

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Área de Electroquímica

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA REACTIVIDAD
DE QUINONAS EN ACETONITRILO. INFLUENCIA DE
LA ESTRUCTURA MOLECULAR**

**TESIS QUE PRESENTA
Q. CARLOS EDUARDO FRONTANA VÁZQUEZ**

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

BAJO LA ASESORÍA Y DIRECCIÓN DE

DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

SEPTIEMBRE 2006

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los miembros del Jurado

Dr. Marcelo E. Galván Espinoza

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Felipe de Jesús González Bravo

Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo

Dra. Liliana Quintanar Vera

Por su amable y atenta disposición para revisar este trabajo, cuyos contenidos se han mejorado con sus comentarios y discusiones.

Agradezco al Dr. Bernardo A. Frontana Uribe (Instituto de Química-UNAM), por permitirme trabajar en el laboratorio que dirige y por su apoyo en mi formación doctoral.

A la M. en C. Virginia Gómez Vidales (Instituto de Química-UNAM) y muy especialmente a los Dres. Alejandro Solano Peralta y Rafael Moreno Esparza por su amable apoyo para la realización de los experimentos de Resonancia del Espín Electrónico.

A los Dres. Martha Aguilar Martínez y José Antonio Bautista Martínez (Facultad de Química-UNAM), por su confianza y por permitirme colaborar con ellos, descubriendo de esa forma nuevas formas de ver la electroquímica y dándome la oportunidad de poner a prueba mis habilidades.

Agradezco especialmente al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar por permitirme conocerle. Su calidad humana, el valor con que emprende su proyecto personal y sobre todo, su valiosa amistad, se han convertido para mi en un ejemplo a seguir. Espero que esos proyectos cristalicen en obras conjuntas en los años venideros.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, No. 164704) en México y al Sistema Nacional de Investigadores por el apoyo económico que me brindaron para la realización de este trabajo.

Dr. Ignacio González Martínez

Nacho:

Te agradezco en especial a ti tu apoyo, regaños, enmiendas, ejemplos, pláticas, confidencias, invitaciones, degustaciones, comentarios..., bueno..., todo aquello en lo que has colaborado y participado en este proyecto personal. A veces quisiera pedirte una disculpa por el tiempo dedicado, en tan generosa medida, a este trabajo, pero no lo hago en virtud de que he notado que lo has hecho con el enorme placer con que siempre vives y sueñas, y que me contagias siempre que tenemos la oportunidad de compartir un trabajo juntos. Lo que sí tendrás que disculparme es la dispersión en mis pensamientos pero, el tenerte como profesor, me enseñó que vivir la vida con intensidad y con el siempre constante reto de aprender, me obliga a involucrarme en muchos retos. Ojalá entiendas que en cada proyecto o sueño que he emprendido y emprenderé de ahora en adelante, me hago el firme propósito de hacerlo de forma que honre esa ayuda, y sobre todo, tu amistad.

Te agradezco, sencillamente, por ser mi amigo.

Un amigo es uno que lo sabe todo de ti y a pesar de ello te quiere.
Elbert Hubbard (1856-1915) Ensayista estadounidense

*Los amigos que tienes y cuya amistad ya has puesto a prueba / engánchalos a tu alma con
ganchos de acero.*
William Shakespeare (1564-1616) Escritor británico.

Un padre es un tesoro, un hermano es un consuelo: un amigo es ambos.
Benjamin Franklin (1706-1790) Estadista y científico estadounidense.

DEDICATORIAS

Este trabajo es la consagración de un sueño que emprendí cuando tenía 7 años. Entonces mi madre y mi padre me dijeron que después de estudiar la primaria, secundaria, preparatoria y licenciatura había maestrías y doctorados. “¿Y qué hay después de eso? Nada, el doctor es lo más alto”. El sueño siguió y sin ustedes dos, querid@s Reyna y Gabriel, ¿hubiera sido posible? Les dedico este trabajo con todo el cariño y amor que puedo darles como hijo en retribución y agradecimiento.

Por supuesto que ese sueño también requirió de alguien que me acompañara en el camino, con el cuales crecer, pelearme y convivir. Gabriel, querido hermano, ojalá sepas cuanto te admiro por la forma en que has ido consiguiendo tus sueños y anhelos, y por como te desempeñas en la noble profesión que elegiste. Y para ti, Ariadna, cuya compañía ha enriquecido a mi hermano, te dedico este trabajo como muestra de mi agradecimiento por tu apoyo y solidaridad en todo momento. Les dedico igualmente este trabajo con todo mi cariño.

Lo dedico también a mis tíos y tías, tanto Frontana de la Cruz como Vázquez García, pero muy especialmente a mi tía Emma, cuyo gran espíritu y siempre nobles intenciones son siempre motivo de mi mayor admiración. Tus hijos -Claudia, Arturo, Karla-, son también mis hermanos con los cuales crecí, he jugado y compartí muchas de las más bellas experiencias que se viven en la infancia. Te agradezco, querida tía, tu presencia siempre constante y amable. Arturo, sabes que este trabajo no sería posible sin la inspiración que me ha dado tu irreverencia ante la vida. Sea esta dedicatoria una pequeña retribución a tu amistad y confianza. Se lo dedico a mis tíos Martha, José Antonio y Norma Vázquez, que siempre me han apoyado y confiado en mí. Y por supuesto a mis prim@s Alejandra (gran cómplice de juegos junto con mi hermano en mi niñez), Jimena y José Antonio por su cariño y gran amistad.

Para mis abuelos Antonio y María, que han estado conmigo desde que nací y a quienes les agradezco también por su constante apoyo. Les dedico este trabajo con la esperanza de que sepan cuanto los quiero y aprecio.

Para Sergio, Elia, Sergio, Mayeli, Refugio, Elia, Luis Antonio y Ana, como mi familia, sepan que los quiero también y les dedico cordialmente este trabajo.

Y quiero dedicar también este trabajo a mis compañeros de la UAM-Iztapalapa (Dora, Gerardo, Yara, Jorge, Angel, Berenice, Nora, Arturo), de quienes he aprendido mucho y que me han brindado un gran apoyo durante mi estancia en esta casa de estudios. Especialmente se la dedico a Juan Carlos Maya Castellanos y a Policarpo Galicia Gómez por su valiosa amistad. Asimismo, le agradezco profundamente a los Dres. Román Cabrera Sierra y José Luis Nava Montes de Oca por su apoyo y confianza y cuyo espíritu de trabajo y compromiso han sido un gran ejemplo para mí. Les dedico este trabajo con respeto y estima.

Querida Gabriela: Este trabajo e incluso yo mismo, no podrían haber llegado a este punto sin tu ayuda. Gracias a tu cariño, valor y entereza es que sigo pensando en un mejor futuro. Ojalá esto solo sea el punto de partida para proyectos mucho más grandes y que nos lleven a consagrarnos como pareja, de lo cual tengo absoluta confianza.

Te dedico este trabajo con todo mi amor.

Amo como ama el amor. No conozco otra razón para amar que amarte. ¿Qué quieres que te diga además de que te amo, si lo que quiero decirte es que te amo?
Fernando Pessoa (1888-1935) Poeta portugués

Te amo para amarte y no para ser amado, puesto que nada me place tanto como verte a ti feliz.
George Sand (1804-1876) Escritora francesa.

José Eduardo, querido hijo, con este trabajo, al concluir mi sueño, emprendo una nueva etapa en la que verte crecer y que seas cada día una mejor persona será mi meta constante. Te dedico este trabajo con todo el amor y esperanza en el futuro que me generan tu dulce presencia. Nunca olvides que eres parte integral de mi y mis sueños futuros y que yo gustoso lo seré de todos aquellos que me compartas y en los que me honres al permitirme acompañarte.

Somos la memoria que tenemos y la responsabilidad que asumimos, sin memoria no existimos y sin responsabilidad quizá no merezcamos existir.
José Saramago, Premio Nobel de Literatura

ÍNDICE

Lista de abreviaturas	1
Resumen	7
Abstract	11
Publicaciones realizadas	15
Introducción	17
Hipótesis del trabajo	19
Objetivos general y particulares del trabajo de de investigación	21
Capítulo 1. Análisis termodinámico del efecto del sustituyente en la reactividad electroquímica de quinonas	23
1.1 Efectos Termodinámicos	
1.1.1 Reactividad electroquímica de quinonas en disolventes apróticos	25
1.1.2 El modelo de reactividad de Hammett	28
1.1.3 El modelo de Hammett-Zuman	30
1.1.4 Empleo de cálculos de estructura electrónica en el estudio de las propiedades termodinámicas	35
1.1.5 Análisis termodinámico de los efectos del sustituyente en términos de las relaciones de Hammett-Zuman para quinonas sustituidas	
1.1.5.1 Consideraciones experimentales	37
1.1.5.2 Relaciones $\Delta E_{1/2}$ vs σ_P Hammett para quinonas sustituidas	42
1.1.5.3 Estrategia basada en la comparación con datos de Afinidad Electrónica	50
Referencias del Capítulo 1	64

Capítulo 2. Análisis cinético del efecto del sustituyente en la reactividad electroquímica de quinonas	67
2.1 El efecto del sustituyente en la modulación de la reactividad de semiquinonas	69
2.1.1 El modelo cinético de Butler y Volmer y sus limitaciones	70
2.1.2 El modelo cinético de Marcus y Hush	71
2.1.3 La teoría de Marcus en la interpretación de la cinética de transferencia de carga en quinonas sustituidas	
2.1.3.1 Estudios previos	77
2.1.3.2 Estrategia experimental para la obtención de datos cinéticos a partir de experimentos electroquímicos	79
2.1.3.3 Efectos de la estructura molecular en los parámetros cinéticos	84
2.1.3.4 Estimación de las energías de reorganización interna y externa	96
2.1.3.5 Efectos de la estructura electrónica de la semiquinona en los parámetros cinéticos para las 1,4-benzoquinonas sustituidas	104
Referencias del Capítulo 2	120
Capítulo 3. Modulación de la reactividad electroquímica de quinonas por la presencia de grupos hidroxilo	123
3.1 Introducción	
3.1.1 El grupo hidroxilo como sustituyente en quinonas	125
3.1.2 Electroquímica de las hidroxiquinonas	126
3.2 Estudio del efecto de los grupos hidroxilo en la reactividad de hidroxiquinonas	
3.2.1 Estudio electroquímico de hidroxiquinonas	129
3.2.2 Propiedades electroquímicas de las β -hidroxiquinonas	132
3.2.3 Estructura Electrónica de 5HNQ y DHNQ	137
3.2.4 Caracterización por ESR de las semiquinonas de 5HNQ y DHNQ	142
3.2.5	

3.2.5 Estudio electroquímico de 2HNQ	
3.2.5.1 Mecanismos de reacción presentes durante la reducción de α -hidroxiquinonas	147
3.2.5.2 Análisis voltamperométrico de 2HNQ	149
3.2.5.3 Estudio espectroelectroquímico-ESR de 2HNQ	157
Referencias del Capítulo 3	161
Capítulo 4. Efectos estructurales en la electroquímica de α -hidroxiquinonas de origen natural.	165
4.1 Introducción	
4.1.1 Actividad biológica de α -hidroxiquinonas de origen natural	167
4.1.2 Factores que afectan la reactividad de α -hidroxiquinonas de origen natural	168
4.1.3 Caracterización del mecanismo de electrorreducción de α -hidroxiquinonas de origen natural.	
4.1.3.1 Estudio electroquímico	171
4.1.3.2 Estudio espectroelectroquímico ESR de las α -hidroxiquinonas estudiadas.	177
4.1.4 Estudio electroquímico de la 7 α ,12,20-O-Trimetil-Conacytona	186
Referencias del Capítulo 4	196
Conclusiones generales y perspectivas	199
Anexo A. Análisis de resultados electroquímicos empleando el método de transformadas de Laplace.	205
A-1. Introducción	207
A-2. Modelo de análisis para un proceso electroquímico cuasireversible	209
A-3. Evaluación del coeficiente de transferencia de carga α y el coeficiente de difusión D	213
A-4. Consideraciones experimentales para obtener datos precisos	215
A-5. Determinación de parámetros cinéticos para una familia de quinonas	219
A-6. Desempeño de la metodología empleada	226

Referencias del Anexo A	228
Anexo B. Espectroelectroquímica empleando la técnica de Resonancia del Espín Electrónico	231
B-1. La resonancia paramagnética en estudios electroquímicos	233
B-2. Principios fundamentales de la técnica de Resonancia del Espín Electrónico	234
B-3. Mecanismos de interacción hiperfina espín-núcleo	238
B-4. Instrumentación de Resonancia Paramagnética Electrónica	246
B-5. Métodos experimentales Electroquímicos-ESR	252
Referencias del Anexo B	255
Parte experimental	257
Referencias	267

Lista de abreviaturas

Símbolo	Descripción	Unidades
$ \alpha\rangle$	Representación ket del estado correspondiente a $M_S = +\frac{1}{2}$ o $M_I = +\frac{1}{2}$.	Ninguna
ξ	$(D_O/D_R)^{1/2}$	Ninguna
φ	Función trabajo de los electrones en un metal	eV
a_i	Constante de acoplamiento hiperfino con el i -ésimo núcleo	G
A	Área del electrodo	cm ²
AE	Afinidad Electrónica	eV
b	Ordenada al origen de la recta obtenida por mínimos cuadrados	Depende de los datos
BHLYP	Funcional híbrido de intercambio que incluye el 50% de intercambio exacto y el 50% a partir de la Aproximación de Gradiente Generalizado de Becke; y un funcional de correlación de Lee-Yang-Parr	
C_i	Concentración de la especie i	M, mol cm ⁻³
$C_i(0,t)$	Concentración de la especie i en la superficie del electrodo en el tiempo t	M, mol cm ⁻³
$C_i(x)$	Concentración de la especie i a la distancia x del electrodo	M, mol cm ⁻³
$C_i(x,t)$	Concentración de la especie i a la distancia x del electrodo en el tiempo t	M, mol cm ⁻³
$C_i(x=0)$	Concentración de la especie i en la superficie del electrodo	M, mol cm ⁻³
C_i^*	Concentración en solución de la especie i	M, mol cm ⁻³
CH ₃ CN	Acetonitrilo	
D_i	Coefficiente de difusión de la especie i	cm ² s ⁻¹
DMSO	Dimetilsulfóxido	
e	Carga electrónica (1.60218×10^{-19})	C
E	Potencial de un electrodo respecto a una referencia	V
E^0	Potencial estándar de un electrodo o un par	V
$E^{0'}$	Potencial formal de un electrodo	V
$E_{1/2}$	Potencial de media onda medido en voltamperometría; potencial de media onda "reversible" al determinarlo como $E^{0'} + (RT/nF) \ln(D_R/D_O)^{1/2}$	V
$E_{1/4}$	Potencial donde $i/i_d = 1/4$	V
$E_{3/4}$	Potencial donde $i/i_d = 3/4$	V
ENDOR	Doble Resonancia Núcleo-Electrón	
E_p	Potencial de pico	V
$E_{p/2}$	Potencial donde $i = i_{p/2}$ en Voltamperometría de Barrido Lineal	V

Lista de abreviaturas

E_{pa}	Potencial del pico anódico	V
E_{pc}	Potencial del pico catódico	V
$Erf(x)$	Función error para x	Ninguna
$Erfc(x)$	Complemento de la función error para x	Ninguna
ESR	Resonancia del Espín Electrónico (Electron Spin Resonance)	
Et_4NBF_4	Tetrafluoroborato de Tetraetilamonio	
E_λ	Potencial de inversión del barrido en Voltamperometría Cíclica	V
f	F / RT (38.92 a 298.15 K)	V^{-1}
F	Constante de Faraday: Carga de una mol de electrones (9.64853×10^4)	C
g	Factor g	Ninguna
G	Energía libre de Gibbs	$kJ, kJ mol^{-1}$
G	Gauss (Unidad de campo magnético)	
h	Constante de Planck (6.62607×10^{-34})	J s
H	Campo magnético local	T
H	Vector campo magnético	T
H^0	Campo magnético externo	T
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)	Ninguna
Hz	Hertz = 1 ciclo por segundo	
i	Corriente	A
I	Número cuántico para el momento angular de spin nuclear	
IHB	Enlace de Hidrógeno intramolecular (Intramolecular Hydrogen Bond)	
i^0	Corriente de intercambio	A
i_d	Corriente debida al flujo difusional; Corriente límite difusional	A
i_l	Corriente límite	A
i_{pa}	Corriente del pico anódico	A
i_{pc}	Corriente del pico catódico	
j	Densidad de corriente	$A cm^{-2}$
$J_i(x,t)$	Flujo de las especies i en la posición x en el tiempo t	$mol cm^{-2} s^{-1}$
k	Constante de rapidez para una reacción homogénea	Depende del orden
K	Constante de equilibrio	Ninguna
k^0	Constante estándar de rapidez heterogénea	$cm s^{-1}$
k_b	Constante de velocidad heterogénea para la reacción de “vuelta” (“backward”)	Depende del orden
k_B	Constante de Boltzmann	$J K^{-1}$
k_f	Constante de velocidad heterogénea para la reacción de “ida” (“forward”)	Depende del orden

Lista de abreviaturas

k_s	Constante de rapidez heterogénea aparente	cm s^{-1}
L	Número cuántico del momento angular total	Ninguna
$L\{f(t)\}$	Transformada de Laplace de $f(t) = f(s)$	Ninguna
$L^{-1}\{f(s)\}$	Transformación inversa de $f(s)$	Ninguna
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)	Ninguna
n	Número estequiométrico de electrones involucrados en una reacción de electrodo; Índice de Refracción	Ninguna
N_A	Número de Avogadro (6.0221367×10^{23})	mol^{-1}
Ox	Forma Oxidada del sistema estándar referida al proceso $Ox + ne \leftrightarrow Red$	
PM3	Método Paramétrico 3	
q	Coordenada generalizada de reacción	
Q	Constante de proporcionalidad entre la constante de acoplamiento hiperfino a y la densidad de espín ρ ; Especie neutra de la Quinona	G
Q^\bullet	Radical anión semiquinona	
Q^{2-}	Especie dianiónica de la quinona	
Red	Forma reducida del sistema estándar referida al proceso $Ox + ne \leftrightarrow Red$	
R	Constante de los Gases (8.31447); Coeficiente de correlación	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$; Ninguna
R^2	Coeficiente de determinación	Ninguna
R_s	Resistencia de la solución	Ohm
R_u	Resistencia no compensada	Ohm
s	Variable del espacio de Laplace, complementaria a t	depende de t
S	Momento angular de espín	
t	Tiempo	s
T	Temperatura absoluta	K
T	Periodo de un ciclo en Voltamperometría de inversión de potencial periódica	s
v	Velocidad de barrido de potencial lineal	V s^{-1}
ZINDO/1	Método de Desprecio Intermedio del Solapamiento Diferencial de Zerner (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap)	
ΔE_p	$ E_{pa} - E_{pc} $ en Voltamperometría Cíclica	V
ΔG	Cambio de la energía libre de Gibbs para una reacción química	$\text{kJ}, \text{kJ mol}^{-1}$
ΔG^0	Cambio de la energía libre de Gibbs estándar para una reacción química	$\text{kJ}, \text{kJ mol}^{-1}$
ΔG^\ddagger	Cambio en la energía libre de Gibbs asociado a la formación de un estado de transición	$\text{kJ}, \text{kJ mol}^{-1}$
α	Coeficiente de transferencia	Ninguna

