especies dobles, el mecanismo de relajación es relativamente ineficiente. Cuando una muestra se coloca en presencia de niveles excesivos de energía de microondas, los dos estados de espín tienden a volverse igualmente poblados, por lo que la absorción neta de energía se acerca a cero. A este fenómeno se le conoce como *saturación de potencia*.

C.1.3 Mecanismos de interacción hiperfina espín-núcleo

El espín nuclear juega un papel muy importante en ESR. Este espín puede interactuar con el electrón desapareado para generar acoplamientos hiperfinos (HFS), los cuales pueden incrementar la cantidad de información obtenida de un espectro de ESR.

Cuando una muestra paramagnética contiene núcleos magnéticos, la alineación de estos momentos magnéticos nucleares relativos al campo externo produce campos locales capaces de desdoblar los niveles energéticos de espín electrónico en niveles de interacción hiperfinos electrón-núcleo. El caso más sencillo de este efecto se presenta en el espectro de ESR de los átomos de hidrógeno $H\bullet$ (Configuración $1s$). Los protones presentan un momento nuclear de espín $I = \frac{1}{2}$ (en unidades de \hbar) y un momento magnético positivo. Esto genera un campo magnético local, H_{Local} , que se añade o sustrae del campo magnético aplicado al electrón. Dado que la fuerza total de este campo determina el desdoblamiento de los niveles energéticos de espín, la condición de resonancia C.8 se logra cuando $H_{Total} = H_0$ o

$$\frac{h\nu_0}{g\mu_B} = |H_0| = |H_{\text{externo}}| \pm |H_{\text{local}}| \quad (C.9)$$

Estos argumentos se representan en la Figura C.2. La porción inferior de esta figura muestra el espectro de ESR de los átomos de hidrógeno que consiste en dos líneas hiperfinas separadas por 506 G. Esta separación es una medida de la fuerza del acoplamiento entre el electrón desapareado y los momentos nucleares magnéticos de esta especie (p. ej. el valor de H_{Local} experimentado por los electrones desapareados). Esto se conoce como constante de acoplamiento hiperfino (HFSC, por sus siglas en inglés) y se simboliza usualmente como a_i , donde el subíndice i se refiere al conjunto de núcleos asociado al acoplamiento. Es importante resaltar que esta “constante” será válida únicamente para la configuración electrónica que presenten los átomos involucrados, por lo que tendrá diferentes valores al comparar distintas especies o diferentes configuraciones electrónicas para la misma especie.

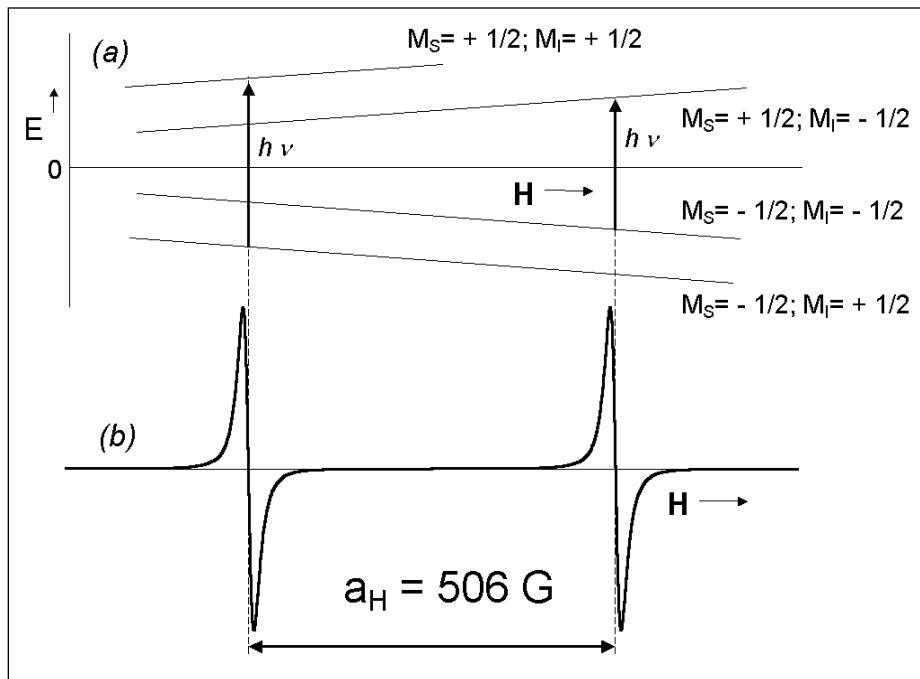


Figura C.2. (a) Diagrama de niveles energéticos del átomo de hidrógeno en un campo magnético. (b) Espectro de ESR del átomo de hidrógeno.

En general, un núcleo de espín I producirá $2I + 1$ líneas espectrales. Así, para un núcleo sencillo de ^{14}N ($I = 1$), se observará el desdoblamiento en tres líneas de intensidad equivalente; el ^{23}Na ($I = 3/2$) generará cuatro líneas, etc. Muchos núcleos comunes (p. Ej. ^{12}C o ^{16}O) tienen un espín nuclear igual a cero y no interactúan con el electrón desapareado. En el caso de radicales orgánicos, es común que estén presentes más de un núcleo magnético. En estos casos, el espectro de ESR puede generar información a partir de la estructura hiperfina resultante, lo que puede permitir la identificación del radical así como de su estructura electrónica. El origen de estos patrones de acoplamiento se ejemplifica con los siguientes ejemplos concretos.