Lista de abreviaturas

ε	Constante dieléctrica relativa	Ninguna
η_j	Viscosidad del fluido j	$\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$: Poise
λ	Energía de reorganización para la transferencia electrónica; Tiempo de inversión en Voltamperometría Cíclica	eV; s
λ_i	Componente interno de la energía de reorganización	eV
λ_o	Componente externo de la energía de reorganización	eV
m	Pendiente de la recta obtenida por análisis de mínimos cuadrados	Depende de los datos
μ	Momento magnético	J T^{-1}
μ_B	Magnetón de Bohr	J T^{-1}
μ_N	Magnetón nuclear	J T^{-1}
ν	Frecuencia	Hz
ν^0	Frecuencia fija de microondas	Hz
π	Orbital molecular que consta de dos orbitales atómicos $2p_z$	
θ	$\exp[(nF/RT)(E-E^0)]$; Tiempo de pulso directo en experimentos de doble pulso	Ninguna; s
ρ	Densidad de espín o densidad de electrones desapareados	
σ	Sigma de Hammett; Orbital molecular de simetría cilíndrica respecto a un enlace químico	Ninguna
τ	Tiempo de muestreo en Voltamperometría de corriente muestreada	s
TCIBQ	2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona	
TFBQ	2,3,5,6-tetrafluorobenzoquinona	
26ClBQ	2,6-dicloro-1,4-benzoquinona	
25ClBQ	2,5-dicloro-1,4-benzoquinona	
ClBQ	2-cloro-1,4-benzoquinona	
PhBQ	2-fenil-1,4-benzoquinona	
BQ	1,4-benzoquinona	
MeBQ	2-metil-1,4-benzoquinona	
TButBQ	2-terbutil-1,4-benzoquinona	
Q0	2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzoquinona	
25MeBQ	2,5-dimetil-1,4-benzoquinona	
26MeBQ	2,6-dimetil-1,4-benzoquinona	
26MeOBQ	2,6-dimetoxi-1,4-benzoquinona	
25tButBQ	2,5-diterbutil-1,4-benzoquinona	
26tButBQ	2,6-diterbutil-1,4-benzoquinona	
TMeBQ	2,3,5,6-tetrametil-1,4-benzoquinona	
BrNQ	2-bromo-1,4-naftoquinona	
NQ	1,4-naftoquinona	

Lista de abreviaturas

=====

MeNQ	2-metil-1,4-naftoquinona
MeONQ	2-metoxi-1,4-naftoquinona
CIAQ	1-cloro-9,10-antraquinona
NH₂AQ	1-amino-9,10-antraquinona
NHCH₃AQ	1-metilamino-9,10-antraquinona
2CIAQ	2-cloro-9,10-antraquinona
AQ	9,10-antraquinona
2CH₂OHAQ	2-hidroximetil-9,10-antraquinona
2EtAQ	2-etil-9,10-antraquinona
2tButAQ	2-terbutil-9,10-antraquinona
2MeAQ	2-metil-9,10-antraquinona

=====

RESUMEN

El grupo funcional quinona se encuentra comúnmente en la naturaleza como componente de estructuras y sistemas químicos de gran importancia biológica. Dicha actividad biológica reside en la capacidad que presentan las quinonas para formar radicales estables durante sus procesos de reducción química. Dado que la estabilidad de dichos radicales (semiquinonas) está determinada, entre otros factores, por su estructura química, es importante considerar el efecto que tiene el modificar la estructura molecular de las quinonas en la formación de estas especies radicales. En estos términos, el empleo de métodos electroquímicos de análisis provee de una herramienta muy poderosa para analizar el efecto que tiene la modificación molecular sobre la estabilidad y la energética asociadas a la formación de semiquinonas.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de la reactividad del proceso de reducción quinona-semiquinona, empleando métodos electroquímicos, para evaluar la manera en que el ambiente molecular en una quinona determinada afecta la reactividad de la semiquinona. El estudio se encuentra dividido en cuatro capítulos. En el primero se evalúa la posibilidad de establecer una relación cuantitativa entre el efecto de los sustituyentes químicos presentes en la quinona, sobre los valores de Potencial de Media Onda ($E_{1/2}$) asociados al proceso de interés. Para ello se utilizaron dos diferentes modelos, el primero basado en el formalismo de Hammett-Zuman y el segundo empleando una estrategia de cálculo de estructura electrónica fundamentada en la estimación de la Afinidad Electrónica (AE). Las limitaciones presentes en el empleo de estos modelos se relacionaron con la dificultad que tienen en describir de forma adecuada la influencia de la reactividad de la semiquinona correspondiente en los valores de $E_{1/2}$ asociados para 28 quinonas (del tipo 1,4-benzoquinona, 1,4-naftoquinona y 9,10-antraquinona). Por esta razón, surgió la necesidad de evaluar el efecto de los sustituyentes en la cinética de transferencia de carga, con el fin de mejorar los modelos que permiten describir la reactividad de quinonas, lo que se realizó en el segundo capítulo.

En el segundo capítulo fueron evaluados los parámetros cinéticos (k_s : constante aparente de transferencia de carga; α : coeficiente de transferencia), asociados al proceso

Resumen

=====

de transferencia electrónica quinona-semiquinona, a partir de un procedimiento novedoso empleando el método de Transformadas de Laplace, con el cual se realizó la determinación independiente del coeficiente de transferencia de carga (α) para las quinonas estudiadas. Dichos parámetros presentaron diferencias notables en el comportamiento de los compuestos, al comparar los resultados entre diferentes familias de quinonas (1,4-benzoquinona vs 1,4-naftoquinona vs 9,10-antraquinona). De los datos de la constante aparente de transferencia de carga $-k_s-$ se estimaron los valores de energía libre de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger), encontrándose que estos valores están influidos por el efecto de los sustituyentes presentes en cada familia de quinonas bajo estudio. La estimación de los términos de reorganización interna (λ_i) y externa (λ_o) se realizó para evaluar sus contribuciones a los valores de ΔG^\ddagger , sobre la base de la teoría microscópica de transferencia de carga de Marcus y Hush. Mediante estudios de la estructura de densidad de espín de la especie electrogenerada (semiquinona) empleando técnicas espectroelectroquímicas de ESR, fue posible observar que las diferencias de reactividad entre las diferentes quinonas estudiadas están determinadas por las propiedades de localización de la densidad de espín experimental que estos compuestos presentan. Este efecto de localización de densidad de espín está altamente relacionado con la simetría de los radicales aniones formados y también con la energía de reorganización total.

En el tercer capítulo se estudió el efecto que tiene la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares (IHB) como factor de modificación estructural en el diseño de las quinonas. El estudio de un grupo selecto de α y β -hidroxiquinonas (2-hidroxi-1,4-naftoquinona [α ; 2HNQ]; 5-hidroxi-1,4-naftoquinona [β ; 5HNQ] y 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinona [β , β ; DHNQ]), demostró que tanto los procesos de formación y estabilidad de puentes de hidrógeno intramoleculares (IHB), como las reacciones químicas acopladas que ocurran durante los procesos de transferencia de carga, modifican la energía asociada a la reducción electroquímica de las hidroxiquinonas estudiadas, así como la cinética de transferencia de carga. La estabilidad experimental de las semiquinonas electrogeneradas de β -hidroxiquinonas, evaluada por experimentos de espectroelectroquímicos-ESR, sugiere que dichas especies tienen comportamientos químicos dependientes de la simetría en la distribución de la densidad de espín experimental. Asimismo, el análisis electroquímico

Resumen

=====
por voltamperometría cíclica y cronoamperometría de doble pulso de potencial de la α -hidroxiquinona 2HNQ en CH₃CN, revela que al primer proceso de transferencia electrónica ocurren procesos de autoprotónación. Uno de los productos de esta etapa de reducción es la quinona original desprotonada. Este último intermediario es reducido en un proceso monoelectrónico que ocurre a nivel del segundo pico de reducción observado para este compuesto, generando un radical dianión. El radical dianión generado puede ser detectado por experimentos electroquímicos de ESR y su estructura espectral sugiere que el primer grupo en ser reducido corresponde al carbonilo adyacente a la posición hidroxilo desprotonada.

Esta estrategia de análisis permitió establecer una metodología para caracterizar la reactividad de los radicales dianiones formados durante la reducción electroquímica de α -hidroxiquinonas de origen natural (Perezona, Horminona y 7 α -O-metil-Conacytona). Así, en el cuarto capítulo se estudia la relación entre los datos estructurales de ESR con las propiedades de transferencia de carga asociada a la formación de dichos intermediarios. En el caso de la Perezona y la Horminona la estructura y estabilidad de especies radicales dianiones está modulada por la presencia de interacciones débiles π - π y del tipo IHB, respectivamente. Sin embargo, en el caso particular de la 7 α -O-metil-Conacytona, se encontró que la formación del radical dianiónico estable, al segundo proceso de reducción voltamperométrica, está en realidad relacionada con la presencia de dos especies radicales. Este comportamiento es compatible con el que se obtiene al realizar el estudio electroquímico de un derivado metilado en el grupo α -hidroxilo de esta quinona (7 α , 12, 20-O-trimetil-Conacytona). El estudio de este último compuesto reveló que durante el primer proceso de reducción electroquímica, el primer radical anión electrogenerado es reactivo, por lo que la señal voltamperométrica representa a un proceso de transferencia de dos electrones.

Los resultados obtenidos permiten obtener una visión integral del proceso de transferencia de carga quinona-semiquinona en términos de la estructura molecular, y permite proponer algunas pautas relacionadas con el diseño de estructuras quinoides con diferentes propiedades electroquímicas.

Abstract

=====

=====

ABSTRACT

The quinone functional group is commonly found in the nature as a component of structures of chemical systems presenting biological activity. Such activity arises from the capacity that quinones present to generate stable radical species during their electrochemical reduction. Since the stability of such radical species (semiquinones) is determined, among other factors, by their chemical structures, it is important to consider the effect that a given modification in the chemical environment of the quinone, has in the processes of generation of these radical species. For these purposes, the employment of electrochemical methods of analysis provides a powerful alternative to analyze the effect that the molecular modification has during the semiquinone formation.

The present work focuses in the study of the reactivity of the reduction process quinone-semiquinone in acetonitrile, in order to evaluate the way in which the chemical structure modifies the semiquinone reactivity. This study is divided in four chapters. The first chapter deal with the possibility of establish a quantitative relationship between the effect of the substituent effect of groups present in the quinone, with the halfwave potential values ($E_{1/2}$) associated to the process of interest. For this purpose two different models were employed: the first ones employed the Hammett-Zuman formalism, while for the second it was used a strategy of quantum chemical calculations to estimate the Electron Affinity (EA) for the quinone-semiquinone process in gas phase. The limitations presented for both models were related to the innacuracy that they have for describing the influence of the reactivity of the semiquinone in the $E_{1/2}$ values for a series of 28 quinones (of the type 1,4-benzoquinone, 1,4-naphthoquinone y 9,10-anthraquinone). For this reason, it was required to evaluate the magnitude of the substituent effect in the electron transfer kinetics, with the aim of improving the models for describing the quinone reactivity, which was the subject of the second chapter.

In the second chapter, the kinetic parameters (k_s : apparent rate constant for electron transfer and α : transfer coefficient), asociated with the electronic transfer quinone-semiquinone, were evaluated employing a novel procedure involving the use of the Laplace transform method. With this methodology, the transfer coefficient (α) was independently evaluated for the studied quinones. Both kinetic parameters presented

Abstract

notable differences between each quinone family (1,4-benzoquinone vs 1,4-naphthoquinone vs 9,10-anthraquinone). From the data of the apparent rate constant $-k_s$, an estimation of the activation free energy (ΔG^\ddagger) was performed, finding that the corresponding values are influenced by the nature of the substituents present in each quinone family. The estimation of the inner (λ_i) and outer (λ_o) components of the reorganization energy (λ) was performed to evaluate their contributions in the ΔG^\ddagger values, within the framework of the microscopic electron transfer theory of Marcus and Hush. From experimental spin density data of the electrogenerated semiquinone, obtained from spectroelectrochemical – Electron Spin Resonance (ESR) methods; it was possible to observe that the differences in reactivity occurring for the studied quinones, were determined by the spin density localization that occurs in a particular species. This effect of spin density localization is highly related to the symmetry of the electrogenerated semiquinones and has consequences on the transfer coefficient for the corresponding reduction process.

In the third chapter, the presence of Intramolecular Hydrogen Bond (IHB) interactions as structural modification features for quinones was studied. The study of a select group of α and β -hydroxyquinones, showed that, both the process of formation and stability of IHB bonds, and coupled chemical reactions to the electron transfer, modify the energy, as $E_{1/2}$, and the kinetic parameters associated to the electrochemical reduction of the studied hydroxyquinones. The experimental stability of the electrogenerated semiquinones from β -hydroxyquinones, evaluated by spectroelectrochemical-ESR experiments, suggested that reactivity of such species is dependent on the symmetry of distribution of the spin density. Likewise, the electrochemical analysis of a synthetic α -hydroxyquinone 2HNQ (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) by cyclic voltammetry and double step potential chronoamperometry, revealed that selfprotonation processes are coupled to the first electron transfer. One of the products of this reduction step is the deprotonated quinone, which is reduced at the second reduction signal observed for this compound, generating a radical dianion species. The electrogenerated radical dianion was detected employing spectroelectrochemical-ESR experiments and its spectrum suggests that the first carbonyl quinone group that is reduced is the one adjacent to the deprotonated hydroxy functionality.

This strategy of analysis allowed establishing a methodology to characterize the reactivity of the radical dianion species electrogenerated during the electrochemical reduction of natural occurring α -hydroxyquinones (Perezzone, Horminone y 7 α -O-methyl-Conacytone). Therefore, in the fourth chapter the relationship between the structural ESR data with the charge transfer properties associated to the formation of radical dianions is studied. For Perezzone y la Horminone, the structure and stability of the electrogenerated radical dianions is modulated by the presence of π - π and IHB type interactions. However, in the case of 7 α -O-methyl-Conacytone, the formation of the stable radical dianion was found to be associated to the generation of two radical species. This behavior is compatible with the one observed upon the electrochemical study of a methyl derivative at the α -hydroxy functionality of this quinone (7 α , 12, 20- O-trimethyl-Conacytone). The study of this last compound revealed that during the first electron transfer process, the first semiquinona electrogenerated is reactive enough to generate another radical species leading to a two-electron voltammetric peak.

The obtained results allowed a broader vision of the quinone-semiquinone electron transfer process in terms of the molecular structure and also allow proposing some features related to the design of new quinonoid structures with different electrochemical properties.

Abstract

=====

=====

PUBLICACIONES REALIZADAS

Los resultados presentados en este trabajo son originales. Algunos de ellos forman parte de las siguientes publicaciones con arbitraje internacional

- C. Frontana, B. A. Frontana-Uribe, I. González "**Electrochemical Study of 7- α ,12,20-O-Trimethyl-Conacytone in Acetonitrile**" *Electrochimica Acta*, Vol. 48, No. 24 (octubre), pp 3593-3598 (2003).
- C. Frontana, B. A. Frontana-Uribe, I. González "**Electrochemical and ESR Study on the Transformation Processes of α -hydroxy-quinones**" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 573, No. 2 (noviembre) pp. 307-314 (2004).
- C. Frontana, I. González "**The role of intramolecular hydrogen bonding in the electrochemical behaviour of hydroxy-quinones and in the semiquinone stability**" *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 16, No. 3A, (mayo/junio), pp 299-307 (2005).
- C. Frontana, A. Vázquez-Mayagoitia, J. Garza, R. Vargas, I. González. "**Substituent effect on a family of quinones in aprotic solvents: an experimental and theoretical approach**". *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 110, (agosto), pp 9411-9419 (2006)
- C. Frontana, I. González "**A model to study the kinetics of electron transfer by Sampled Current Voltammetry employing simulation and Laplace space analysis**". *Analytical Chemistry*, en revisión.
- C. Frontana, I. González. "**Effects of the molecular structure on the electrochemical properties of naturally occurring α -hydroxyquinones. An electrochemical and ESR study**". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. En prensa. (2007)

Publicaciones realizadas

=====

=====

INTRODUCCIÓN

El grupo funcional quinona se encuentra comúnmente en la naturaleza como componente de estructuras y sistemas químicos de gran importancia biológica. A él se han atribuido diferentes actividades biológicas de importancia, particularmente en el campo de la toxicología. Esto ocurre debido a que el grupo quinona puede sufrir procesos de transferencia electrónica relacionados a la formación de Especies Reactivas de Oxígeno (EROs) en sistemas biológicos (p. Ej. radical anión superóxido, el radical hidroxilo o el peróxido de hidrógeno H_2O_2). Debido a que en estos procesos se genera una especie radical (semiquinona), la actividad biológica de una quinona parece estar determinada por la estabilidad de dicho intermediario. Sin embargo, en el caso de los productos naturales que tienen presente en su estructura un grupo quinona, existe una gran variedad de efectos asociados a la presencia de otros grupos que se encuentren en la estructura. Estos grupos pueden alterar de manera significativa las propiedades fisicoquímicas (termodinámica y cinética de transferencia de carga) del grupo quinona, por lo que es necesario evaluar la magnitud de dichos cambios y comprender de una mejor manera la química asociada al proceso de transferencia de carga involucrado. En estos términos, el empleo de métodos electroquímicos de análisis provee de una herramienta muy poderosa para analizar el efecto que tiene la modificación molecular sobre la estabilidad y la energética asociadas a la formación de semiquinonas. Para ello, es necesario emplear medios apróticos que permitan estudiar estos intermediarios.

Estos métodos han sido particularmente útiles para evaluar la reactividad de productos naturales que tienen presente el grupo quinona. Se han realizado múltiples esfuerzos por dilucidar, tanto las secuencias mecanísticas involucradas durante su reducción, como los efectos de interacciones intra y/o intermoleculares que puedan estar presentes. Como consecuencia, se ha obtenido una gran cantidad de resultados que permiten evaluar de manera cualitativa y cuantitativa estos cambios. Sin embargo, la evaluación de estos procesos a nivel interfacial (característica común de los experimentos electroquímicos), evita la posibilidad de estudiar las características estructurales de las semiquinonas electrogeneradas.

Introducción

=====

Dado el carácter radical que presentan las semiquinonas, la alternativa más viable y completa para obtener información estructural ha sido el empleo de la técnica de Resonancia del Espín Electrónico (ESR: Electron Spin Resonance). Esta información es de gran interés para obtener una visión más exacta y global respecto a la naturaleza de los fenómenos asociados a la formación de semiquinonas, complementando de esta manera los resultados obtenidos por métodos electroquímicos.

En este trabajo, se revisan las propiedades fisicoquímicas asociadas al proceso de transformación quinona-semiquinona en un medio aprótico (acetonitrilo anhidro), mediante el empleo de técnicas electroquímicas no estacionarias (voltamperometría cíclica y cronoamperometría) y la detección y elucidación de las estructuras de las semiquinonas electrogeneradas mediante espectroelectroquímica empleando ESR. El estudio se encuentra dividido en diferentes etapas:

- a) Evaluación de los efectos del sustituyente en la reactividad de quinonas y semiquinonas.
- b) Asociación intramolecular tipo puente de hidrógeno *vs* reacciones de protonación promovidas por grupos ácidos intramoleculares
- c) Empleo de los formalismos descritos para evaluar la reactividad electroquímica de productos naturales quinoides

La estrategia empleada permite obtener una visión integral del proceso de transferencia de carga y proponer algunas rutas involucradas durante dicho fenómeno que podrían mediar en la actividad biológica del grupo quinona en productos naturales.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

La estructura química de las especies radical anión de quinonas, tanto naturales como sintéticas, está directamente relacionada a su reactividad. Estas características pueden deducirse a partir del análisis de los resultados obtenidos por métodos electroquímicos en régimen de difusión no estacionario y técnicas espectroscópicas de resonancia paramagnética electrónica (ESR)

Hipótesis y objetivos del trabajo

=====

=====

OBJETIVO GENERAL DEL ESTUDIO

Desarrollar estrategias de análisis para la caracterización de los procesos moleculares asociados a la transformación de quinonas en acetonitrilo, con el fin de determinar la influencia de la estructura molecular sobre su capacidad de generar radicales aniones estables o reactivos.

OBJETIVOS PARTICULARES

Estudiar los factores que determinan la reactividad del proceso de transformación quinona-semiquinona en acetonitrilo, tanto en la energética como en la cinética de transferencia de carga asociada.

Caracterizar las especies semiquinona electrogeneradas *in-situ* a través del empleo de técnicas espectroelectroquímicas de ESR, con el fin de determinar la forma en que las propiedades químicas de este intermediario afectan al proceso de transferencia de carga.

Emplear los modelos obtenidos para analizar las diferencias de reactividad presentadas por α y β -hidroxiquinonas en acetonitrilo.

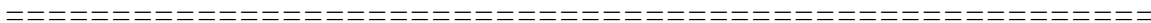
Estudiar los mecanismos de transformación asociados a la reducción electroquímica de α -hidroxiquinonas de origen natural, con énfasis en la caracterización de las especies radicales electrogeneradas durante dichos procesos.

Hipótesis y objetivos del trabajo

=====

**CAPÍTULO 1. ANÁLISIS TERMODINÁMICO
DEL EFECTO DEL SUSTITUYENTE EN LA
REACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA DE
QUINONAS**

Capítulo 1. Análisis termodinámico del efecto del sustituyente en la electroquímica de quinonas



1.1 Efectos Termodinámicos

1.1.1 Reactividad electroquímica de quinonas en disolventes apróticos

El grupo funcional quinona se encuentra comúnmente en la naturaleza como componente de estructuras y sistemas químicos de gran importancia biológica [1]. A él se le han atribuido diferentes actividades biológicas de importancia, particularmente en la toxicología [2]. Esto ocurre debido a que el grupo quinona puede sufrir procesos de transferencia electrónica relacionados a la formación de Especies Reactivas de Oxígeno (ROSs por sus siglas en inglés) en sistemas biológicos [3, 4] (p. ej. radical anión superóxido, el radical hidroxilo o el peróxido de hidrógeno H_2O_2). Debido a que en estos procesos se genera una especie radical reactiva (semiquinona), la actividad biológica de una quinona parece estar determinada por la estabilidad de dicho intermediario. En tales términos, el empleo de métodos electroquímicos de análisis provee de una herramienta muy poderosa para analizar la estabilidad y la energética asociadas a la formación de semiquinonas. Este tipo de estudios resultan de gran interés para el empleo de quinonas como mediadores redox, ya que el valor de potencial característico es indicativo de la energía asociada al proceso con el cual puede acoplarse a nivel metabólico [5]. Para ello, es necesario emplear medios que permitan estudiar los intermediarios semiquinonas, tales como medios apróticos [6, 7, 8, 9, 10].

La respuesta voltamperométrica asociada a la reducción de quinonas (Q) en medios apróticos ocurre de forma típica como dos señales de transferencia de carga asociadas a la reducción de la quinona en dos etapas sucesivas (Figura 1). Estos procesos se han asociado a la formación del radical anión semiquinona ($Q^{\bullet-}$, Figura 1 Pico Ic) y a la reducción posterior de este radical anión en un dianión (Q^{2-} , Figura 1 Pico IIc). Cada uno de estos pasos tiene asociadas reacciones de oxidación de los intermediarios electrogenerados (Figura 1, Picos Ia y IIa) [6-9].

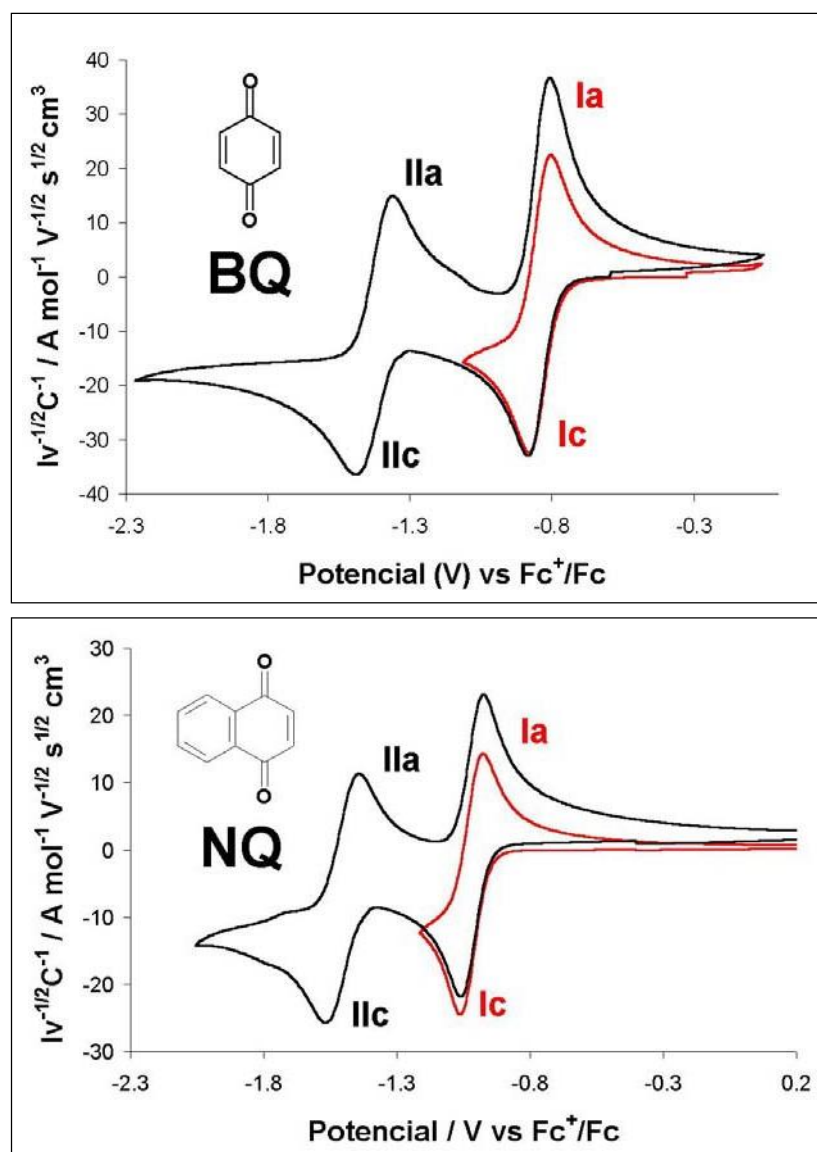


Figura 1. Voltamperogramas típicos de 1,4-benzoquinona (BQ), 1,4-naftoquinona (NQ) y 9,10-antraquinona (AQ) en 0.1 M Et₄NBF₄/CH₃CN en diferentes condiciones de potencial de inversión. E_T: Pt; E_{Aux}: Pt. $\nu = 0.1 V s^{-1}$. Se indican las señales anódicas y catódicas observadas.

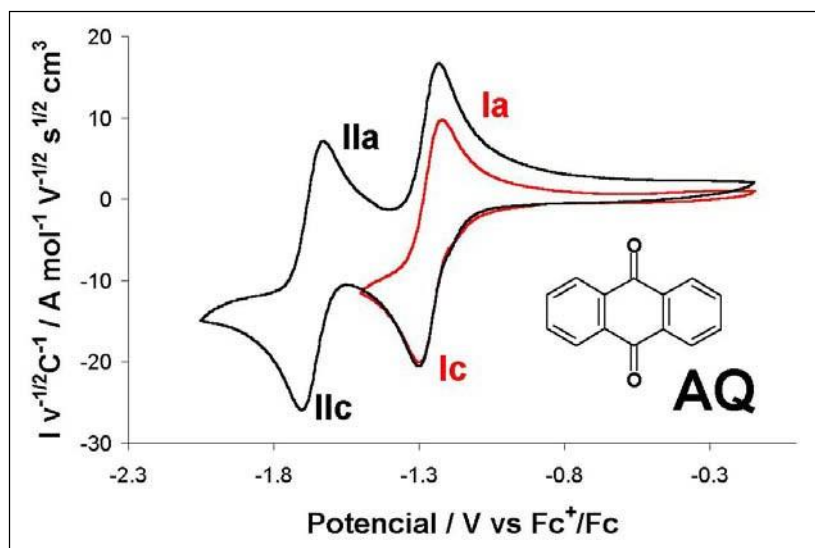
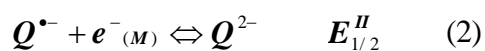


Figura 1. (Cont.)

Ambas reacciones pueden ser descritas mediante las ecuaciones químicas:



Donde los valores de los potenciales de media onda respectivos para cada par de señales ($E_{1/2}^I$ y $E_{1/2}^{II}$), se encuentran descritos mediante la ecuación

$$E_{1/2} \cong \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (3)$$

Los valores de E_{pc} y E_{pa} corresponden respectivamente a los potenciales de pico para las señales catódicas y anódicas correspondientes para cada sistema indicado. Para las quinonas, se ha encontrado que los valores asociados a $E_{1/2}^I$, si bien no se encuentran en general determinados por la naturaleza del disolvente aprótico en que se determinen, si presentan una dependencia respecto a la estructura química particular de cada compuesto, particularmente a la naturaleza de los sustituyentes presentes en la molécula [11]. Estas diferencias se pueden estudiar cualitativa y cuantitativamente. La comparación cuantitativa se ha llevado a cabo evaluando las variaciones en los valores de $E_{1/2}$ para una familia

determinada de quinonas. Sobre esta base, existen diferentes estrategias para evaluar el efecto que tiene un sustituyente determinado, en la energética de transferencia de carga heterogénea. Estas estrategias suponen el empleo, ya sea del modelo de reactividad de Hammett-Zuman o bien de aquellos modelos basados en el cálculo de energías mediante el uso de métodos propios de la mecánica cuántica. En este trabajo, el efecto de los sustituyentes sobre la reactividad electroquímica de quinonas en acetonitrilo será evaluado por ambos modelos de manera comparativa.

1.1.2 El modelo de reactividad de Hammett

El modelo de Hammett-Zuman se encuentra basado en el concepto de relaciones de energía libre. Estas relaciones se basan en la comparación del parámetro empírico sigma (σ) de Hammett [12, 13, 14], con los valores de potencial correspondientes a la reacción de interés, estando estos valores de potencial asociados a los valores de energía libre del proceso. Este valor de σ cambiará dependiendo de la posición relativa del sustituyente respecto al grupo involucrado en la reacción de interés y de la naturaleza de la interacción entre ellos. Generalmente, σ se obtiene de la relación entre los valores de constante de acidez para un compuesto sustituido (K_X) respecto al que tiene como sustituyente un átomo de hidrógeno (K_H):

$$\sigma = \log K_X - \log K_H \quad (4)$$

Por definición, $\sigma_H = 0$. Es importante resaltar que los valores de σ son dependientes de la naturaleza propia de la reacción elegida para su definición. Esto es debido a que existen múltiples factores que pueden afectar el grado de interacción electrónica entre el grupo involucrado en la reacción y el sustituyente. Las reacciones que se han empleado para evaluar valores de σ son: la disociación de los ácidos benzoicos sustituidos para evaluar efectos resonantes [15] o la disociación de ácidos 1-carboxílicos de biciclo[2.2.2]octanos así como la constante de esterificación de los mismos [12, 16], para evaluar efectos de campo. Para el primer grupo de reacciones, se presume que las interacciones entre el sustituyente y el grupo ácido involucrado en la reacción son a través

de estructura resonantes. En el caso de los efectos de campo, se presume que el sustituyente afecta la reactividad química del sistema a través de efectos espaciales. Los valores de σ son referidos simplemente como “*sigmas de Hammett*”. Los efectos dados por un sustituyente se encuentran comúnmente descritos en la literatura de la química orgánica e inorgánica como efectos *electroatractores* ($\sigma > 0$) o *electrodonadores* ($\sigma < 0$), en virtud de que estos parecen incrementar la densidad electrónica en el anillo y favorecer cierto tipo de reacciones; por ejemplo, las diferencias de activación entre las sustituciones electrofílica y nucleofílica aromáticas.

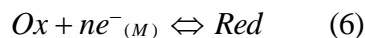
Los efectos inductivos de un sustituyente se encuentran asociados comúnmente a la presencia de grupos químicos particulares (por ejemplo, CH_3 se conoce como un grupo *electrodonador*, mientras que CN se conoce como un grupo *electrotractor* [17]). Sin embargo dichos efectos, en términos del valor del parámetro σ , dependen de la localización relativa del sustituyente respecto al grupo reactivo de la molécula. Así, el grupo CH_3O puede actuar como un *electrodonador* cuando se encuentra como sustituyente en la posición *para* respecto al grupo reactivo ($\sigma_p = -0.27$), aunque puede ser considerado un *electrotractor* cuando se encuentra en posición *meta* ($\sigma_m = 0.12$ [15]). En términos generales, la magnitud del cambio en la energía libre del proceso por el efecto del sustituyente (denotado como $\Delta\Delta G$), en una reacción determinada se encuentra dado por:

$$\Delta\Delta G = \rho\sigma \quad (5)$$

Donde ρ es una constante característica para la reacción evaluada y cuantifica el efecto de un grupo de sustituyentes sobre la reacción misma. El tipo de constante σ empleada dependerá de la naturaleza de la interacción entre el grupo reactivo y el sustituyente. La Ec. 5 se conoce como *ecuación de Hammett*.

1.1.3 El modelo de Hammett-Zuman

Empleando los valores de σ es posible evaluar, en términos generales, el efecto del sustituyente en la energética de una reacción de transferencia de carga [18]. Por ejemplo, en el caso de una reacción general del tipo:



Esta reacción tiene una constante de equilibrio asociada*:

$$K = \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (7)$$

La energía libre en condiciones estándar (ΔG^0) se puede definir como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE^0_{1/2} \quad (8)$$

Esto puede relacionarse con el valor de potencial de media onda estándar ($E^0_{1/2}$) de la reacción estudiada (Ec. 6) considerando que dicho valor está dado por:

$$-E^0_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (9)$$

Así, la relación entre los valores de potencial de media onda para un compuesto X sustituido ($E^0_{1/2}{}_X$) y aquél con un átomo de H como sustituyente ($E^0_{1/2}{}_H$), se expresa como:

$$(E^0_{1/2}{}_X) - (E^0_{1/2}{}_H) = \Delta E^0_{1/2} \quad (10)$$

* Es importante resaltar el hecho de que, por la definición de la ley de Nernst, esta constante de equilibrio se asocia a una reacción de celda global ($Ox + \frac{1}{2} H_2 \leftrightarrow Red + H^+$), y que la forma presentada en la Ec. 7 es sólo una “simplificación conveniente”, considerando las actividades unitarias de las especies H^+ y H_2 para el caso del Electrodo Normal de Hidrógeno.

Donde

$$\Delta E_{1/2}^0 \propto \Delta \ln K \quad (11)$$

El término del lado derecho de la Ec. 11 se define como:

$$\Delta \ln K = \ln \frac{K_X}{K_H} \quad (12)$$

Para evaluar la influencia de un sustituyente en el potencial de media onda característico para un sistema determinado, es necesario evaluar los cambios en energía libre para la interconversión de las formas reducida y oxidada de la reacción analizada (Ec. 13):

$$\Delta E_{1/2}^0 \propto \Delta \Delta G^0 \quad (13)$$

El valor de $\Delta \Delta G^0$ es una medida de los efectos que tiene un sustituyente en términos de las energías potencial y cinética del sistema bajo estudio. Desafortunadamente, en la práctica es imposible deducir de forma independiente estas contribuciones y es necesario recurrir a la experiencia empírica para evaluar cómo un sustituyente determinado afecta este valor.

Existen diferentes efectos que pueden afectar la magnitud del término $\Delta \Delta G^0$. Uno de ellos es el efecto *polar* (**P**), debido al grado de interacción coulombica entre el sustituyente dado y el grupo asociado a la reacción de transferencia de carga. Este efecto puede propagarse por la molécula sobre los enlaces sencillos (polarización de enlaces), o a través del espacio (efectos de campo). La separación resultante de cargas polarizadas será consecuencia de: *a*) La diferencia entre la electronegatividad de los átomos involucrados en el enlace; *b*) la interacción *mesomérica* —es decir, la posibilidad de generar estructuras resonantes- dentro del grupo sustituyente y *c*) de la presencia de cargas en el sustituyente o

en el grupo electroactivo. Existe la posibilidad de encontrar interacciones mesoméricas entre el sustituyente y otra parte de la molécula que no contenga al grupo electroactivo. En estos casos, el cambio resultante de densidad electrónica se propaga al grupo electroactivo mediante un mecanismo de inducción. El efecto resultante se conoce como efecto polar mesomérico.

A estas interacciones debe sumarse la posibilidad de encontrar restricciones dadas por la interacción de nubes electrónicas con grupos vecinos, evaluadas como efectos estéricos (**S**) y a la misma presencia de interacciones resonantes o mesoméricas o resonantes (**M**) entre el sustituyente y el grupo electroactivo. Estos últimos efectos contribuyen de forma importante a la energía potencial molecular y una manera de calcularlos involucra el empleo de tratamientos propios de la mecánica cuántica.

Los efectos mencionados afectan en diferentes grados a la energía cinética y potencial de una molécula. Además de esto, es necesario también considerar el grado en que dichas interacciones ocurren con las moléculas de disolvente (y/o de electrolito soporte) presentes en los experimentos electroquímicos. El grado de traslape entre los componentes polar, estérico y mesomérico cuando ocurren estas interacciones hace prácticamente imposible realizar un análisis en términos termodinámicos de la ecuación 13, por lo que se requiere de una interpretación alternativa. Taft sugirió que esto puede hacerse empleando un formalismo válido para reacciones homogéneas [14]. Esto hace que los incrementos en el valor total de la energía potencial ($\Delta\Delta E^\ddagger$), resultan de cambios en la energía de activación dados por el efecto polar del sustituyente ($\Delta\Delta E^\ddagger$, o simplemente energía de activación *polar*), sumados al cambio en la energía mesomérica ($\Delta\Delta E^\ddagger$) y a los cambios en la energía de tensión molecular ($\Delta\Delta E_R^\ddagger$). Estos valores de energía corresponden a los cambios en energía correspondientes en el estado de transición desde el estado inicial. Por lo tanto:

$$\Delta\Delta E^\ddagger = \Delta\Delta E^\ddagger_p + \Delta\Delta E^\ddagger_\sigma + \Delta\Delta E^\ddagger_M + \Delta\Delta E^\ddagger_R \quad (14)$$

Dado que el cambio en la energía libre de activación está dado por:

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta\Delta E_p^\ddagger - RT \ln(\Pi Q^\ddagger) \quad (15)$$

se encuentra que:

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \underset{\sigma}{\Delta\Delta E^\ddagger} + \underset{M}{\Delta\Delta E^\ddagger} + \underset{R}{\Delta\Delta E^\ddagger} - RT \ln(\Pi Q^\ddagger) \quad (16)$$

Siendo ΠQ^\ddagger el producto de las funciones de partición correspondientes al cambio en los incrementos de energía cinética asociados al proceso de activación. Empleando la definición del cambio estérico total:

$$\Delta\Delta E^\ddagger = \underset{S}{\Delta\Delta E^\ddagger} - RT \ln(\Pi Q^\ddagger) \quad (17)$$

Se obtiene:

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \underset{\sigma}{\Delta\Delta E^\ddagger} + \underset{M}{\Delta\Delta E^\ddagger} + \underset{S}{\Delta\Delta E^\ddagger} \quad (18)$$

En el estado estándar, y en conjunto con la ecuación 13, esta ecuación puede visualizarse en forma simplificada como:

$$\Delta\Delta G^0 = \Delta E_{1/2}^0 = P + M_\pi + S \quad (19)$$

Cada término representa el grado de desplazamiento en los valores de $E_{1/2}$ provocados por los incrementos en la energía polar de activación (P), aquéllos dados por los efectos de energía resonante o mesoméricos (M_π) y los debidos a incrementos en energía estérica (S).