El caso del radical metilo $\text{H}_3\text{C}\bullet$ es de interés, dado que presenta la presencia de tres protones geoméricamente equivalentes. Los espines se combinan para producir cuatro valores distintos del campo local:

→	→	→	←
→	→	←	←
→	←	←	←
Todos con el campo	2 con 1 contra	1 con 2 contra	Todos contra el campo

→ Dirección del campo magnético

Los pesos estadísticos de estas tres combinaciones están en la proporción 1:3:3:1:

→	→→←	→←←	←
→	→←→	←→←	←
→	←→←	←←→	←
Multiplicidad 1	3	3	1

Por lo tanto el espectro experimental consistirá en cuatro líneas de intensidades relativas dadas por la proporción presentada (Figura C.3).

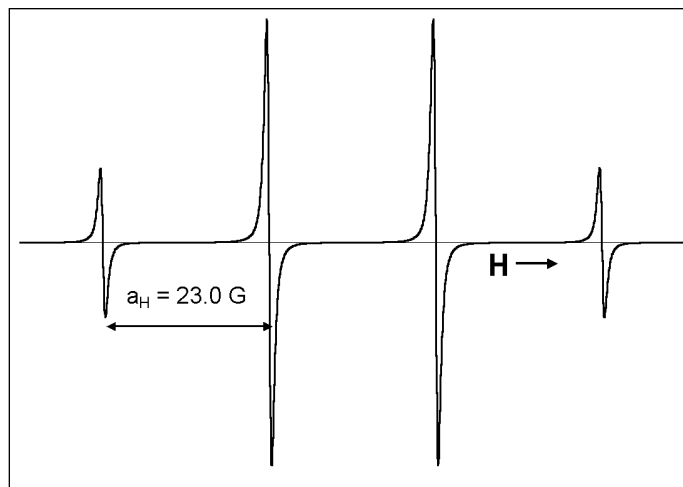


Figura C.3 Espectro de ESR del radical metilo

La separación entre las líneas adyacentes es constante y $a_H = 23 \text{ G}$. En general, n núcleos equivalentes de espín I producirán un multiplete en ESR consistente de $(2nI + 1)$ líneas igualmente separadas. Para los espines de $I = \frac{1}{2}$, las proporciones de intensidad están dadas por los coeficientes de expansión binomial $(a + b)^n$; pero para $I > \frac{1}{2}$, la fórmula se vuelve más complicada, por lo que el empleo de diagramas de líneas para describir los procesos de acoplamiento observados se vuelve de utilidad. Un ejemplo de ello es el acoplamiento presentado por el radical anión del naftaleno (Figura C.4), en el cual se observa la presencia de dos conjuntos de cinco protones equivalentes ($a_{H1} = 4.95 \text{ G}$ y $a_{H2} = 1.82 \text{ G}$). La intensidad de las líneas está determinada por la intensidad neta de la línea de la cual proviene.

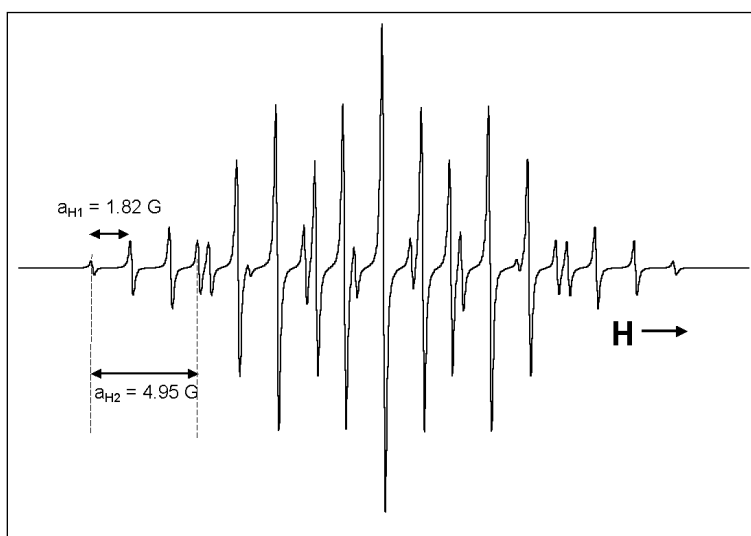


Figura C.4. Espectro del radical anión naftaleno y reconstrucción del espectro.

El campo local producido por un momento magnético nuclear puede interactuar con el espín electrónico a través de dos mecanismos diferentes. El primero es a través de la interacción de dos dipolos magnéticos separados por un vector r ; la fuerza de la interacción dependerá del tamaño del vector r . Esta interacción dipolar es *anisotrópica* y cambia su magnitud dependiendo de las orientaciones relativas del radical respecto a la dirección del campo externo aplicado. En el caso de radicales libres en solución, estas especies se mueven libremente de forma que los promedios de interacción dipolar son cero y no se consideran de importancia.