Ahora bien, no es posible distinguir de esta ecuación el aporte de las contribuciones particulares (P, M_{π} o S) en el efecto de un sustituyente determinado. Por ello, sería necesario realizar selecciones arbitrarias de compuestos con el fin de evaluar cada término por separado, por ejemplo, compuestos en donde los efectos estéricos y mesoméricos sean despreciables respecto a los efectos polares. Esto resulta inviable desde el punto de vista experimental. Sin embargo, sobre la base de estas consideraciones, se crea un conjunto de ecuaciones posibles donde se asociará el valor de $E_{1/2}$ con cada uno o un conjunto de estos términos. Este conjunto de ecuaciones (Ec. 19) se conoce como “*ecuaciones de Hammett-Zuman*” y han probado ser de gran utilidad para evaluar los efectos de los sustituyentes para diferentes familias de compuestos. Suponiendo que es posible considerar por separado alguno de los efectos antes referido en los valores de σ de Hammett correspondiente, la forma general de la ecuación que relacionar dichos cambios con la magnitud de las variaciones en $E_{1/2}$ tendrá la forma

$$\Delta E_{1/2} = \rho\sigma \quad (20)$$

El valor de ρ dependerá de forma importante de la naturaleza de la reacción electroquímica involucrada. Además, durante los procesos de transferencia de carga la distribución de densidad electrónica en las especies participantes, sufre cambios importantes al formarse el producto. Esto podría afectar las predicciones basadas en considerar solo los efectos en el reactivo, lo que no se espera ocurra para todos los casos experimentales. A pesar de ello, el modelo de Hammett-Zuman ha sido aplicado para una gran cantidad de sistemas reactivos [18, 19, 20] y ha permitido predecir los valores de $E_{1/2}$ asociados a compuestos no sintetizados aún, siempre y cuando dichos compuestos sigan el mismo mecanismo de reacción que los compuestos utilizados para obtener la correlación. Garantizar la misma secuencia general de reacción no es una tarea trivial. Zuman propone tomar en cuenta los siguientes puntos [18]:

1. El número de electrones transferidos en la reacción global debe ser el mismo. Una medida aproximada de esto puede obtenerse mediante la comparación entre los valores de corriente límite polarográfica (i_l) asociada a estos procesos (siempre y

cuando los valores de los coeficientes de difusión para los diferentes compuestos sean esencialmente iguales).

2. Es necesario evaluar cualquier comportamiento dependiente de procesos químicos asociados a la transferencia de carga, como la presencia de reacciones ácido-base, dado que estos procesos pueden influir en la rapidez del proceso global. Es deseable que estas reacciones no limiten el transporte de masa. Esto se evalúa mediante la verificación de la independencia de los valores de $E_{1/2}$ respecto a la concentración de la especie asociada a la reacción acoplada, por ejemplo $E_{1/2}$ vs pH e i_{lim} vs pH deben ser iguales para todas las sustancias involucradas y su pendiente debe ser cero.
3. Como consecuencia de la condición anterior, se establece que todas las magnitudes de corriente asociadas a los procesos de transferencia de carga observados deben estar limitadas por la difusión.
4. Los parámetros cinéticos asociados a la transferencia heterogénea de carga, tales como el coeficiente de transferencia de carga $-\alpha$ - y la constante de rapidez $-k_0$ -, deben ser prácticamente iguales para todos los compuestos analizados.
5. Los efectos químicos asociados a la presencia del disolvente, electrolito soporte o fenómenos adsorptivos que puedan ocurrir entre la sustancia analizada y el electrodo deben ser los mismos para toda la familia.

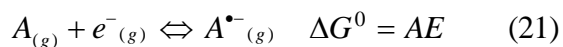
1.1.4 Empleo de cálculos de estructura electrónica en el estudio de las propiedades termodinámicas

A pesar del éxito que han tenido las relaciones funcionales de Hammett-Zuman, el hecho de ser relaciones empíricas impide distinguir los diferentes efectos del sustituyente (polares, mesoméricos o estéricos), en las propiedades moleculares y su correspondiente efecto en los valores de $E_{1/2}$, considerando la dificultad de separar por completo cada uno de estos efectos para un conjunto de moléculas determinadas. A este hecho hay que incluir que la capacidad predictiva de dichas relaciones es de utilidad práctica sólo cuando se obtiene a partir de un número de datos experimentales suficiente para hacer valer la relación de la Ec. 20.

A partir de las discusiones previamente presentadas, es necesario encontrar un método de evaluación del efecto del sustituyente sobre los valores de $E_{1/2}$ que sea independiente de los sistemas empleados pero que permita obtener al mismo tiempo valores asociados a propiedades moleculares. Los métodos basados en cálculos de estructura electrónica han sido de gran utilidad a este respecto y se han empleado para evaluar las propiedades químicas de sistemas quinoides [21, 22, 23, 24, 25]. Los métodos más empleados para evaluar propiedades moleculares son aquellos basados en cálculos semiempíricos [21, 26], métodos basados en cálculos *ab-initio* [27] y métodos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad [23, 24]. Se han empleado varias estrategias para utilizar los datos calculados de propiedades electrónicas para estimar valores de potencial de reducción. Algunos intentos involucran el empleo del formalismo de reacciones isodésmicas [22, 23], mientras que otros correlacionan los datos experimentales de $E_{1/2}$ con los valores de la energía asociada al orbital molecular más bajo desocupado o LUMO [21, 26] (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), sobre la base del teorema de Koopmans.

Existen sin embargo varias consideraciones que afectan el resultado final de las correlaciones propuestas mediante el empleo de los formalismos arriba mencionados. Por ejemplo, es común encontrar que, al comparar compuestos quinoides que no comparten una estructura química similar, los datos energéticos obtenidos mediante el empleo de reacciones isodésmicas se relacionan pobremente con los valores respectivos de $E_{1/2}$ [23, 24]. Esto es una consecuencia de que la ruptura y formación de enlaces no ocurre de la misma manera para compuestos que presentan diferencias estructurales significativas como las que ocurren entre la 1,4-benzoquinona y la 1,4-naftoquinona. Sin embargo, estos hechos no son comentados en los trabajos correspondientes.

El caso de las relaciones obtenidas entre los valores de $E_{1/2}$ y las energías LUMO ha tenido más éxito. Esto se ha asociado comúnmente a que esta energía orbital está relacionada con la Afinidad Electrónica (AE: Energía asociada a la toma de un electrón por una especie en fase gas), mediante una extensión del teorema de Koopmans [28].



Desgraciadamente, el empleo de esta energía orbital omite el hecho de que pueden existir fenómenos de reorganización orbital durante el proceso de adición de un electrón; por ello, el conjunto de orbitales moleculares que representa a la molécula neutra no es el mismo conjunto que represente a la especie reducida o al estado de transición correspondiente. Como una alternativa a estos procedimientos, es posible evaluar directamente el valor de la AE (Ec. 21), mediante el cálculo de la energía total de las especies involucradas en la reacción de transferencia de carga (Ec. 1). Como se mencionó anteriormente, durante el proceso de transferencia electrónica pueden ocurrir cambios significativos en las energías orbitales entre el radical anión y la quinona de partida, por lo que normalmente los cálculos de AE se hacen empleando dos formalismos: a) Cuando no ocurren reordenamientos orbitales de importancia (AE vertical) y b) considerando el reordenamiento orbital (AE adiabática) [29]. La comparación entre los valores obtenidos y datos experimentales permite concluir sobre la exactitud de cada conjunto de datos obtenidos [29, 30]. En algunos casos, es necesario considerar los estados excitados de la especie participante, particularmente para el radical anión; sin embargo, para los compuestos aquí considerados no fue necesario evaluar estos estados (Ver discusión siguiente).

1.1.5 Análisis termodinámico de los efectos del sustituyente en términos de las relaciones de Hammett-Zuman para quinonas sustituidas

1.1.5.1 Consideraciones experimentales

Para evaluar experimentalmente el efecto que tiene la presencia de diferentes sustituyentes sobre los valores de $E_{1/2}$, se realizó un estudio electroquímico por voltamperometría cíclica de 29 compuestos quinoideos, divididos para su clasificación en benzoquinonas (BQ), naftoquinonas (NQ) y antraquinonas (AQ, Figura 2).

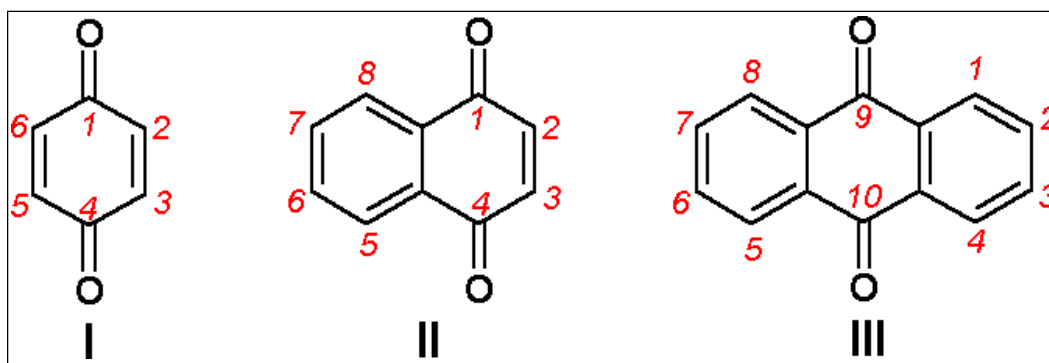


Figura 2. Estructuras generales de los compuestos quinoides estudiados. I: 1,4-benzoquinonas; II: 1,4-naftoquinonas; III: 9,10-antraquinonas. Se indica la numeración correspondiente.

Una manera de evaluar los valores de $E_{1/2}$ consiste en emplear los datos voltamperométricos para un compuesto determinado (por ejemplo, a partir de la Figura 1), y emplear la Ec. 3. Esta alternativa puede resultar de utilidad en los casos en que se definan ambas señales (tanto la catódica como la anódica), para una reacción particular de transferencia de carga. Sin embargo, un inconveniente experimental de la voltamperometría cíclica es el hecho (inevitable por la definición del método), de que el valor del potencial aplicado en el electrodo cambia constantemente durante el curso de un experimento. Esto hace que las condiciones interfaciales cambien constantemente, particularmente aquellas asociadas a los procesos de formación de la doble capa eléctrica, por lo que es necesario hacer correcciones experimentales posteriores (p. Ej. barridos del dominio de electroactividad en la misma región del experimento, compensación electrónica de la caída óhmica) que limitan la precisión de los valores de E_{pc} y E_{pa} experimentales. Una alternativa experimental para minimizar estos efectos consiste en el empleo de programas periódicos de pulso empleando la técnica de voltamperometría de corriente muestreada [31].

La técnica de corriente muestreada, propuesta por Allen J. Bard [31], permite construir curvas $i-E$ mediante el empleo de experimentos cronoamperométricos realizados en cada una de las regiones de potencial de interés. De los registros resultantes se obtienen una serie de transitorios de corriente (para cada valor de potencial aplicado), de los cuales puede construirse una curva $i-E$ experimental mediante la determinación de i a un valor de tiempo determinado (llamado tiempo de muestreo: τ), y posteriormente graficando el

resultado de la corriente a este tiempo $i(t)$ para cada valor de potencial aplicado. El programa de perturbación de potencial empleado y el ejemplo de la construcción de una curva $i-E$ se muestra en la Figura 3.

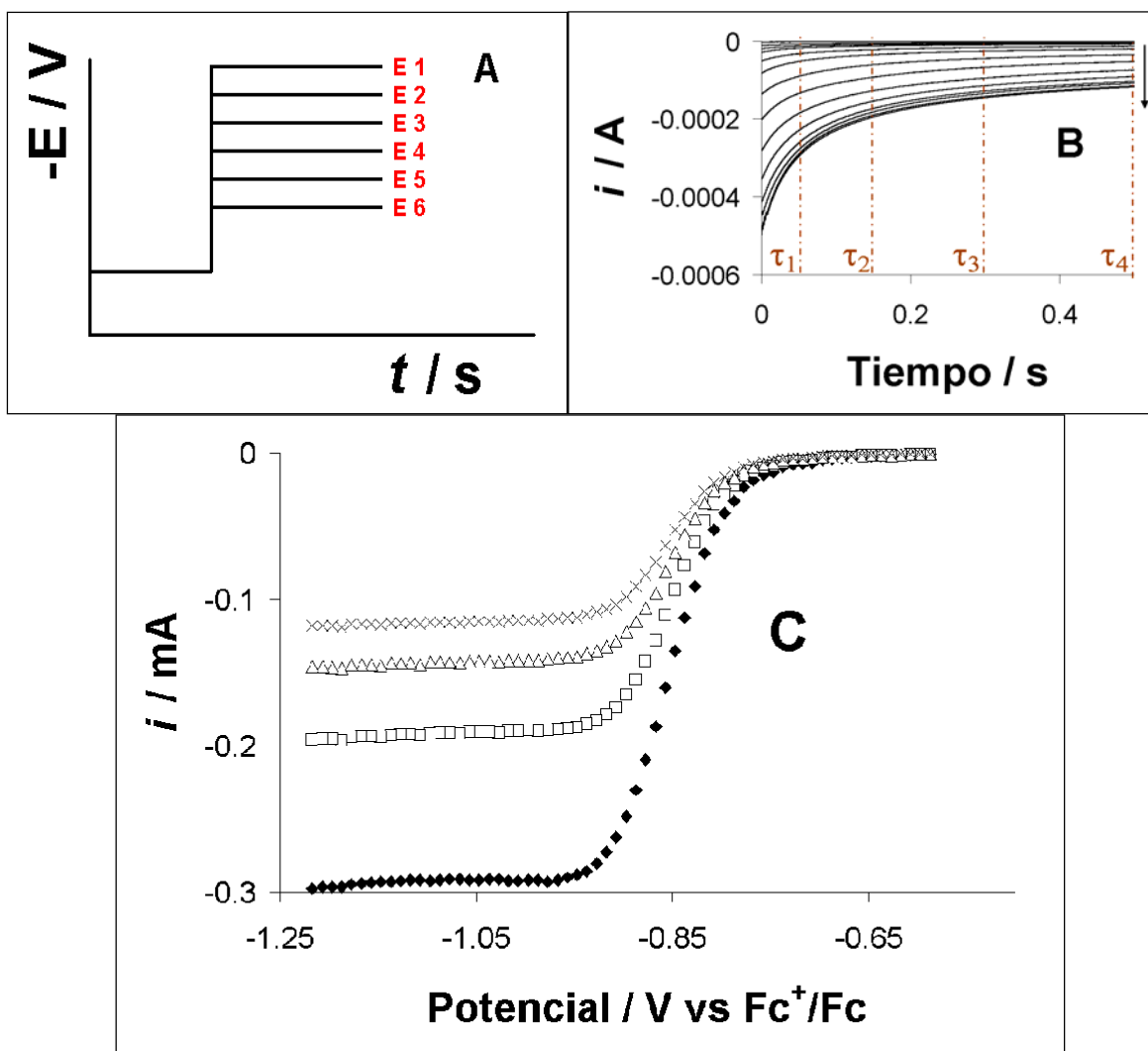


Figura 3. Voltamperometría de corriente muestreada (A) Programa de perturbación (B) Transitorios cronoamperométricos experimentales para diferentes condiciones de potencial aplicado a una solución 10 mM de 1,4-benzoquinona en 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. La flecha indica la dirección de incremento de potencial aplicado hacia valores más negativos. (C) Curvas $i-E$ experimentales a diferentes tiempos de muestreo. τ_1 (\blacklozenge): 0.05 s; τ_2 (\square): 0.15 s; τ_3 (\triangle): 0.3 s; τ_4 (\times): 0.5 s. E_T : Pt (0.026 cm^2)

Las curvas $i-E$ así obtenidas son semejantes (Figura 3) a aquéllas que se obtienen mediante registros voltamperométricos en estado estacionario [31]. Esto indica que es

posible, en primera instancia, obtener valores de $E_{1/2}$ mediante el análisis de la curva empleando la siguiente ecuación:

$$E = E_{1/2} + \frac{0.06 V}{n} \log \left(\frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \right) \quad (22)$$

Estos análisis se realizaron para las curvas obtenidas a diferentes tiempos de muestreo (Figura 4).

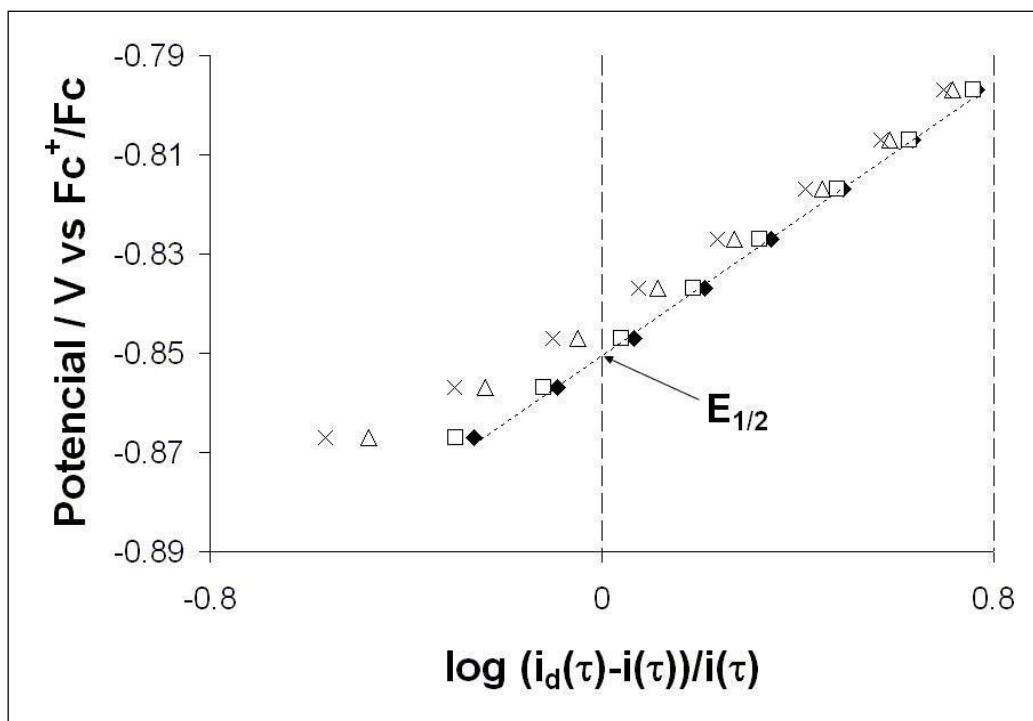


Figura 4. Variaciones experimentales del análisis $E = f(\log i_d(\tau) - i(\tau))/i(\tau)$ para las curvas i - E presentadas en la Figura 3, obtenidas para una solución 10 mM de 1,4-benzoquinona en 0.1 M Et_4NBF_4/CH_3CN . Los datos se obtuvieron de registros en los siguientes tiempos de muestreo: τ_1 (\blacklozenge): 0.05 s; τ_2 (\square): 0.15 s; τ_3 (Δ): 0.3 s; τ_4 (X): 0.5 s. E_T : Pt (0.026 cm²). Se indica en la figura la recta obtenida por análisis de mínimos cuadrados de los datos obtenidos a 0.05 s, y el valor correspondiente para $E_{1/2}$ asociado a la ordenada al origen de dicha recta.

Así, para los registros obtenidos en cada tiempo de muestreo estudiado es posible determinar un valor de $E_{1/2}$ asociado. Esta metodología tiene la posibilidad de disminuir los

efectos de corriente capacitiva mediante el empleo de pulsos cronoamperométricos periódicos [32]. De esta forma, los errores en los datos experimentales de corriente asociados a los fenómenos de doble capa disminuyen y se obtiene como resultado, una eficiencia más alta en la determinación de valores de $E_{1/2}$. La metodología así empleada resulta particularmente útil en escalas de tiempo cortas (del orden de milisegundos), donde los registros voltamperométricos presentan deficiencias empleando electrodos en la escala convencional (cm^2).