El otro mecanismo de interacción es a través del *contacto del Fermi* y produce los acoplamientos *isotrópicos* observados en espectros de ESR en solución. Los electrones presentes en orbitales atómicos simétricos (por ejemplo de tipo s), presentan una probabilidad espacial finita de estar localizados en el núcleo. La fuerza de la interacción dependerá del tipo de orbital s en cuestión. En el caso de electrones localizados en orbitales del tipo p o d , que presentan nodos en los núcleos atómicos, pueden adquirir un cierto carácter de tipo s a través de interacciones de hibridación o por polarización de orbitales adyacentes (interacción de configuraciones). Es importante resaltar que estos procesos requieren de una descripción más precisa de la densidad electrónica de espín en el sistema, lo que normalmente se consigue a través de descripciones relativistas.

Los acoplamientos espín-núcleo con protones pueden entonces describirse en términos de dos mecanismos generales. El primero es a través de la polarización de los espines electrónicos a través de enlaces tipo σ , como ocurre en la interacción hiperfina presente con protones en grupos metilo. Esto se puede explicar mediante tratamientos de enlace-valencia del radical metilo $\text{H}_3\text{C}\bullet$, en los cuales se considera que el enlace consta de un electrón proveniente del orbital del carbono tipo sp^2 y otro procedente del orbital $1s$ del átomo de hidrógeno involucrado. La polarización del electrón sp^2 ocurre a través de fuerzas de intercambio de forma que el espín correspondiente es paralelo al electrón desapareado presente en el orbital de átomo de carbono $2p$. Esto deja al electrón del átomo de hidrógeno en el orbital $1s$ orientado en la dirección opuesta. Aunque la separación de los orbitales atómicos no es completa, este mecanismo genera la presencia de un espín neto (de signo opuesto al del espín desapareado) en un orbital esférico centrado en el átomo adyacente (Figura C.5)

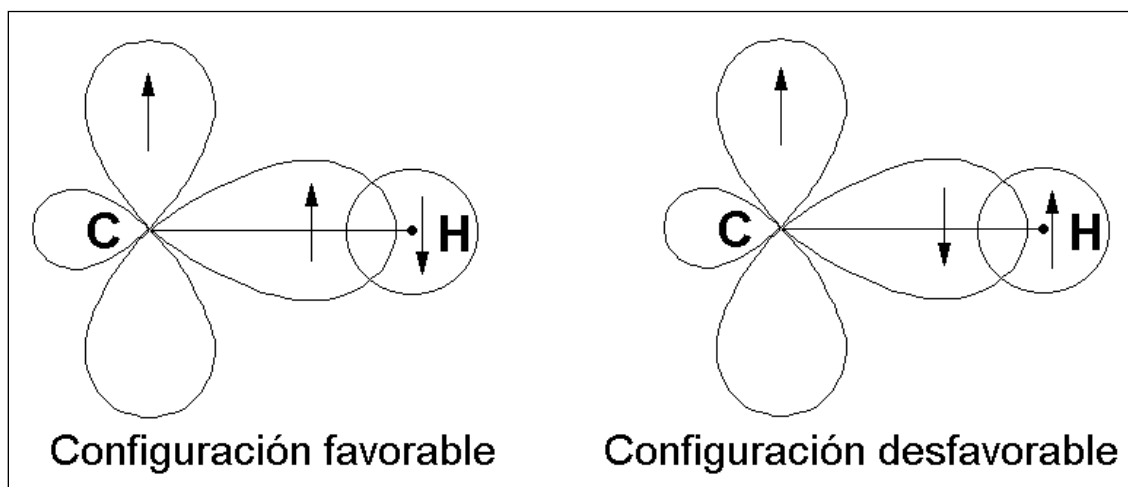


Figura C.5 Mecanismo de interacción hiperfina mediante la polarización de espín del fragmento CH del radical metilo.

El mecanismo de polarización de espín se presentó primero por McConnell y Chesnut [A.6, A.7], que propusieron la siguiente ecuación para explicar el acoplamiento hiperfino con hidrógeno para hidrocarburos aromáticos

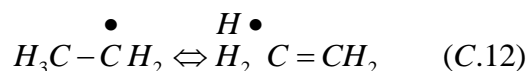
$$a_H = -Q\rho_C^\pi \quad (\text{C.10})$$

El signo negativo indica que la densidad de espín en el protón está orientada de forma opuesta al espín desapareado en el orbital p del átomo de carbono (sin embargo, no es posible distinguir experimentalmente valores de constantes de acoplamiento positivo o negativo, por lo que en muchas ocasiones se omite este signo). El término Q es un parámetro semiempírico del orden de 24 G y el término ρ_C^π es la densidad de espín en un orbital de simetría π en el átomo de carbono adyacente al átomo de hidrógeno. Estos datos pueden obtenerse a partir de cálculos de estructura electrónica del radical anión correspondiente. Es importante resaltar que se ha encontrado una cierta constancia en el término Q para varios tipos de radicales y que incluso se ha observado que los radicales aniones generados durante procesos de reducción presentan una mayor magnitud de acoplamiento que las especies del tipo radical catión generadas por un proceso de oxidación. En estos casos, la ecuación C.10 se puede reescribir como

$$(a_H)_i = (Q - K\varepsilon_i)(\rho_C^\pi)_i \quad (C.11)$$

Los términos Q y K tienen valores empíricos de -27 y -12.9 G, respectivamente, siendo ε_i el exceso neto de carga en el orbital p para el i -ésimo átomo de carbono (al cual está ligado el átomo de Hidrógeno i). Para el radical anión del benceno, por ejemplo, $\varepsilon_i = -1/6$.

La polarización de espín se atenúa rápidamente por la interposición de átomos de carbono tetraédricos entre el átomo que tiene el electrón desapareado y otro átomo que posea espín nuclear. A pesar de ello, los protones de los grupos metilo presentes tienen acoplamientos electrónicos importantes. Para explicar estas observaciones, se ha propuesto la presencia de mecanismos de hiperconjugación, familiares en química orgánica:



Un tratamiento formal de este proceso sugiere que la hiperconjugación puede observarse como la transferencia directa de espín electrónico del orbital p del átomo de carbono a un orbital s centrado en hidrógeno (Figura C.6); la eficiencia de dicha transferencia dependerá de la posición del protón β relativo al orbital p del átomo de carbono trigonal adyacente. De forma análoga a la ecuación de McConnell (Ec. C.10), se ha propuesto el empleo de la siguiente expresión para describir el acoplamiento con los protones β .

$$a_H = (B_0 + B_2 \cos^2 \theta) \rho_C^\pi \quad (C.13)$$

donde el término B_0 (≈ -1 a $+5$ G), es la contribución de polarización de espín residual y B_2 ($\approx +40$ a $+53$ G) es el término directo de transferencia. El ángulo θ se define en la Fig. C.6). La presencia del término $\cos^2 \theta$ permite en algunas ocasiones obtener información estérica sobre radicales rígidos o la orientación preferente de los protones b en sustituyentes voluminosos. Para un grupo en rotación libre, como el metilo, el promedio temporal del valor de $\cos^2 \theta$ es 0.5.

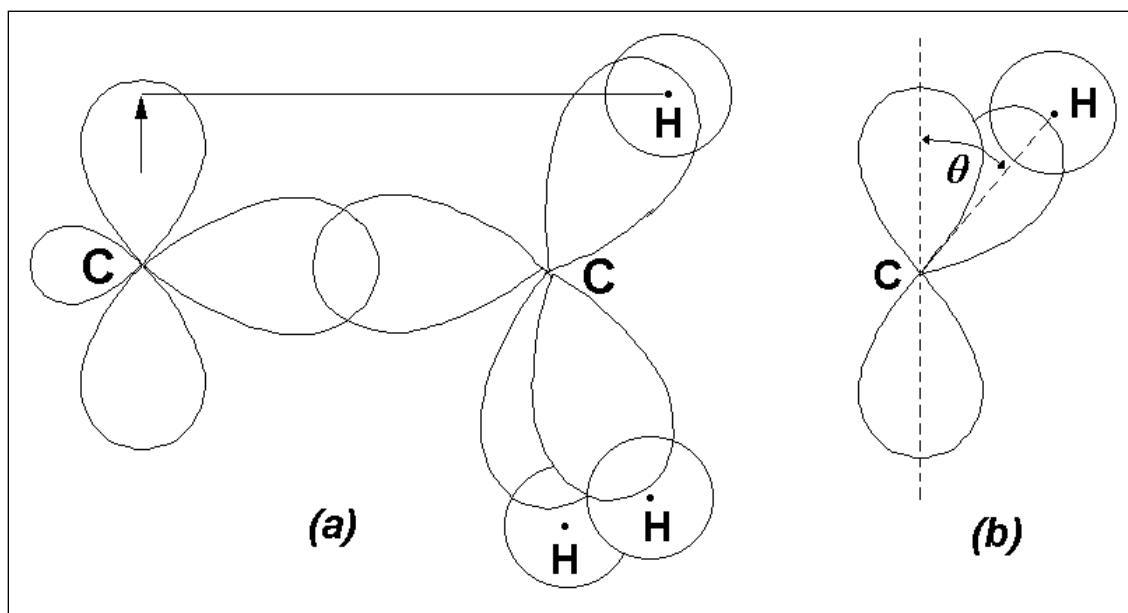


Figura C.6. Mecanismo de interacción hiperfina por hiperconjugación.

Los núcleos magnéticos asociados a orbitales en sistemas de electrones p también pueden exhibir HFS. Las interacciones que describen las HFSC de algunos núcleos involucran el intercambio electrónico entre los átomos adyacentes además del que ocurre entre el electrón desapareado y los electrones de core del átomo particular. Dichas expresiones resultan más complicadas que las presentadas, pero han permitido estudiar la estructura electrónica de diversos heteroátomos.