Es necesario resaltar que, para sistemas donde solo se presentan reacciones de transferencia de carga, en las escalas de tiempo cortas es posible que el valor de $E_{1/2}$ obtenido dependa del tiempo de muestreo empleado (Figura 5). Esto ocurre debido a que la constante de transferencia de carga asociada tiene un valor determinado y sus efectos son notorios en determinadas escalas de tiempo (dependientes de las propiedades químicas de los sistemas estudiados).

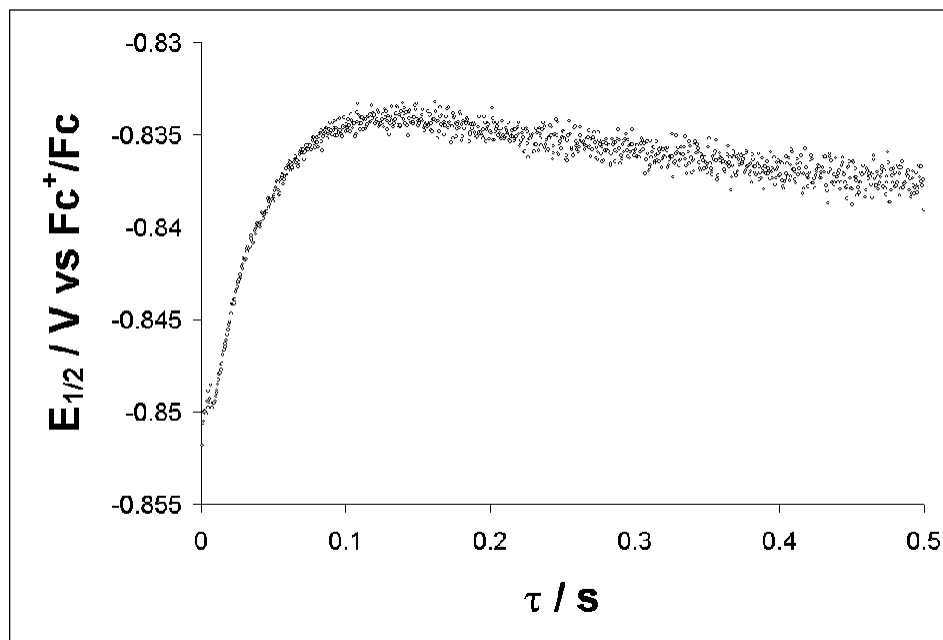


Figura 5. Variaciones experimentales del valor de $E_{1/2}$ en función del tiempo de muestreo (τ) evaluadas para voltamperogramas de corriente muestreada de 10 mM 1,4- benzoquinona.

La consideración de este efecto es importante, ya que para obtener valores de $E_{1/2}$, comparables experimentalmente, se requiere que dichos valores sean independientes de los parámetros cinéticos de transferencia de carga asociados a cada sistema en particular, siguiendo las consideraciones presentadas en 1.1.2. Así, el análisis de curvas como la presentada en la Figura 5 sugiere que esto es posible cuando los valores obtenidos de $E_{1/2}$ se comporten de forma independiente con el tiempo de muestreo.

Los registros experimentales $E_{1/2}$ vs τ para los diferentes compuestos estudiados sugirieron que las variaciones de $E_{1/2}$ se volvían menos importantes para valores de $\tau > 0.2$ s. Así, y con fines comparativos, se seleccionó para todos los compuestos el valor de $\tau = 0.25$ s para registrar los valores de $E_{1/2}$, presentados en la Tabla 1.

1.1.5.2 Relaciones $\Delta E_{1/2}$ vs σ_p Hammett para quinonas sustituidas

Los datos de $E_{1/2}$ así obtenidos se reparametrizaron (Tabla 1) empleando la Ec. 10, para obtener valores asociados a $\Delta E_{1/2}$. Para ello se compararon por separado los datos para las 1,4-benzoquinonas, 1,4-naftoquinonas y 9,10-antraquinonas sustituidas. Se correlacionaron los datos de $\Delta E_{1/2}$ evaluados con los datos de las constantes de Hammett σ_p (valor para un sustituyente en la posición *para*, Tabla 1) para cada conjunto de sustituyentes presentes en la quinona de interés, con objeto de obtener relaciones lineales de energía libre de Hammett-Zuman. En el caso de los compuestos polisustituidos se empleó la suma algebraica de las constantes respectivas σ_p para los sustituyentes presentes en la quinona, como lo sugiere Peover [33]. Las relaciones correspondientes se presentan en la Figura 6.

Tabla 1. Valores de $E_{1/2}$ experimentalmente obtenidos y datos de σ_p de Hammett para quinonas sustituidas

	$E_{1/2}$ / V vs Fc^+/Fc	σ_p [15]
1,4-benzoquinonas sustituidas		
TCIBQ (2,3,5,6-Cl-1,4-BQ)	-0.340	0.92
TFBQ (2,3,5,6-F-1,4-BQ)	-0.358	0.24
26CIBQ	-0.516	0.46
25CIBQ	-0.535	0.46
PhBQ	-0.842	-0.01
BQ	-0.851	0
MeBQ	-0.928	-0.17
TButBQ	-0.958	-0.2
Q0 (2,3-diCH ₃ O-5-CH ₃ -1,4-BQ)	-0.99	-0.71
25MeBQ	-1.002	-0.34
26MeBQ	-1.01	-0.34
26MeOBQ	-1.05	-0.71
25tButBQ	-1.059	-0.4
26tButBQ	-1.074	-0.4
TMeBQ (2,3,5,6-CH ₃ -1,4-BQ)	-1.175	-0.68
1,4-naftoquinonas-2-sustituidas		
BrNQ	-0.92	0.23
NQ	-1.029	0
MeNQ	-1.113	-0.17
MeONQ	-1.163	-0.27
9,10-antraquinonas-1-sustituidas		
CIAQ	-1.209	0.37
NH ₂ AQ	-1.366	-0.16
NHCH ₃ AQ	-1.3349	-0.21
9,10-antraquinonas-2-sustituidas *		
2CIAQ	-1.184	0.23
AQ	-1.259	0
2CH ₂ OHAQ	-1.283	0
2EtAQ	-1.298	-0.15
2tButAQ	-1.3	-0.2
2MeAQ	-1.316	-0.17

* Los valores de σ para estos compuestos corresponden a los valores de σ_m [15].

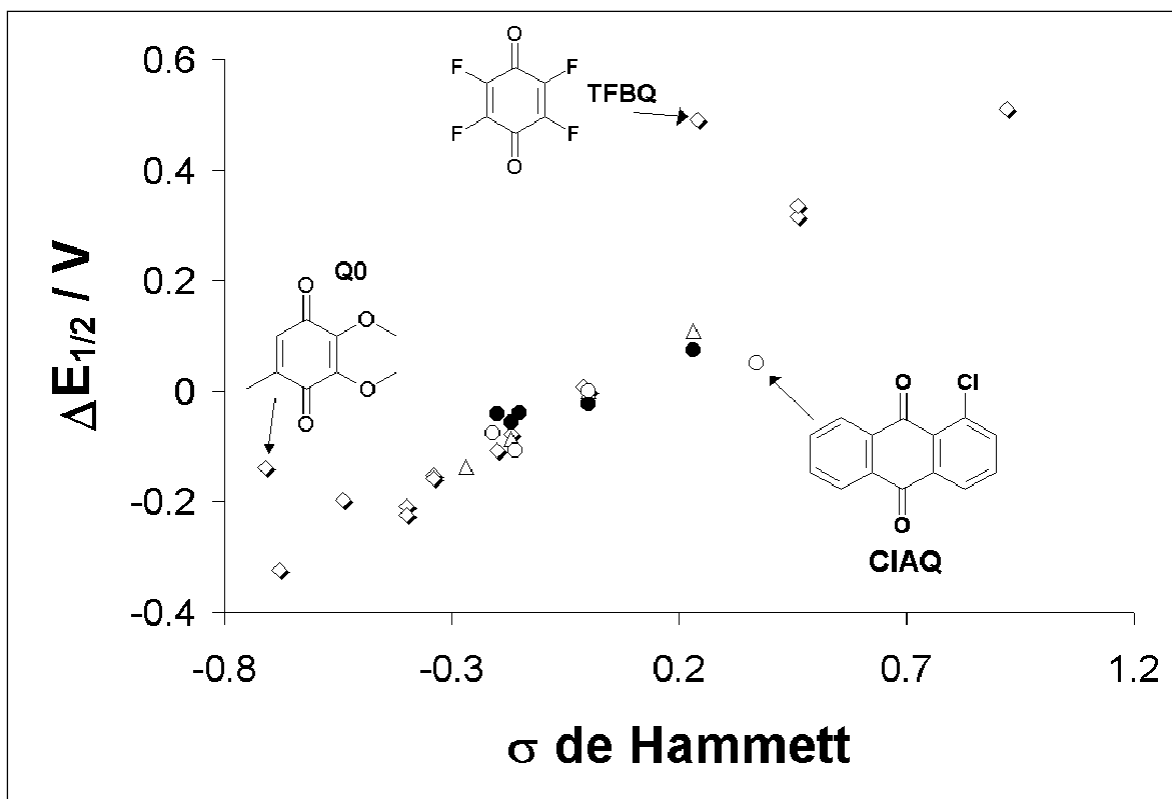


Figura 6. Relaciones $\Delta E_{1/2} = f(\sigma_p)$ para diferentes compuestos quinoides: \diamond : 1,4-benzoquinonas; Δ : 1,4-naftoquinonas-2-sustituidas; \circ : 9,10-antraquinonas-1-sustituidas; \bullet : 9,10-antraquinonas-2-sustituidas. En el caso de las 9,10-antraquinonas sustituidas se emplearon los valores correspondientes a σ_m . Se indican los puntos correspondientes a las quinonas 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzoquinona (Q0); Tetrafluoro-1,4-benzoquinona (TFBQ) y 1-cloro-9,10-antraquinona (CIAQ)

La relación presentada en la Figura 6 sugiere un comportamiento lineal para la mayor parte de los compuestos. Sin embargo, sobre la base del modelo de Hammett-Zuman no es posible analizar el comportamiento de todos los compuestos sobre la misma base, debido a que existen diferencias estructurales significativas para cada familia de compuestos. Esto hace que cada familia requiera un punto de referencia diferente, asociado al dato E_H requerido en la Ec. 10, asociado a la molécula sin sustituir correspondiente (1,4- benzoquinona, 1,4-naftoquinona y 9,10-antraquinona, respectivamente). Por ello, se debe realizar el análisis para cada familia de compuestos (Figura 2) por separado. El análisis de las relaciones funcionales $\Delta E_{1/2} = f(\sigma_x)$ para cada familia de compuestos se presenta a continuación. En el caso de las benzoquinonas sustituidas se obtiene una alta linealidad de la relación entre $\Delta E_{1/2} = f(\sigma_p)$ (Figura 7), al no tomar en cuenta los compuestos TFBQ (Tetrafluoro-1,4-benzoquinona) y Q0 (2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzoquinona). Los valores obtenidos por la correlación lineal de los datos presentados generan una curva de regresión de pendiente 0.55 ± 0.05 V, con una ordenada al origen de 0.03 ± 0.02 V ($r^2 = 0.9828$). El valor de la pendiente es similar a un dato previamente informado en la literatura para este tipo de compuestos al evaluar valores de $E_{1/2}$ en medios apróticos [18]. La ordenada al origen se encuentra cercana al error de determinación experimental (± 10 mV), por lo que este dato puede considerarse prácticamente cero. Sin embargo, el hecho de no considerar a dos compuestos para realizar el análisis limita el empleo generalizado del método para cualquier compuesto analizado.

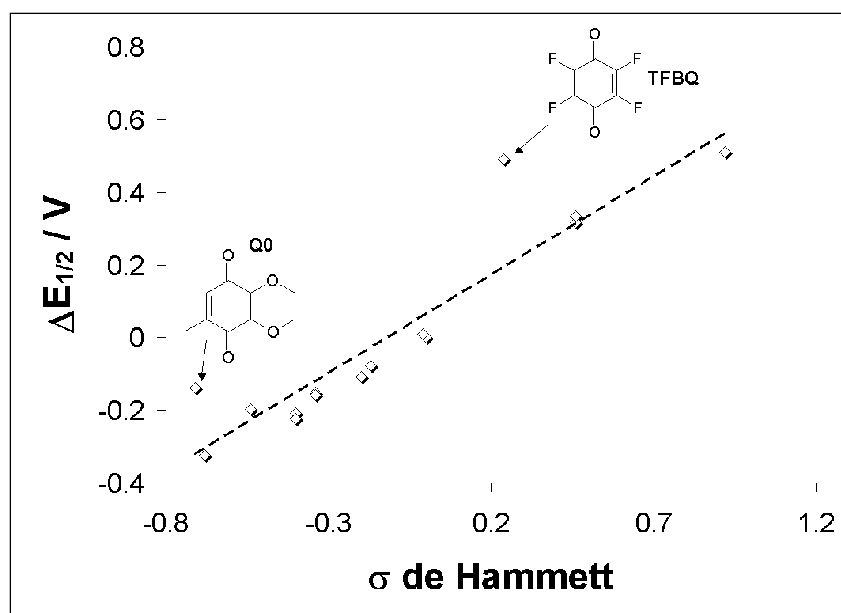


Figura 7. Relación $\Delta E_{1/2} = f(\sigma_P)$ 1,4-benzoquinonas sustituidas. El trazo continuo corresponde a la recta de regresión lineal obtenida: $m = 0.55 \pm 0.05$ V; $b = 0.03 \pm 0.02$ V ($r^2 = 0.9828$). Se indican los puntos experimentales correspondientes a las quinonas Tetrafluoro-1,4-benzoquinona (TFBQ) y 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzoquinona (Q0).

Una posible explicación a estos datos “anómalos” la presentó con anterioridad Peover [33], quien sugiere que la alta electronegatividad los átomos de flúor sobre la estructura π conjugada de la quinona TFBQ es de importancia en la estabilización de la estructura conjugada del producto de la reducción. En el caso del compuesto Q0 no es posible proporcionar una explicación sobre la base del modelo empleado para entender esta desviación, ya que este efecto no parece ejercer una influencia importante al evaluar las sustituciones por separado, como se muestra al evaluar los cambios en $E_{1/2}$ para los compuestos mono o disustituidos respectivos. Resulta interesante además que este compuesto es el único trisustituido incluido en la comparación, por lo que los efectos de asimetría podrían estar involucrados en el comportamiento observado.

Estas diferencias ponen de manifiesto una limitación inherente al método de Hammett-Zuman: Las relaciones son válidas considerando exclusivamente a los compuestos de partida, pero no sugieren algún método para verificar cómo los efectos de sustituyente se extienden al producto de la reacción de transferencia de carga. A pesar de

que no es posible generalizar los resultados de todos los posibles compuestos, en una familia determinada, la presencia de casos como los arriba presentados, sugiere variaciones debidas al hecho de que el efecto del sustituyente no es necesariamente el mismo que se presenta entre las especies participantes (quinona/semiquinona). La consideración de estos efectos podría resultar en una correlación con una mejor posibilidad predictiva.

En el caso de las 1,4-naftoquinonas sustituidas, la pendiente respectiva de las relaciones $\Delta E_{1/2}$ (Figura 8) fue menor que para las 1,4-benzoquinonas ($m = 0.49 \pm 0.03$ V), obteniéndose igualmente un valor de ordenada al origen no significativo respecto al error de determinación experimental ($b = -0.003 \pm 0.006$). El número de compuestos empleados para obtener dichos datos es mucho menor que el empleado para el análisis en las 1,4-benzoquinonas, lo que podría estar asociado a estas diferencias. Sin embargo, esta comparación de pendientes es de interés ya que, al estar los valores de pendiente asociados a las propiedades de la reacción electroquímica de interés (Ver Secc. 1.1.3), se deduce que el mecanismo de reducción en las 1,4-naftoquinonas estudiadas no es el mismo que ocurre para las 1,4-benzoquinonas. Este resultado contradice las observaciones voltamperométricas, donde se observa el mismo mecanismo para ambas familias de compuestos (Figura 1). Esta diferencia sugiere que la estructura y estabilidad del radical anión generado están involucradas en la energética del proceso; este efecto no es una consideración del modelo de Hammett-Zuman y requiere una evaluación independiente (Ver más adelante).

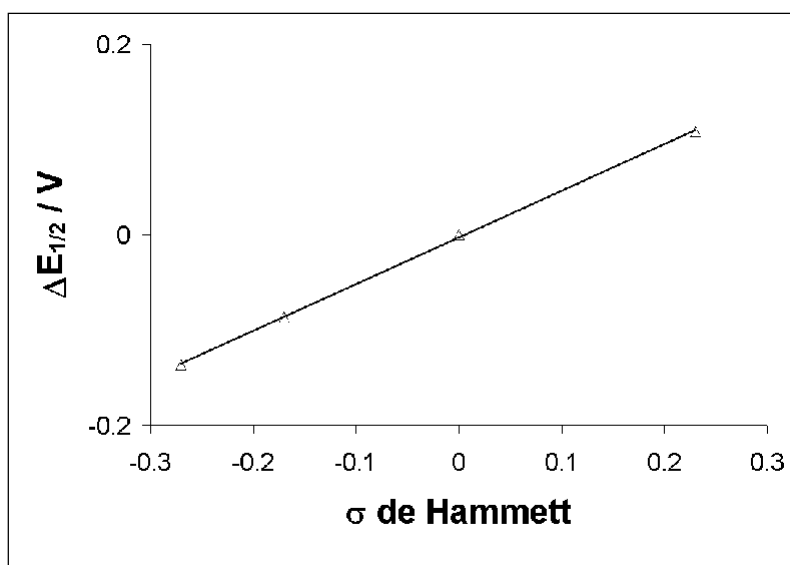


Figura 8. Relación $\Delta E_{1/2} = f(\sigma_p)$ 1,4-naftoquinonas sustituidas. El trazo continuo corresponde a la recta de regresión lineal obtenida: $m = 0.49 \pm 0.03$ V; $b = 0.003 \pm 0.006$ V ($r^2 = 0.9996$).

En el caso de la familia de las 9,10-antraquinonas, se requirió dividir a los compuestos en aquellos con un sustituyente presente en la posición 1 y otros con el sustituyente presente en la posición 2. Los resultados de las regresiones obtenidos generaron valores de pendientes y ordenadas al origen de $m = 0.24 \pm 0.32$ V, $b = -0.03 \pm 0.07$ V para las antraquinonas-1-sustituidas ($r^2 = 0.8419$) y $m = 0.28 \pm 0.12$ V y $b = -0.0009 \pm 0.018$ V en el caso de las antraquinonas-2-sustituidas ($r^2 = 0.9145$, Figura 9).