C.1.4 Instrumentación de Resonancia Paramagnética Electrónica

En la técnica de ESR, la fuente de radiación para excitar los espines desapareados proviene de un dispositivo generador de microondas llamado klystron. Las microondas se dispersan en el espacio, por lo que deben ser conducidas hacia la muestra mediante una guía de ondas o un cable coaxial. La muestra, contenida en el tubo correspondiente, se coloca en la cavidad de microondas entre los polos de un magneto. Mediante un detector adecuado (usualmente un diodo), se produce una salida de corriente directa proporcional al nivel de potencia incidente en él. La corriente directa del detector se presenta en un registrador adecuado o en un osciloscopio. En principio, el espectrómetro de ESR podría ser operado en una forma análoga a un espectrómetro de UV-Visible (variando la frecuencia del klystron y manteniendo el campo magnético fijo, Figura C.7). En la práctica, se mantiene fija la frecuencia del klystron y se varía el campo magnético para lograr la condición de resonancia.

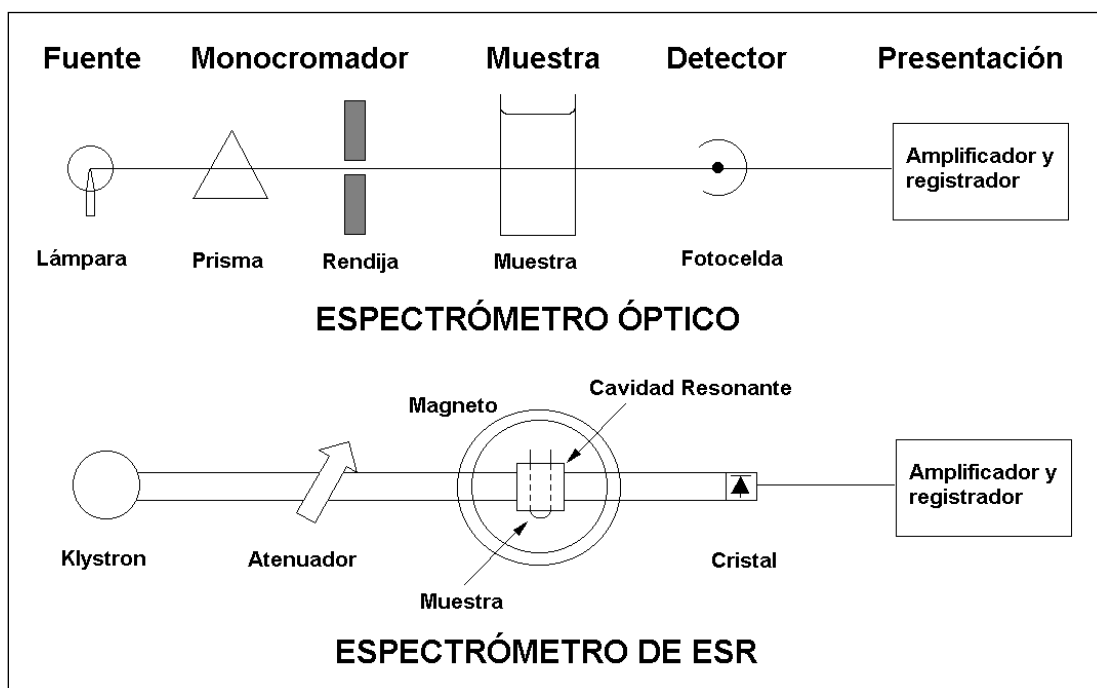


Figura C.7. Comparación de un espectrómetro óptico y un espectrómetro simple de ESR.

En la Figura C.8 se muestra un diagrama de bloques de un espectrómetro de ESR convencional. A continuación se presenta una descripción breve de algunos componentes instrumentales de importancia asociados a la operación de dicho aparato.

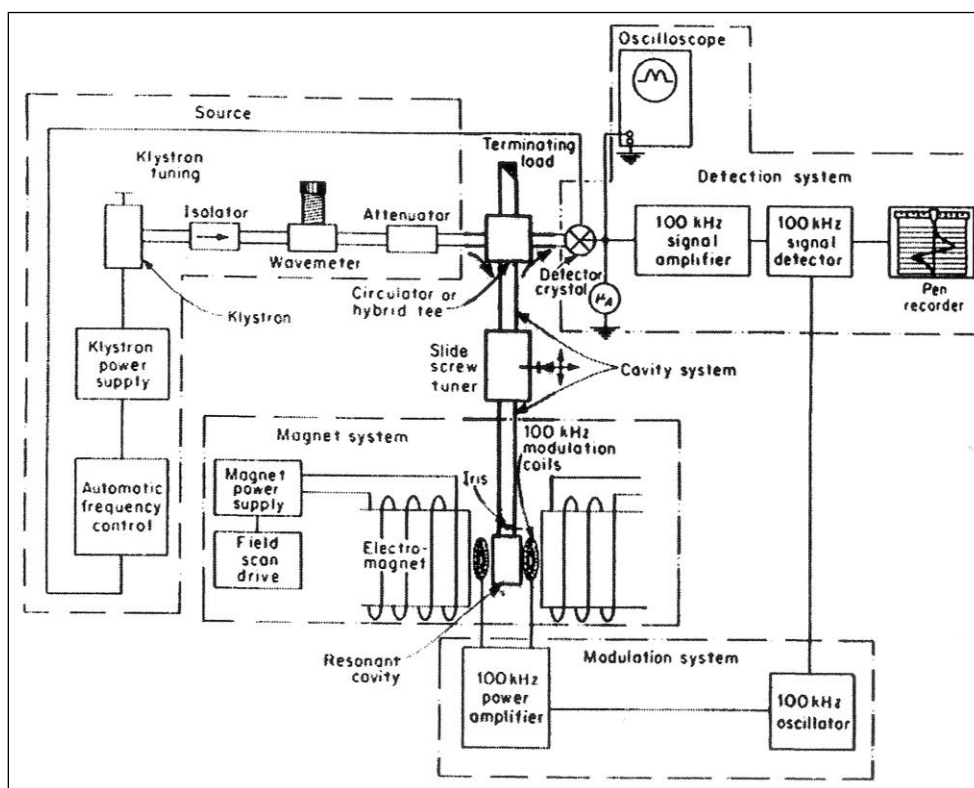


Figura C.8 Diagrama de bloques de un espectrómetro de ESR

Klystron. La fuente de radiación más empleada es un klystron, aunque recientemente para experimentos en Banda X se emplean *gun-diodes*. Estos tubos están disponibles en valores de frecuencias discretas de entre 2.5 y 220 GHz. Se emplea un circuito de retroalimentación que provee de un control automático de frecuencias (AFC) para corregir en forma continua la saluda de frecuencia a la frecuencia de resonancia de la cavidad. La potencia de salida de los klystrones empleados en ESR es de entre 300 a 700 mW. La frecuencia más ampliamente usada en los espectrómetros de ESR es de 9.5 GHz, llamada Banda X.

Atenuadores. Dado que los klystrons operan a potencia constante, esta puede ser atenuada colocando un material que permita la “pérdida” de energía en la guía de ondas. La posición de este componente determina el grado de atenuación.

Guía de ondas. La radiación de microondas llega a la muestra y al detector a través de una guía de ondas, la cual es un tubo hueco, rectangular fabricado de aluminio, cobre o de latón, recubierto de plata o iridio.

Cavidades. La muestra se coloca en una cavidad resonante, que es una estructura capaz de soportar un patrón de ondas estacionario. Una medida de la calidad de la cavidad se determina a través de su “Factor Q”, que se define como

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energía almacenada en la cavidad}}{\text{Energía perdida por ciclo}} \quad (\text{C.14})$$

Siendo la sensibilidad del espectrómetro directamente proporcional al valor de Q. Las ondas estacionarias se componen de campos magnéticos eléctricos y magnéticos perpendiculares entre sí. Dado que es el componente magnético de la radiación el que estimula las transiciones de ESR, la muestra debe ser colocada en la posición del máximo de intensidad de campo magnético. El campo eléctrico interactúa también con la muestra a través de procesos de pérdida dieléctrica. Esto sucede debido a la interacción del vector de campo eléctrico de la radiación de microondas con los dipolos eléctricos presentes en la cavidad; en términos generales, a medida que se incrementa la constante dieléctrica de un medio se incrementan las pérdidas de energía. Esto puede disminuir en forma drástica el valor de Q de la cavidad. Este problema puede disminuirse mediante el ajuste de la geometría del soporte de la muestra y el de la cavidad, los que se ajustan para colocar la muestra en una región de alto campo magnético de microondas con una presencia mínima de campo eléctrico. Esto sucede para las partes centrales de las cavidades rectangular TE_{102} y sobre el eje cilíndrico de la cavidad TE_{011} , que son comúnmente empleadas en estos experimentos. En el caso de la electroquímica, que emplea disolventes de diferente grado de pérdida dieléctrica, se usan comúnmente celdas planas rectangulares de ancho cercano a 0.25 mm (volúmenes de muestra de 0.05 mL). Sin embargo, la geometría del soporte de la muestra y la cavidad estará determinada por el tipo de disolvente seleccionado en el estudio.

Acopladores y tornillos de ajuste. El acoplamiento de las microondas entre los componentes se logra a través de varios métodos. Frecuentemente, se emplea un iris o una ranura ajustable. El ajuste de los elementos de la guía de ondas (de forma comparable al ajuste de la impedancia en circuitos convencionales), se logra

empleando tornillos o tocones colocados en la guía de ondas o sobre el iris acoplado a la misma.

Puentes de microondas. Aunque en principio la absorción de ESR se puede observar como una pequeña disminución de la señal intensa de fondo, es preferible un arreglo que emplee un túnel de microondas cuyo funcionamiento es similar a un puente de Wheatstone. Esto permite una amplificación más eficiente de la señal de ESR.

Magnetos. Se requieren electromagnetos capaces de producir campos de al menos 0.5 T para operar a una frecuencia de 9.5 GHz. Para radicales orgánicos en solución, la homogeneidad de campo debe ser mejor a 0.05 G en la región de muestreo. Esto no se requiere en general para iones de metales de transición, dado que las señales procedentes de dichas especies son más anchas.

Bobinas de modulación. Los espectrómetros de ESR emplean modulación de campo magnético para generar absorción de forma similar a una onda de corriente alterna, dado que es más simple discriminar el ruido de este tipo de señales. A las frecuencias de modulación empleadas (superiores a 1 KHz), se requiere que la cavidad esté construida de materiales no metálicos (p. Ej. cuarzo) o que las bobinas estén dentro de las paredes de la cavidad, dado que la modulación de campo no puede penetrar de manera efectiva materiales metálicos.