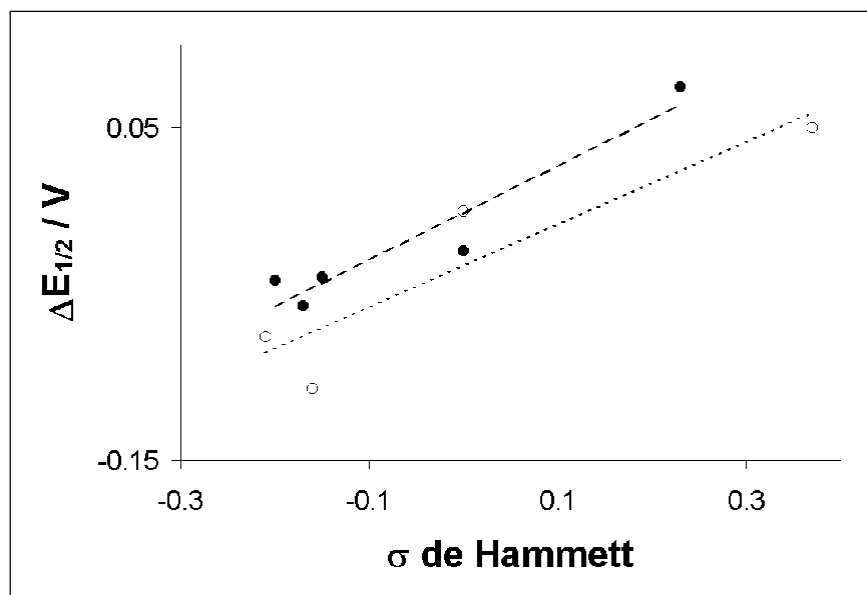


Figura 9. Relaciones $\Delta E_{1/2} = f(\sigma_p)$ para \circ : 9,10-antraquinonas-1-sustituidas; \bullet : 9,10-antraquinonas-2-sustituidas. Se presentan las líneas obtenidas mediante análisis por regresión de los datos obtenidos. En el caso de las 9,10-antraquinonas sustituidas se emplearon los valores correspondientes a σ_m .

Es interesante resaltar el hecho de que los valores de pendiente obtenidos para las antraquinonas 1-sustituidas son semejantes a la incertidumbre asociada. Esto sugiere que probablemente los datos experimentales no sigan una relación estrictamente lineal con los valores de σ empleados (σ_m [15]), limitando la eficiencia en los valores predichos para el $\Delta E_{1/2}$ de estos compuestos. Esto indica que el modelo de Hammett-Zuman aplicado para estos compuestos no resulta de utilidad para describir los cambios en los valores de $E_{1/2}$ experimentales. Este hecho se contrasta con lo que ocurre para las antraquinonas-2-sustituidas, donde la pendiente no está dentro de la incertidumbre dada por la regresión, por lo que la función $\Delta E_{1/2} = f(\sigma_p)$ correspondiente permitiría una descripción más precisa de las variaciones experimentales en los valores de $E_{1/2}$.

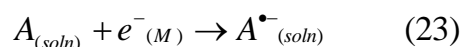
Por otra parte, los valores de pendiente obtenidos para esta familia de quinonas son aún menores que los obtenidos para las 1,4-benzoquinonas y las 1,4-naftoquinonas arriba analizadas. Nuevamente y de acuerdo al modelo de Hammett-Zuman, estas pendientes, al estar relacionadas con el mecanismo de reacción, deberían ser iguales para todos los compuestos estudiados (Ec. 20). Sin embargo, el hecho de haber separado en diferentes

familias a las quinonas estudiadas podría indicar que el mecanismo es diferente. Esto es contradictorio con el comportamiento voltamperométrico obtenido para todas las quinonas aquí estudiadas (Figura 1A y 1C). De esta manera, se demuestra que las consideraciones utilizadas en el modelo de Hammett-Zuman no son aplicables en general para el grupo de quinonas estudiadas. Esto sugiere el empleo de una estrategia que, además de considerar los efectos electrónicos del sustituyente sobre la quinona, también considere dichos efectos sobre el radical anión formado durante la transferencia de carga.

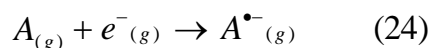
1.1.5.3 Estrategia basada en la comparación con datos de Afinidad Electrónica

Por las discusiones anteriores es claro que el modelo de Hammett-Zuman presenta limitaciones relacionadas con factores de estructura molecular que, aunque pueden evaluarse en términos de comparaciones del tipo experimental, no son generalizables para todos los casos estudiados. Así, se requiere de una estrategia que no sea dependiente de estas diferencias estructurales, existente entre las diferentes familias de quinonas estudiadas, y en la cual se pueda evaluar el efecto electrónico que presentan los sustituyentes dentro de las estructuras químicas de los compuestos estudiados.

Durante el proceso de reducción de las quinonas, los efectos electrónicos de un sustituyente determinado pueden afectar la distribución de densidad electrónica en el sistema, particularmente en el proceso de estabilización de la carga electrónica en exceso añadida durante el proceso de reducción electroquímica, es decir en la estabilidad del radical anión formado. Una manera sistemática de evaluar los cambios en energía que ocurren en el proceso de reducción, consiste en relacionar los valores de $E_{1/2}$ asociados a los procesos de reducción de quinonas con la energía de una reacción de naturaleza similar a la que se estudia electroquímicamente. Por ejemplo, el proceso de reducción electroquímica de una especie A en solución, está representado por la siguiente ecuación química:



La energía asociada a este proceso es proporcional al valor de $E_{1/2}$. Existe una reacción análoga a este proceso considerando una reacción de reducción en fase gaseosa para generar la especie cargada $A^{\bullet-}$:



El negativo del valor de la energía libre (ΔG) asociada a esta reacción se conoce como Afinidad Electrónica ($\Delta G = -AE$). Vernon D. Parker [34] demostró que es posible relacionar ambos valores energéticos para un proceso de reducción mediante la siguiente expresión:

$$-E_{Red} = \varphi - AE + (\Delta\Delta G_{solv})^{-} + \text{constante} \quad (25)$$

φ representa la función trabajo asociada a las propiedades del conductor electrónico empleado para obtener los valores de potencial de reducción (E_{Red}); $(\Delta\Delta G_{solv})^{-}$ representa las diferencias de energía asociadas a la solvatación tanto de la especie neutra como de su radical anión. El término constante está asociado al valor de potencial del electrodo de referencia empleado respecto al valor de potencial del electrón en el vacío.

Los valores de AE pueden estimarse empleando cálculos de estructura electrónica. La estrategia de cálculo de estos valores requerirá seguir una secuencia considerando las siguientes etapas:

- 1) Obtención de la geometría optimizada de la quinona a ser reducida (Q)
- 2) Cálculo de la energía de este sistema en la geometría encontrada en el paso anterior. (E_Q)
- 3) Obtención de la geometría optimizada de la especie generada durante la reducción ($Q^{\bullet-}$)

- 4) Cálculo de la energía de la especie reducida en la geometría optimizada para dicha especie ($E_{Q\bullet-}$)

La diferencia de energías $E_Q - E_{Q\bullet-}$ será igual al valor de la AE por la definición presentada arriba (Ec. 24) y, debido a la consideración de optimizar las geometrías de las especies participantes, se le denomina adiabático (AE_{ad}). Una aproximación comúnmente empleada en la literatura consiste en omitir el tercer paso, lo que supone que la geometría del sistema no cambia significativamente durante el proceso de reducción. La energía obtenida para el proceso así determinado se conoce como AE vertical (AE_v).

Una aproximación a estos valores se puede obtener mediante el teorema de Koopmans, ya que la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés) es igual al negativo del valor de la AE para la molécula estudiada. Considerando estos efectos, se evaluaron los valores de energía para diferentes quinonas considerando las geometrías optimizadas de las especies neutra (N) y reducida (RA) de las mismas. Estos valores de energía se denominaron como $E(X \text{ como } Y)$, o la energía de la especie X en la geometría optimizada para la especie Y. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 2, mientras que los valores de AE_v y AE_{ad} así como los datos negativos para la energía orbital LUMO calculados con el método semiempírico PM3 [35] se presentan en la Tabla 3. Este último factor representa el valor de AE evaluado sobre el marco del teorema de Koopmans [28]. Es importante resaltar que el empleo de un método de cálculo de estructura electrónica semiempírico presenta limitaciones en la descripción de las propiedades electrónicas de una molécula dada. Sin embargo, el objetivo de este trabajo es relacionar las variaciones experimentales en los valores de $E_{1/2}$ con los valores de AE evaluadas por el método PM3, por lo que el desempeño de este método se evaluará sólo por su capacidad de relacionar ambos valores.

Tabla 2. Valores de energía para las especies neutra (N) y radical anión (RA) en las correspondientes estructuras para diferentes compuestos quinoides.

	E (N como N) *	E (RA como N) *	E (RA como RA) *	E (N como RA) *
1,4-benzoquinonas sustituidas **				
TCIBQ	-2563.79	-2566.41	-2566.61	-2563.63
TFBQ	-3057.61	-3060.57	-3060.80	-3057.43
26CIBQ	-1961.12	-1963.48	-1963.70	-1960.92
25CIBQ	-1961.13	-1963.48	-1963.70	-1960.93
PhBQ	-2130.42	-2132.65	-2132.83	-2130.25
BQ	-1358.43	-1360.37	-1360.61	-1358.18
MeBQ	-1508.10	-1510.03	-1510.26	-1507.89
tButBQ	-1956.41	-1958.35	-1958.59	-1956.19
Q0	-2393.46	-2395.37	-2395.58	-2393.26
25MeBQ	-1657.78	-1659.69	-1659.92	-1657.58
26MeBQ	-1657.80	-1659.70	-1659.93	-1657.59
26MeOBQ	-2244.05	-2246.00	-2246.24	-2243.85
25tButBQ	-2554.41	-2556.34	-2556.58	-2554.17
26TButBQ	-2554.41	-2556.33	-2556.69	-2554.27
TMeBQ	-1957.02	-1958.86	-1959.08	-1956.80
1,4-naftoquinonas sustituidas **				
BrNQ	-2201.24	-2202.59	-2202.55	-2201.02
NQ	-1863.29	-1865.15	-1865.36	-1863.07
MeNQ	-2012.95	-2014.80	-2015.00	-2012.75
MeONQ	-2306.04	-2307.95	-2308.15	-2305.85
9,10-antraquinonas-1-sustituidas **				
CIAQ	-2669.42	-2671.13	-2671.39	-2669.19
NH ₂ AQ	-2546.03	-2547.74	-2548.00	-2545.79
NHCH ₃ AQ	-2695.36	-2697.08	-2697.34	-2695.13
9,10-antraquinonas-2-sustituidas **				
2CIAQ	-2669.53	-2671.35	-2671.59	-2669.34
AQ	-2368.11	-2369.87	-2370.04	-2367.94
2CH ₂ OHAQ	-2811.47	-2813.24	-2813.51	-2811.25
2EtAQ	-2667.37	-2669.02	-2669.27	-2667.18
2tButAQ	-2966.32	-2968.07	-2968.24	-2966.15
2MeAQ	-2517.83	-2519.58	-2519.75	-2517.67

* Los valores de energía están dados en eV. ** Los datos están organizados en función del valor experimental de $E_{1/2}$ (Ver Tabla 1)

Tabla 3. Afinidades Electrónica adiabática (AE_{ad}) y vertical (AE_v). Inverso de las energías orbital LUMO para las especies neutras de los compuestos quinoides estudiados. Las estimaciones de ambos valores se realizaron empleando el método semiempírico PM3.

	AE_{ad}	AE_v	-E (LUMO) *	AE experimental
1,4-benzoquinonas sustituidas **				
TCIBQ	2.82	2.63	2.18	2.78
TFBQ	3.19	2.97	2.71	2.70
26CIBQ	2.58	2.35	1.99	2.48
25CIBQ	2.58	2.35	1.99	2.44
PhBQ	2.41	2.23	1.75	2.04
BQ	2.18	1.94	1.71	1.91
MeBQ	2.16	1.93	1.66	1.85
tButBQ	2.18	1.94	1.62	ND
Q0	2.12	1.91	1.46	1.86
25MeBQ	2.14	1.91	1.61	1.76
26MeBQ	2.13	1.90	1.61	1.77
26MeOBQ	2.18	1.94	1.59	ND
25tButBQ	2.17	1.94	1.23	ND
26tButBQ	2.29	1.92	1.16	1.87
TMeBQ	2.06	1.84	1.49	1.62
1,4-naftoquinonas sustituidas **				
BrNQ	1.31	1.35	1.70	ND
NQ	2.07	1.86	1.53	1.81
MeNQ	2.05	1.84	1.49	1.74
MeONQ	2.11	1.91	1.52	ND
9,10-antraquinonas-1-sustituidas **				
CIAQ	1.97	1.72	1.31	1.71
NH ₂ AQ	1.98	1.71	1.29	ND
NHCH ₃ AQ	1.98	1.72	1.27	ND
9,10-antraquinonas-2-sustituidas **				
2CIAQ	2.06	1.82	1.50	ND
AQ	1.93	1.76	1.39	1.59
2CH ₂ OHAQ	2.04	1.77	1.38	ND
2EtAQ	1.90	1.65	1.26	1.56
2tButAQ	1.92	1.76	1.24	1.56
2MeAQ	1.92	1.75	1.36	ND

ND: Dato experimental no disponible. Los datos están informados en unidades de eV.

De los resultados anteriores se observa que el valor de la energía orbital LUMO es menor que el correspondiente valor de AE_v por lo que, bajo la estrategia de cálculo empleada, estos valores no se relacionan siguiendo el teorema de Koopmans [36]. Además, el promedio de las diferencias entre los valores calculados para ambos parámetros es del 27% por lo que no puede considerarse a la energía LUMO, calculada por el método PM3, como un descriptor adecuado de los valores de AE_v . Esto descarta el empleo de los valores de energía LUMO, calculados en este nivel de teoría, como descriptores adecuados de las propiedades moleculares de las quinonas estudiadas. A pesar de esto, en trabajos realizados por otros autores [37], las estimaciones basadas en la comparación de la energía orbital LUMO, evaluada por el método PM3, ha permitido describir los cambios en reactividad que se presentan en este tipo de sistemas. De esta manera, en este trabajo se sugiere el empleo de los datos de AE calculados para relacionarlos con los valores de $E_{1/2}$ de las quinonas estudiadas. Por otra parte, los datos de AE calculados se pueden comparar con los valores experimentales con objeto de evaluar la cercanía de la estimación en dicho parámetro, respecto al dato experimental. Dicha comparación se presenta en la Figura 10.

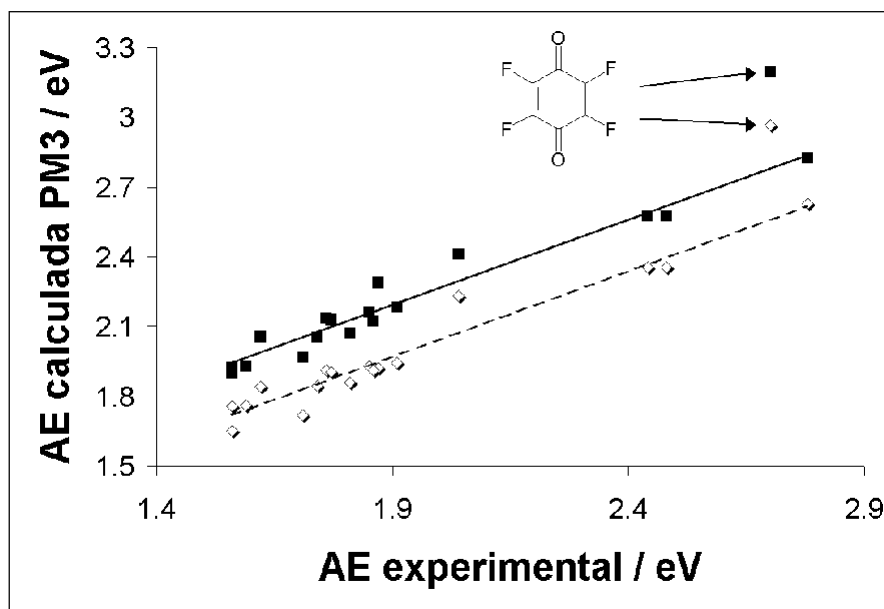


Figura 10. Comparación entre los datos de Afinidad Electrónica (AE) experimentales obtenidos en fase gas [38] y evaluados a partir de cálculos semiempíricos tipo PM3. (◇) AE vertical; (■) AE adiabática. Se indica el valor obtenido para el compuesto TFBQ

De los datos presentados es posible observar una buena correlación entre los datos estimados y los experimentales. La única diferencia significativa ocurre para el compuesto TFBQ, cuyo valor calculado de AE no es cercano al dato experimental. Esto sugiere que el método de cálculo empleado no es suficientemente “robusto” para considerar los efectos generados por los átomos de flúor sobre el anillo quinoide y/o su semiquinona correspondiente. Para el resto de los datos experimentales se obtienen los siguientes parámetros en la correlación lineal evaluada: Para los datos de AE_v , $m = 0.737 \pm 0.095$; $b = 0.568 \pm 0.184$ eV ($r^2 = 0.9466$), mientras que para la AE_{ad} , $m = 0.732 \pm 0.091$, $b = 0.800 \pm 0.176$ eV ($r^2 = 0.9505$). Los datos sugieren que evaluar los parámetros de AE mediante cálculos considerando la reorganización orbital (AE_{ad}), en el proceso de reducción presentan una mejor correlación con los datos de AE experimental. Es importante señalar que los valores de las pendientes son distintos de 1, lo que sugiere que la estrategia de cálculo basada en el empleo del método PM3 no es suficientemente “robusta” para considerar todas las variables presentes en la reducción electroquímica experimental. Una alternativa a esto es emplear estrategias de cálculo basadas en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) que consideren en una mayor proporción la magnitud que tienen los efectos de correlación e intercambio, con lo que se pueden obtener mejores estimaciones de de los parámetros experimentales de AE [39], Tabla 4).

Tabla 4. Afinidades Electrónica adiabática (AE_{ad}) y vertical (AE_v). Las estimaciones de ambos valores se realizaron empleando el funcional híbrido BHLYP con un conjunto de funciones de base 6-31++G** [39]

Quinona	EA_v	EA_a
TCIBQ	2.5868	2.9241
TFBQ	2.4947	2.9243
25CIBQ	2.2203	2.5739
PhBQ	1.7346	2.0648
BQ	1.6297	1.9697
MeBQ	1.5296	1.8696
tButBQ	1.5563	1.9065
25MeBQ	1.4285	1.7662
26MeBQ	1.4354	1.775
NQ	1.4743	1.7789
25tButBQ	1.4917	1.8446
26tButBQ	1.4999	1.8565
MeNQ	1.3809	1.6771
TMeBQ	1.3026	1.642
AQ	1.2766	1.5064
MeAQ	1.2336	1.4616

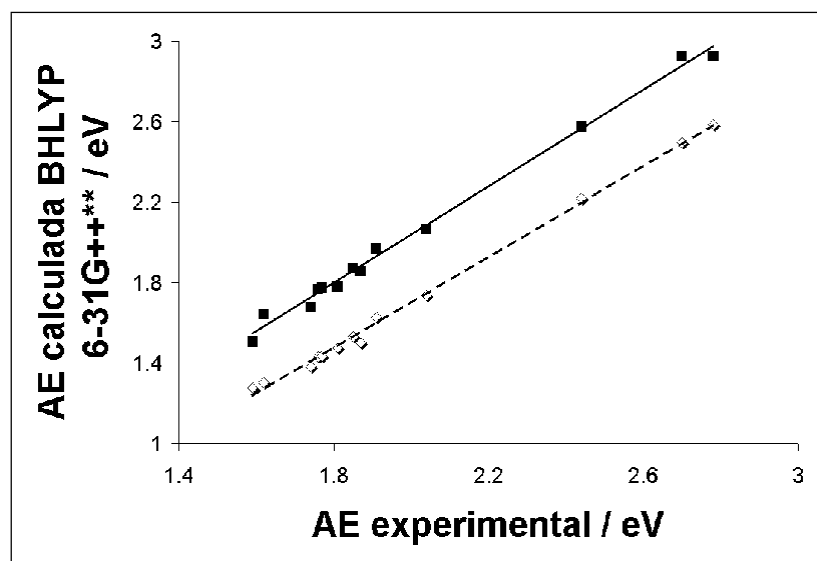


Figura 11. Comparación entre los datos de Afinidad Electrónica (AE) experimentales obtenidos en fase gas [40] y evaluados a partir de cálculos empleando el funcional híbrido BHLYP con un conjunto de funciones de base 6-31++G** [39]. (◇) AE vertical; (■) AE adiabática.