Detectores. Los espectrómetros de ESR emplean un diodo para rectificar la energía de las microondas para generar señales manipulables por circuitos de amplificación operacional convencionales. La magnitud del diodo depende de la potencia incidente, además de las fluctuaciones resultantes de la absorción modulada por el campo a la salida de la muestra al diodo como corrientes pulsantes.

Los espectrómetros de ESR operan en su mayoría empleando modulación de campo y detección de fase sensible. Este método permite convertir la línea de absorción en una representación de primera derivada, característica de los espectros de ESR (Figura C-9).

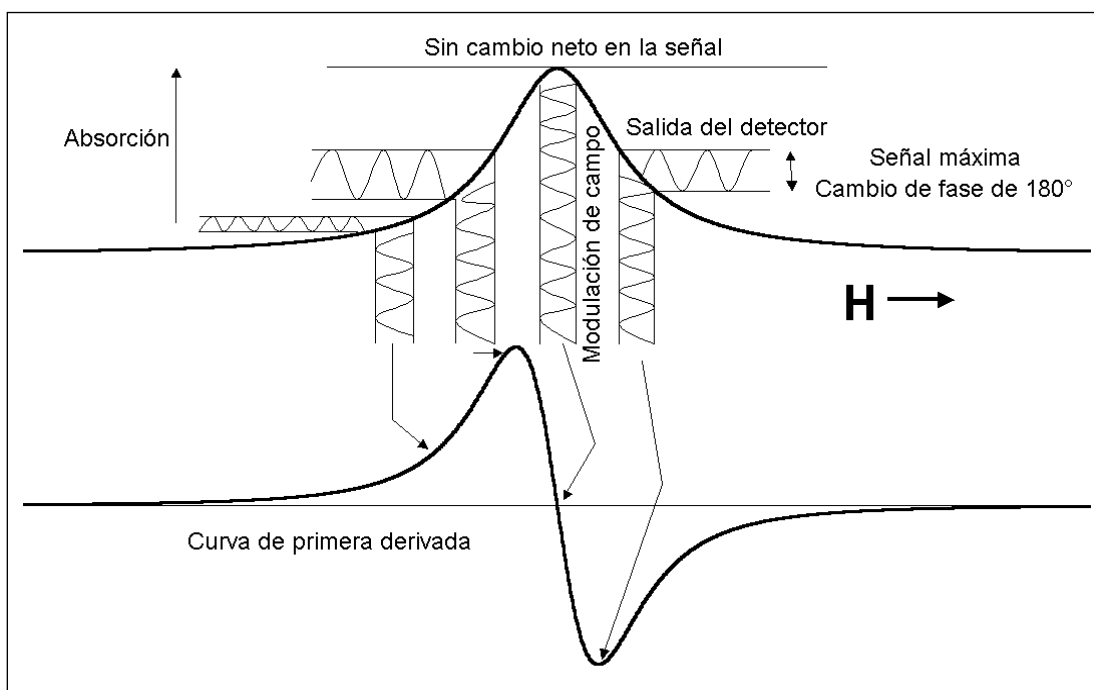


Figura C.9. Resultado de la modulación de campo y la detección sensible a la fase en los espectrómetros de ESR.

El campo de modulación (representado por las ondas sinusoidales encerradas entre las líneas verticales), se sobrepone con el campo intenso que se varía por el electromagneto. El campo neto produce un grado de absorción de microondas que varía sinusoidalmente. La amplitud de esta variación es proporcional a la pendiente de la línea de absorción de ESR en el valor nominal del campo variado (representado por las ondas sinusoidales encerradas entre las líneas horizontales). La fase de la corriente pulsante producida por el detector se compara con la fase de la corriente de modulación de campo; a medida que el campo varío hacia el máximo de absorción, ocurre un cambio de fase de 180°. La salida del detector sensible a la fase se amplifica para producir la representación final mostrada en la parte inferior de la Figura C.9.

Uno de los problemas asociados a esta técnica es que, cuando la amplitud del campo de modulación se hace grande, la forma de la línea detectada se distorsiona y pierde resolución, así como la amplitud de la señal para casos extremos.

C.1.5 Métodos experimentales Electroquímicos-ESR

Los experimentos electroquímicos de ESR se dividen en dos categorías principales: de “generación externa” que involucran la electrólisis de la sustancia fuera de la cavidad resonante y el posterior traslado de las especies a la cavidad para observar el espectro de ESR y de “generación interna”, en los cuales el electrodo de trabajo está colocado en la cavidad de ESR y permite adquirir la señal de ESR en un lapso mínimo de tiempo. Independientemente del método usado, es importante remover el oxígeno de las soluciones experimentales, dado que es posible que existan interacciones magnéticas entre las moléculas paramagnéticas de O_2 (estado triplete basal) y los electrones desapareados de interés. El ensanchamiento de línea resultante puede disminuir la resolución del espectro de ESR.

En el caso particular de la generación electroquímica directa dentro de la cavidad de ESR es posible observar especies radicales que de otra forma serían muy inestables para su observación. Este método lo desarrollaron Maki y Geske para detectar al radical anión nitrobencono en soluciones de acetonitrilo [A.8]. El diseño experimental fue mejorado a partir de los trabajos de otros grupos de investigación implementando celdas de paso plano útiles para el estudio en soluciones acuosas. Este tipo de celdas (Figura C.10), pueden colocarse en la cavidad TE_{102} , pero presentan un alto valor de resistencia debido al tamaño tan delgado de la sección plana cercana para el electrodo de trabajo.

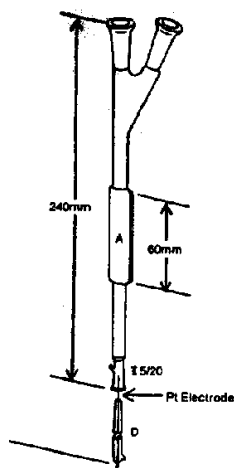


Figura C.10. Celda electroquímica comercial para la generación interna de iones radicales.

Existen varios sistemas electroquímicos en que el radical libre electrogenerado no es suficientemente estable para mantener una concentración de estado estacionario requerido durante el muestreo del espectro de ESR. Usualmente se requieren tiempos de generación del orden de 10 minutos para obtener un espectro moderadamente resuelto. La estabilidad de las especies radicales puede mejorarse obteniendo el espectro a bajas temperaturas. En el caso del presente trabajo, la disposición experimental propuesta en la Figura C.10 se alteró colocando el electrodo auxiliar en una de las entradas superiores de la celda, tapando la parte inferior para evitar la pérdida de la solución bajo estudio. Esto permitió que las líneas de campo pudieran ser convenientemente situadas de forma que el electrodo de referencia puede ajustarse entre ellas, lo que disminuye la resistencia determinada en el sistema.

Es importante resaltar el hecho de que existen diversos problemas con el empleo de estas celdas para la determinación cuantitativa de especies, debido principalmente a que dependen de forma importante del posicionamiento del electrodo de trabajo dentro de la cavidad resonante (la mayor sensibilidad ocurre en el centro geométrico de esta), e incluso hay que considerar que las mayores proporciones de las especies electrogeneradas se obtienen en la posición del electrodo de trabajo más cercana al electrodo auxiliar.

Asimismo, la sensibilidad de la detección es un factor dependiente del ancho experimental (Γ) de las señales obtenidas. Esto puede ser afectado debido a la presencia de fenómenos químicos asociados al incremento del ancho de señal, tales como reacciones de autointercambio electrónico o procesos químicos acoplados a la generación de la especie radical. Como regla general, la sensibilidad disminuye a medida que se incrementa el ancho de señal experimental. En esto también es importante considerar la presencia de estructura hiperfina, ya que la intensidad de la señal disminuye a medida que se incrementa la cantidad de patrones hiperfinos observados. Algunos de estos problemas parecen resolverse empleando celdas electroquímicas en que se hace generar el radical de forma externa al sistema y se hace fluir la solución a través de la cavidad resonante. En estos casos, es importante rediseñar el sistema experimental para lograr un transporte de masa eficiente con lo

que las intensidades experimentales determinadas sean proporcionales a los cambios en los fenómenos de reactividad de interés.

Los experimentos acoplados electroquímicos-ESR han sido de particular importancia durante la determinación de mecanismos de reacción, evaluación de la cinética de transferencia de carga en solución e incluso en la identificación estructural de la naturaleza de las especies electrogeneradas. Por ejemplo, durante la reducción de nitroalcanos, el empleo de las técnicas de ESR permitió establecer la naturaleza química de las especies radicales electrogeneradas, diferenciando entre el radical anión del grupo nitro y el radical anión nitróxido [A.9]. Igualmente, este tipo de técnicas se han empleado para estudiar los procesos de eliminación-reducción concertadas de nitrobenzenos halogenados [A.10, A.11].

Referencias de los anexos

- [A.1] R. Compton, C. E. Banks. *Understanding Voltammetry*. World Scientific, London, 2007.
- [A.2] C. Amatore, E. Maisonhaute. *Anal. Chem.*, 2005, 77, 303-311.
- [A.3] C. Amatore. In *Physical Electrochemistry*; I. Rubinstein. Ed. Marcel Dekker; New York, 1995.
- [A.4] W. Oelbner, F. Berthold, U. Guth. *Materials and corrosión*, 2006, 57, No. 6, 455-466.
- [A.5] Goldberg, I. N.; McKinney, T. M. en "*Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*" Kissinger, P. T. y Heineman, W. R. (editores). Capítulo 29. pp 901-960
- [A.6] McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 756;
- [A.7] McConnell, H. M.; Chesnut, D. B., *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 107
- [A.8] Maki, A. H.; Geske, D. H. *J. Chem. Phys.* **1960**, 30, 1356
- [A.9] Hoffman, A. K.; Hodgson, W. G.; Maricle, D. L.; Jura, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 631
- [A.10] Kitagawa, T.; Layoff, T. P.; Adams, R. N. *Anal. Chem.* **1963**, 35, 822
- [A.11] Fujinaga, T.; Deguchi, Y.; Umemoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 822