Con estos resultados fue posible obtener una mejor correlación entre los datos de AE experimentales y calculados. Para los datos de AE_v , $m = 1.131 \text{ V eV}^{-1} \pm 0.019$; $b = -0.560 \pm 0.035 \text{ eV}$ ($r^2 = 0.9967$), mientras que para la AE_{ad} , $m = 1.199 \pm 0.028$, $b = -0.362 \pm 0.050 \text{ eV}$ ($r^2 = 0.9939$). El valor de pendiente más cercano a uno sugiere que el método empleado, al considerar los efectos de correlación e intercambio electrónico para las quinonas y sus radicales aniones correspondientes, permite mejorar la estimación experimental de $E_{1/2}$. Desafortunadamente el costo computacional de emplear este tipo de cálculos, particularmente para la evaluación de las geometrías de las especies involucradas, es demasiado alto y en este estudio, sólo se ha realizado para un número pequeño de compuestos.

Empleando los resultados de estos procedimientos de cálculo se compararon con el valor de $E_{1/2}$ correspondiente para las quinonas bajo estudio (Figura 12).

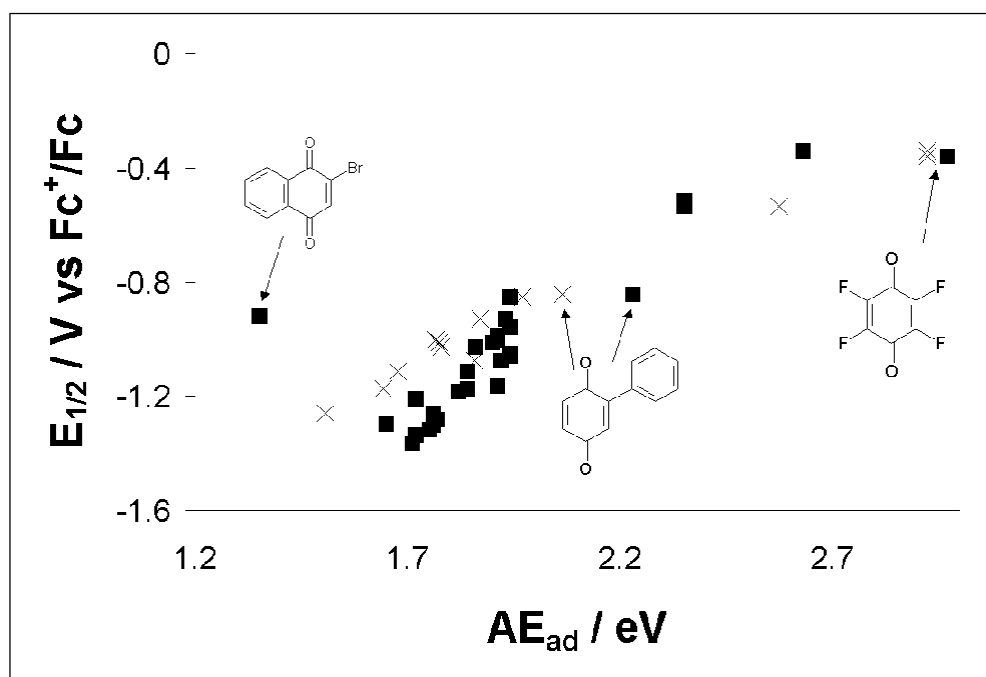


Figura 12. Comparación entre los valores calculados por PM3 de AE_{ad} (■) y los datos experimentales de $E_{1/2}$. Se indican los puntos correspondientes obtenidos mediante cálculos B3LYP/6-31++G** (X) [39]. Se señalan los puntos correspondientes a los datos obtenidos para los compuestos TFBQ, PhBQ y BrNQ.

De la Figura 12 es posible observar que la comparación entre los valores de AE, calculadas empleando el método semiempírico PM3, con los datos de $E_{1/2}$ experimentales, presenta una buena correlación. A este hecho se contrastan los resultados del compuesto TFBQ que, como ya se discutió anteriormente, no puede ser adecuadamente descrito por método PM3; así como los datos de los compuestos PhBQ (2-fenil-1,4-benzoquinona) y BrNQ (2-bromo-1,4-naftoquinona), que tampoco parecen ser descritos adecuadamente por este método. Esto indica que existen también limitaciones inherentes al método empleado para evaluar las propiedades electrónicas de cada compuesto estudiado experimentalmente. El empleo de un procedimiento de cálculo más “robusto” como uno basado en cálculos DFT (Figura 11), no mejora significativamente los datos para TFBQ, aunque sí lo hace para el compuesto PhBQ, lo que prueba que en realidad no es suficientemente “robusto”. En el caso del compuesto BrNQ no existen datos calculados en ese nivel de teoría y no se puede concluir sobre la naturaleza de las diferencias con los valores de $E_{1/2}$. Esto sugiere que se requieren estrategias de cálculo aún más refinadas para analizar las propiedades moleculares de estos compuestos.

Sin tomar en cuenta los resultados para estos compuestos, empleando el método PM3, se estiman los datos de $E_{1/2}$ a partir de un análisis por mínimos cuadrados de la regresión lineal correspondiente. Los parámetros obtenidos de la regresión lineal PM3 son: $m = 1.14 \text{ V} \pm 0.14 \text{ V eV}^{-1}$, $b = -3.22 \pm 0.27 \text{ V}$ ($r^2 = 0.9245$), mientras que para el método B3LYP/6-31++G** son $m = 0.79 \pm 0.17 \text{ V eV}^{-1}$, $b = -2.45 \pm 0.27 \text{ V}$ ($r^2 = 0.9066$). Con estos datos se generaron rectas que permitieron estimar los valores de $E_{1/2}$ para los compuestos analizados, obteniendo los datos presentados en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de $E_{1/2}$ estimados mediante el empleo de las AE_{ad} calculadas por el método semiempírico PM3 y el método B3LYP/6-31++G** y desviaciones relativas respecto a los datos experimentales (Tabla 1)

	$E_{1/2}$ / V vs Fc ⁺ /Fc PM3 (*)	Desv. Relativa (%) PM3**	$E_{1/2}$ / V vs Fc ⁺ /Fc DFT (***)	Desv. Relativa (%) DFT**
1,4-benzoquinonas sustituidas				
TCIBQ	-0.237	30.4	-0.142	58.1
26CIBQ	-0.555	7.5	ND	ND
25CIBQ	-0.555	3.7	-0.419	21.6
BQ	-1.021	19.9	-0.896	5.4
MeBQ	-1.032	11.2	-0.975	5.1
tButBQ	-1.021	6.5	-0.946	1.3
Q0	-1.055	6.5	ND	ND
25MeBQ	-1.055	5.3	-1.056	5.5
26MeBQ	-1.066	5.5	-1.050	4.1
26MeOBQ	-1.021	2.8	ND	ND
25tButBQ	-1.021	3.6	-0.995	6.1
26TbutBQ	-1.043	2.9	-0.985	8.3
TMeBQ	-1.134	3.5	-1.155	1.7
1,4-naftoquinonas-2-sustituidas				
NQ	-1.111	8.0	-1.047	1.2
MeNQ	-1.134	1.9	-1.127	1.3
MeONQ	-1.055	9.3	ND	ND
9,10-antraquinonas-1-sustituidas				
CIAQ	-1.270	5.1	ND	ND
NH ₂ AQ	-1.282	6.2	ND	ND
NHCH ₃ AQ	-1.270	4.8	ND	ND
9,10-antraquinonas-2-sustituidas				
2CIAQ	-1.157	2.3	ND	ND
AQ	-1.225	2.7	-1.262	0.3
2CH ₂ OHAQ	-1.214	5.4	ND	ND
2EtAQ	-1.350	4.0	ND	ND
2tButAQ	-1.225	5.8	ND	ND
2MeAQ	-1.236	6.1	-1.279	1.4

(*) Dato evaluado con la ecuación $E_{1/2} = 1.14 \text{ V} - 3.22AE_{ad}$; (**) Desviación porcentual respecto al valor de $E_{1/2}$ experimental (***) Dato evaluado con la ecuación $E_{1/2} = 0.79 - 2.45AE_{ad}$; ND: No determinado

Los parámetros obtenidos son en promedio muy cercanos a los valores de $E_{1/2}$ experimentales (Desviación relativa promedio: 6.8 % para PM3 y 8.7 para BHLYP/6-31++G**). Esto sugiere que la estimación de dichos valores a partir de datos calculados de AE conduce a valores de $E_{1/2}$ cercanos a los parámetros experimentales. ***Es importante resaltar que, a diferencia de las comparaciones basadas en el modelo de Hammett- Zuman descritas en la Sección anterior, las relaciones basadas en datos de AE son aplicables para todos los compuestos estudiados, sin importar la familia de quinonas a la que pertenezcan.***

También es importante resaltar que, a pesar de que los resultados arriba descritos sugieren que el método PM3 es mejor para evaluar los valores de $E_{1/2}$ de la familia de quinonas estudiada, los resultados de AE estimados con este método resultan con mayor error respecto a los datos experimentales (Tabla 3). El método BHLYP/6-31++G** permite obtener valores de AE más cercanos a los datos de AE experimentales (Tabla 4), pero dichos valores no resultan en una mejora significativa para la estimación de valores de $E_{1/2}$. Esto parece estar relacionado con un efecto de reactividad presente en la reducción electroquímica de los compuestos con grupos electroattractores, como el fenilo o la sustitución por halógenos (Figura 13). Esto sugiere que la estrategia de cálculo a seguir para estas moléculas podría incluir la consideración de estados excitados para mejorar las estimaciones correspondientes. La evaluación de los estados excitados está fuera de los objetivos de este trabajo.

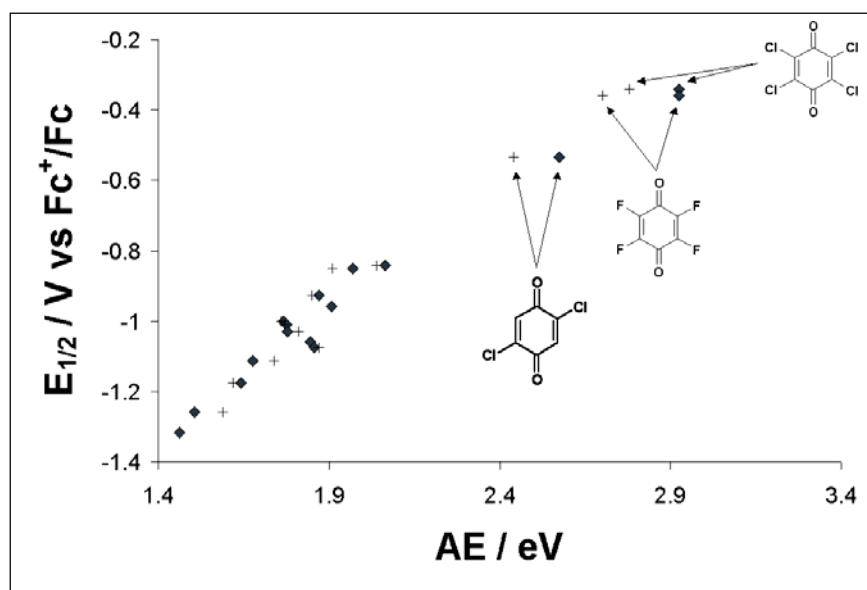


Figura 13. Relación entre la Afinidad Electrónica (AE) y los datos experimentales de $E_{1/2}$ para algunas de las quinonas estudiadas en este capítulo. (◆) Datos de AE_{ad} calculados con el método B3LYP/6-31++G** (Tabla 4) (+) Datos experimentales tomados de la referencia [38]-sustituidas respectivamente.

Estas desviaciones sugieren que los fenómenos asociados a la toma de un electrón por parte de la función quinona son distintos para los compuestos con grupos electroattractores presentes (como los halógenos y el grupo fenilo). Así, las diferencias encontradas para los compuestos con sustituyentes electroattractores parecen ser una consecuencia de efectos de redistribución de carga durante la formación del radical anión. A pesar de ello, el método es de utilidad para predecir valores de $E_{1/2}$, aún sin considerar al disolvente empleado, que dependen de forma exclusiva de la naturaleza química de cada compuesto en cuestión, sobre la base de una reacción similar.

Esto representa un avance considerable respecto a las consideraciones empíricas empleando el modelo de Hammett-Zuman, ya que no se requiere el empleo de selecciones arbitrarias de una determinada familia de compuestos, sino de la consideración adecuada de la reacción bajo estudio, sobre la base de un mecanismo y estructura en común. Aunque aún existen muy pocas investigaciones sistemáticas a este respecto [25, 39, 41], esta

Capítulo 1. Análisis termodinámico del efecto del sustituyente en la electroquímica de quinonas

=====

estrategia ha resultado más prometedora en la predicción de la termodinámica electroquímica de moléculas de nueva síntesis, donde las cantidades generadas de las mismas no sean suficientes para considerar un estudio experimental detallado. Asimismo, se considera que esta estrategia es adecuada para describir de manera cuantitativa el efecto de los sustituyentes en la reactividad de quinonas en acetonitrilo.

Referencias del Capítulo 1

- ¹ Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger. Principios de Bioquímica*, Tercera edición. Editorial Omega. **2001**
- ² Bolton J.L.; Trush M.A.; Penning T. M.; Dryhurst G.; Monks, T. J., *Chem. Res. Toxicol.* **2000**, 13, 135
- ³ Brunmark A.; E. Cadenas; *Free Rad. Biol. Med.* **1989**, 7, 435
- ⁴ Ksenzhek, O.S.; Petrova, S. A.; Kolodyazhny M. V.; Oleinik, S. V.; *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1977**, 4, 335
- ⁵ Van der Zee, F. P.; Bouwman, R. H. M.; Strik, D. P. B. T. B.; Lettinga, G.; Field, J. A., *Biotech. Bioeng.* **2001**, 75, 691
- ⁶ Peover, M. E. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540
- ⁷ Capon, A.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 46, 215
- ⁸ Chambers, J. Q. “Electrochemistry of quinones” en *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, S. Patai (Editor), John Wiley & Sons, New York, **1974**. Parte 2, Capítulo 14.
- ⁹ Rosanske, T. W.; Evans, D. H., *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 72, 277
- ¹⁰ Clegg, A. D., Rees, N. V., Klymenko, O. V., Coles, B. A., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 13047
- ¹¹ Sasaki, K.; Kashimura, T.; Ohura, M.; Ohsaki, Y.; Ohta, N. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 2437
- ¹² Hammett, L. P., *Chem. Rev.*, **1935**, 17, 125

- ¹³ L. P. Hammett, “*Physical Organic Chemistry*” p. 184, McGraw-Hill Book Co. New York, **1940**
- ¹⁴ R. W. Taft Jr. “Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity”, en *Steric Effects in Organic Chemistry*, M. S. Newman (Editor), John Wiley & Sons Inc., New York, **1956**.
- ¹⁵ Hansch, C.; Leo, A., Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165
- ¹⁶ Roberts, J. D.; Moreland, W. T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2167
- ¹⁷ Morrison, R. T.; Boyd, R. N. “*Química Orgánica*”. Addison-Wesley Iberoamericana, Quinta edición. Estados Unidos. **1996**.
- ¹⁸ Zuman, P. “*Substituent Effects in Organic Polarography*” Plenum Press. New York. **1967**.
- ¹⁹ Aguilar-Martínez, M.; Bautista-Martínez, J. A.; Macías Ruvalcaba, N. A.; González, I.; Tovar, E.; Marín del Alizal, T.; Collera, O.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6384
- ²⁰ Bautista-Martínez, J. A., González, I.; Aguilar-Martínez, M. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 573, 289
- ²¹ Uno, B.; Kano, K.; Konse, T.; Kubota, T.; Matsuzaki, S.; Kuboyama, A. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 5155
- ²² a) Reynolds, C. A.; King, P. M.; Richards, W. G. *Nature (London)* **1988**, 334, 80. b) Reynolds, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7545
- ²³ Namazian, M.; Norouzi, P.; Ranjbar, R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, 625, 235
- ²⁴ Namazian, M.; Norouzi, P. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 573, 49
- ²⁵ Wass, J. R. T. J.; Ahlberg, E.; Panas, I.; Schiffrin, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2005
- ²⁶ Gómez, M.; González, F. J.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E527

- ²⁷ Chipman, D. M.; Prebenda, M. F., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5557
- ²⁸ Levine, I. N. “*Química Cuántica*”, Prentice Hall. España, 2001.
- ²⁹ Fomine, S.; Fomina, L. Guadarrama, P. *J. Mol. Struct. TEOCHEM.* **1999**, 488, 207
- ³⁰ Osorio, G.; Frontana, C.; Guadarrama, P.; Frontana-Uribe, B. A.; *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 17, 439
- ³¹ Bard, A. J. ; Faulkner, L. R., “*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*”, Wiley Interscience, USA, 2nd Edition. **2001**
- ³² Amatore, C.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 353
- ³³ M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4541
- ³⁴ Parker, V. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 1, 98
- ³⁵ Stewart, J. J. P., *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209 y 221; **1990**, 11, 543; **1991**, 12, 320
- ³⁶ Levine, I. *Química Cuántica*, Prentice-Hall, 5^a edición, España, **2001**. pp. 490.
- ³⁷ Gómez, M.; González, F. J.; González, I.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E527
- ³⁸ Heinis, T.; Chowdhury, S.; Scott, S. L.; Kebarle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 400
- ³⁹ Frontana, C.; Vázquez-Mayagoitia, A.; Vargas, R.; González, I.; Garza, J., *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 9411
- ⁴⁰ Heinis, T.; Chowdhury, S.; Scott, S. L.; Kebarle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 400
- ⁴¹ Hicks, L. D.; Fry, A. J.; Kurzweil, V. C., *Electrochim. Acta*, **2004**, 50, 1039

**CAPÍTULO 2. ANÁLISIS CINÉTICO DEL
EFECTO DEL SUSTITUYENTE EN LA
REACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA DE
QUINONAS**

=====

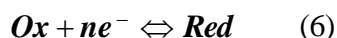
2.1 El efecto del sustituyente en la modulación de la reactividad de semiquinonas

En el capítulo anterior se mostró que la reactividad electroquímica de las quinonas en acetonitrilo –en términos energéticos- no sólo está determinada por relaciones estructurales basadas en las diferencias entre quinonas sustituidas, sino también en cómo dichas diferencias afectan a las especies electrogeneradas, particularmente en el caso de sistemas con sustituyentes electroattractores. Este efecto puede ser de importancia en el caso de las semiquinonas, dado que estos intermediarios presentan un doble carácter reactivo (radical y aniónico), que puede afectar de manera importante la forma en que interactúan con diferentes componentes celulares, como se ha sugerido en otros trabajos [1]. Esto sucede debido a que la estabilidad de este intermediario está asociada a la respuesta citotóxica que presenta una molécula con potencial farmacológico, conteniendo en su estructura un grupo quinona [2, 3, 4].

En estos términos, resulta de utilidad estudiar la reactividad del sistema quinona-semiquinona mediante la evaluación de los parámetros asociados a la reacción de transferencia de carga. Dado que, en este caso, la rapidez global del proceso estará asociada tanto a la rapidez de la reacción de reducción de la quinona como a la oxidación de la semiquinona electrogenerada, de los datos cinéticos podrían inferirse relaciones útiles asociadas a las propiedades químicas de las moléculas participantes. Estos efectos, siempre y cuando sólo se lleve a cabo la transferencia electrónica, estarán asociados a la reorganización que ocurre en la densidad electrónica del sistema quinoide durante el proceso de adición de carga. La presencia de un sustituyente dado y su capacidad para “donar” o “atraer” densidad electrónica del anillo quinoide será de gran importancia para evaluar como ocurre este proceso. En este trabajo, el efecto del disolvente sobre la cinética de transferencia de carga no será considerado.

2.1.1 El modelo cinético de Butler y Volmer y sus limitaciones

Para poder evaluar el efecto del sustituyente sobre la transferencia de carga, es necesario emplear un modelo que considere su influencia en los parámetros cinéticos asociados a una reacción de transferencia de carga (Ec. 6).



Desde el marco clásico, la formulación cinética basada en la teoría de Butler y Volmer [5,6], permite realizar ciertas inferencias sobre las propiedades químicas de las especies participantes durante dicho proceso. La formulación en términos de la relación corriente-potencial ($i-E$) para un proceso de transferencia de carga monoelectrónico sigue la ecuación:

$$i = F A k^0 \left[C_{Ox}(0,t) e^{-\alpha f (E-E^0)} - C_{Red}(0,t) e^{-(1-\alpha) f (E-E^0)} \right] \quad (26)$$

El término f en la Ec. 26 es igual a F/RT donde F es la constante de Faraday (96485 C eq^{-1}), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura en la escala absoluta. A 289.15 K este término es igual a 38.92 V^{-1} . Dado que la corriente circulante (i) está asociada a la rapidez neta del proceso, el parámetro k^0 (o constante estándar de transferencia de carga), permite comparar la rapidez con que el sistema químico responde a los cambios en el potencial aplicado para alcanzar el equilibrio. Así, un sistema que responde rápidamente a estos cambios y alcanza con facilidad el equilibrio tendrá un valor de k^0 alto, mientras que uno que responda con lentitud a los cambios de potencial tendrá un valor de k^0 bajo. Esto permite comparar diferentes sistemas entre sí con objeto de determinar si son rápidos o lentos cinéticamente. Sin embargo, esta formulación no permite evaluar a que especie participante (el oxidante o el reductor), está asociada en mayor proporción la “lentitud” de un sistema electroquímico determinado.

El parámetro cinético α representa, por otro lado, la proporción en que la energía de activación de cada proceso participante (reducción de la especie Ox y oxidación de la

especie Red) –dada por los términos exponenciales de la Ec. 26-, aumenta o disminuye en términos del potencial aplicado respecto al valor de potencial estándar $E^{0'}$. Si ambos sistemas responden de forma similar a los efectos del potencial aplicado (siempre y cuando estos ocurran en la dirección del proceso de interés), el valor de α será de 0.5. Ahora bien, si alguno de los procesos responde de una forma proporcionalmente mayor al otro, el valor de α disminuirá o aumentará como consecuencia del proceso en el cual varió. Así, para valores de $\alpha > 0.5$, el proceso de reducción participa de una forma más importante en la energía de activación, mientras que la interpretación contraria ocurre para $\alpha < 0.5$, esto es, el proceso de oxidación altera en una mayor proporción a la energía de activación. Aunque el valor de α permite sugerir qué especie química tiene una mayor proporción de participación en el proceso de activación, la formulación de Butler y Volmer no provee de un medio para asociar estos datos a las propiedades microscópicas de las especies involucradas. Es necesario entonces, recurrir a un modelo que considere las propiedades moleculares de las especies en cuestión.

2.1.2 El modelo cinético de Marcus y Hush

Para poder realizar interpretaciones químicas de los datos cinéticos obtenidos durante el análisis de procesos de transferencia de carga, se ha recurrido normalmente a las formulaciones basadas en los modelos *microscópicos* de transferencia de carga. Estos modelos tienen como objetivo evaluar la forma en que el entorno molecular, asociado a las especies químicas participantes en el proceso de transferencia de carga, afecta la rapidez neta de la reacción electroquímica. Esto está determinado por las estructuras químicas y las interacciones posibles con el disolvente o el material del electrodo de trabajo empleado. Los trabajos de Marcus [7, 8], Hush [9, 10] y Dogonadze [11], han permitido generar modelos cinéticos de transferencia de carga basados en propiedades moleculares.

Estos modelos se basan en el empleo del formalismo de reacciones de *esfera interna* y *esfera externa*, conceptos que se usan para distinguir la reactividad redox entre compuestos de coordinación. En este modelo, se denotan como *reacciones de esfera externa* a aquellas donde las esferas de coordinación no sufren cambios durante el proceso

de transferencia de carga, mientras que, en las *reacciones de esfera interna*, la transferencia electrónica ocurre mediante un ligante compartido por ambas especies coordinadas. En el caso de las reacciones electroquímicas, estas interacciones ocurren a nivel de la superficie del electrodo y se pueden distinguir como de *esfera externa* a aquellos procesos donde la interacción del producto o reactivo de la reacción con dicha superficie no sea importante, mientras que las reacciones de *esfera interna* involucran una interacción importante, normalmente adsorción específica, con la superficie electródica. Una manera práctica de distinguir entre ambos procesos consiste en evaluar la respuesta electroquímica de un sistema determinado comparando las respuestas obtenidas empleando diferentes materiales de electrodo [12].*

Una forma conveniente de evaluar energéticamente el proceso heterogéneo de transferencia electrónica proviene de comparar esta reacción con la reducción homogénea de la especie Ox para generar Red (Ec. 6), empleando para ello un reductor adecuado, denominado Red', de acuerdo a la reacción



Dos principios fundamentales son básicos para esta consideración: 1) En el caso de las reacciones de transferencia electrónica, tanto homogéneas como heterogéneas, el electrón participante en este proceso se mueve de un estado inicial (dado por el electrodo o la especie reductora Red') hacia un estado receptor del mismo (en la especie Ox o sobre el mismo electrodo) de la misma energía, lo que se denomina como *transferencia electrónica isoenergética*. 2) También se considera la validez del principio de Franck-Condon, es decir, los momentos y las posiciones nucleares relativas no cambian durante la escala de tiempo asociada a las transiciones electrónicas. Así, tanto el reactivo como el producto (en este caso Ox y Red), comparten una configuración nuclear común en el estado de transición.

* A pesar de esto, es posible que una reacción de *esfera externa* sea dependiente al material de electrodo, debido a efectos de doble capa y/o a efectos de la estructura electrónica del conductor electrónico en la energía del plano externo de Helmholtz y en la distribución de estados electrónicos del electrodo.

Una forma de evaluar los cambios de energía que suceden en estas reacciones consiste en comparar las curvas de energía libre asociada a las especies Ox y Red como función de la coordenada de reacción (q). Esto se presenta en la Figura 14.

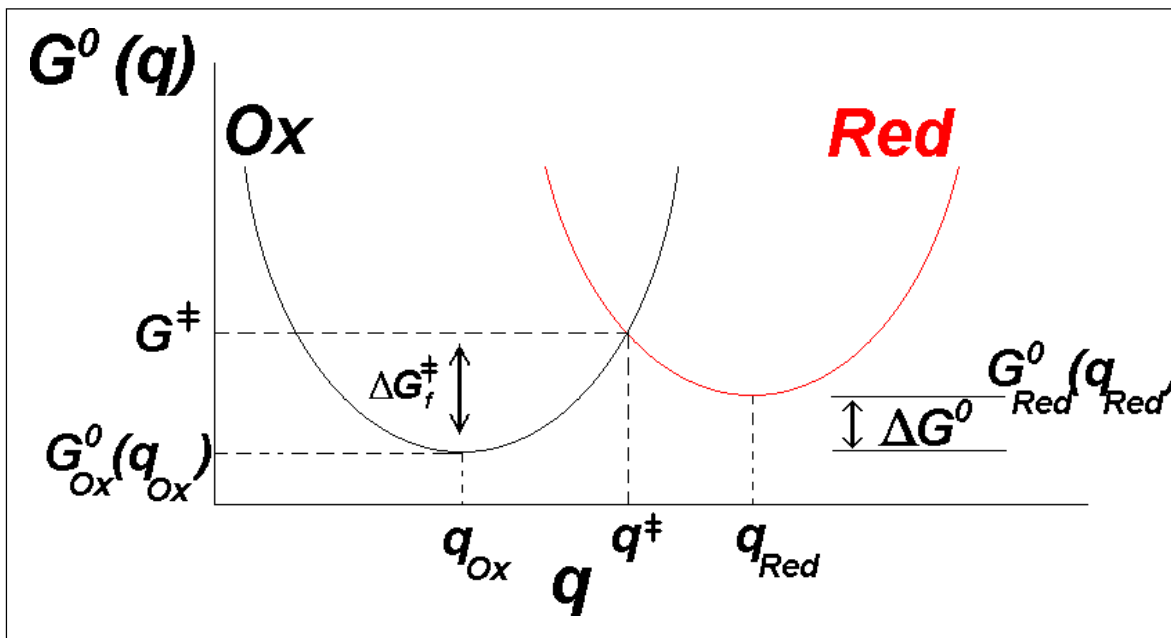


Figura 14. Energía libre estándar, G^0 , como función de la coordenada de reacción (q), para una reacción de transferencia electrónica. Se presentan las curvas asociadas a las especies Ox y Red.

Bajo estas consideraciones, la energía libre de activación (ΔG_f^\ddagger) para la reacción de reducción de Ox estará dada por [13]:

$$\Delta G_f^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 \quad (28)$$

El término λ está asociado a las diferencias estructurales entre las especies Ox y Red y se le denomina *energía de reorganización*. La ecuación 28, de forma similar al formalismo de Butler y Volmer presentado anteriormente (Ec. 26), sugiere que es posible modificar la energía de activación de una reacción electroquímica mediante la variación del potencial aplicado respecto al valor del potencial estándar E^0 . Sin embargo, para el modelo microscópico, la cantidad en que se modifica la energía libre de activación del sistema

(ΔG_r^\ddagger) depende directamente del parámetro λ . Este último término representa la energía necesaria para transformar las configuraciones nucleares en el reactivo y la esfera de solvatación asociada al mismo, para formar el producto. Usualmente se considera que dicha energía de reorganización se separa en dos componentes:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (29)$$

λ_i representa la contribución energética de la reorganización molecular que ocurre durante el proceso de transferencia de carga. Por otro lado, λ_o representa la energía necesaria para reorganizar la esfera de solvatación durante la toma del electrón. Estos parámetros pueden calcularse considerando las propiedades moleculares de las especies participantes (Ox y Red en este caso) en la reacción de transferencia de carga. En el caso del parámetro λ_i , éste se estima mediante la expresión

$$\lambda_i = \sum_j \frac{1}{2} k_j (q_{Ox,j} - q_{Red,j})^2 \quad (30)$$

En esta ecuación se considera la suma de los desplazamientos (q) de las coordenadas asociadas a los modos normales de vibración del reactivo, considerando las constantes de fuerza (k) asociadas a dichas vibraciones. El término λ_o se evalúa considerando a la partícula inmersa en un medio dieléctrico continuo, donde la especie participante se considera una esfera de radio a_{Ox} . λ_o se calcula empleando la siguiente expresión:

$$\lambda_o = \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{a_{Ox}} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (31)$$

donde e es la carga electrónica unitaria, ϵ_0 la permitividad del vacío, N_A es el número de Avogadro y los términos ϵ_{op} y ϵ_s representan las constantes dieléctricas óptica y estática, iguales al cuadrado del índice de refracción del medio empleado (n) y a la constante

dieléctrica del disolvente, respectivamente. r es la distancia entre el centro de la molécula y el electrodo. Para una reacción de esfera externa, este valor se espera sea considerable comparado con el radio de la especie participante, por lo que normalmente se le asigna un valor infinito.

El valor de la constante de transferencia de carga se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$k_s = A \exp(-\Delta G_f^\ddagger / RT) \quad (32)$$

donde el factor preexponencial puede evaluarse a partir de los formalismos dados por la teoría de colisiones [7, 8, 14, 15], o mediante el tratamiento del modelo de preequilibrios [16]. Aunque este último modelo se ha considerado más preciso en la descripción de los fenómenos cinéticos, es necesario evaluar el comportamiento de casos particulares para emplear el formalismo que mejor describa las propiedades de los sistemas.

Como se mencionó inicialmente, el valor de la teoría de Marcus radica en su capacidad para interpretar los parámetros cinéticos obtenidos para diferentes compuestos en función de las propiedades moleculares de las especies participantes. Sin embargo, otro punto que ha resultado de gran utilidad radica en su capacidad predictiva sobre el comportamiento cinético que tendrá una familia determinada de compuestos. Esto es posible, considerando la magnitud en que los procesos asociados afectan a la reorganización electrónica que ocurre durante la generación del producto de reacción (para λ_i) o sobre la base de sus diferencias en tamaño (para λ_o).

Por ejemplo, si la reorganización electrónica (asociada al término λ_i) que ocurre durante el proceso de transferencia de carga ocurre básicamente sobre las mismas estructuras moleculares para Ox y Red, se espera que la constante de transferencia de carga tenga un valor más alto. Si existen cambios significativos entre las estructuras de las especies participantes, se espera que el valor de dicha constante disminuya.

Las relaciones de tamaño pueden evaluarse comparando los efectos en términos de λ_0 . Sobre esta base, puede apreciarse que la reacción de transferencia electrónica será más lenta para moléculas pequeñas (donde el término intermedio de la Ec. 31 no puede despreciarse), comparado con las reacciones de transferencia de carga para moléculas más grandes. Considerar los fenómenos de solvatación en estos términos puede resultar una forma demasiado simplista de evaluar los cambios, aunque resulta de utilidad al comparar los comportamientos de diferentes compuestos en un medio determinado. Otros efectos posibles están relacionados a la dinámica de solvatación de la molécula en el disolvente empleado, relacionada con su viscosidad.

Por otra parte, la razón de cambio del valor de la energía libre de activación (ΔG_f^\ddagger) respecto al potencial aplicado (E), permite evaluar el valor del coeficiente de transferencia de carga α :

$$\alpha = \frac{1}{F} \frac{\partial G_f^\ddagger}{\partial E} = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^0)}{2\lambda} \quad (33)$$

De acuerdo con esta definición, la teoría sugiere que el valor de α para una reacción de esfera externa será aproximadamente igual a 0.5, pero también indica que depende en cierta forma del potencial aplicado. Los cambios observables experimentalmente asociados al término dependiente del potencial en la Ec. 33 dependerán a su vez del valor relativo de la energía de reorganización λ comparada con los incrementos de potencial experimentales.

2.1.3 La teoría de Marcus en la interpretación de la cinética de transferencia de carga en quinonas sustituidas

2.1.3.1 Estudios previos

La cinética de transferencia de carga en quinonas ha sido tema de estudio de diversos autores. Los resultados de mayor importancia en términos moleculares han sido aportados por el estudio detallado de este tema realizado por Christian Rüssel y Walter Jaenicke, presentados en una serie de artículos [17, 18, 19, 20] publicados durante los años 80's. En estos artículos se presentan los detalles técnicos asociados a las determinaciones experimentales, basadas en determinaciones cinéticas empleando voltamperometría cíclica, así como la evaluación de los efectos del electrolito soporte y disolvente presentes en el medio.

La relación que ocurre entre la estructura molecular que presentan diferentes compuestos quinoídes, particularmente en términos del tamaño de la molécula, y las constantes de transferencia electrónica asociadas a los procesos de reducción de las mismas en disolventes apróticos, se presenta en el último manuscrito de la serie [20]. A partir de la evaluación de los parámetros experimentales y comparando estos valores con los estimados empleando la teoría de Marcus (considerando la teoría de colisiones), se sugiere que los valores obtenidos para las constantes de transferencia de carga (y consecuentemente, para los del término ΔG_{r}^{\ddagger}) están determinados de una forma significativa por el tamaño de la molécula. Las moléculas que presentan radios más grandes presentan valores de la constante de transferencia de carga menores respecto a quinonas con menores radios moleculares (p. Ej. $k^0_{[9,10 \text{ antraquinona, AQ}]} = 0.018 \text{ cm s}^{-1} < k^0_{[1,4\text{-benzoquinona, BQ}]} = 0.065 \text{ cm s}^{-1}$, comparando el primer proceso de transferencia de carga). Esta secuencia, aunque opuesta a la predicción esperada por la teoría de Marcus en este sentido y discutida anteriormente, se relacionó con un efecto mayor de la energía de reorganización externa (λ_o) en la energía de reorganización total (λ). Este hecho no es discutido en el manuscrito y resulta de interés dado que se convirtió en el punto de partida para trabajos posteriores.

Es llamativo el hecho de que, dos años antes Howell y Wightman [21] encontraran resultados opuestos a los informados por Rüssel y Jaenicke, dado que las moléculas más grandes presentan valores de constante de transferencia de carga mayores que los de quinonas con radios moleculares más pequeños (p. ej. $k^0_{[AQ]} = 0.73 \text{ cm s}^{-1} > k^0_{[BQ]} = 0.39 \text{ cm s}^{-1}$, comparando nuevamente el primer proceso de transferencia de carga). Aunque estas tendencias siguen los comportamientos predichos por el modelo de Marcus, esta explicación no fue considerada en el trabajo correspondiente [20]. En este caso, las determinaciones experimentales se realizaron empleando la técnica de voltamperometría a altas velocidades de barrido empleando ultramicroelectrodos, que se considera más precisa que la voltamperometría cíclica con microelectrodos para evaluar parámetros cinéticos [22].

Recientemente este tema ha sido replanteado por el grupo de Compton [23]. En este trabajo, el estudio cinético se realizó utilizando las respuestas voltamperométricas obtenidas en condiciones de transporte de masa muy eficientes, que garantizan que los valores de corriente experimentales están asociados con la reacción de transferencia de carga. Durante dicho análisis, no se considera importante la participación del término λ_i en las respuestas cinéticas de diferentes compuestos quinoideos y sólo se evalúan las respuestas obtenidas en términos de los efectos de reorganización externa del sistema. No se realizan estimaciones asociadas a ningún término de reorganización en dicho trabajo. El análisis presentado se realizó mediante el empleo de variables adimensionales asociadas a la formulación de la Ec. 32 en términos del modelo de preequilibrio. Dado que este modelo contiene un número muy alto de términos que deben ser estimados, el resultado final sólo permite la comparación de una constante (asociada a la distancia mínima de aproximación quinona-electrodo), y no sugiere algún otro resultado de interés molecular.

El análisis de la cinética de transferencia de carga en quinonas ha sido por tanto motivo de varias discusiones, donde el hilo conductor de las mismas es la relación entre el tamaño molecular y la constante de transferencia de carga. A pesar de ello, los resultados presentados a la fecha no permiten ser concluyentes en términos de cómo las estructuras moleculares de la quinona y la semiquinona afectan al proceso global. Esto sugiere que es

necesario retomar la discusión sobre la base de un análisis sistemático del efecto del sustituyente en diferentes quinonas. Este análisis debe considerar igualmente el efecto que tiene la estabilidad química de las semiquinonas electrogeneradas en el curso de la reacción de transferencia electrónica quinona-semiquinona. Con estas consideraciones, se espera alcanzar una mejor comprensión de los fenómenos químicos que ocurren en estas reacciones.

2.1.3.2 Estrategia experimental para la obtención de datos cinéticos a partir de experimentos electroquímicos

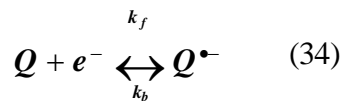
Obtener los datos necesarios para este análisis requiere de la evaluación de los parámetros cinéticos de transferencia de carga asociados al proceso de reducción quinona-semiquinona. Para esto es posible emplear diferentes metodologías experimentales. Comúnmente se emplean aquéllas basadas en el uso de ultramicroelectrodos [24] o en el análisis y/o simulación de la respuesta obtenida en experimentos de voltamperometría cíclica [25, 26]. A pesar de ello, estas metodologías presentan diferentes problemas: en el caso del empleo de ultramicroelectrodos, los patrones difusionales difieren de los obtenidos para electrodos de tamaño convencional y se requiere adecuar el modelo de transporte de masa a las dimensiones del sistema empleado. Por otra parte, para los resultados evaluados por voltamperometría cíclica, muchas veces se requiere hacer algunas suposiciones respecto al comportamiento químico del sistema para poder disminuir el número de variables a determinar y obtener así un resultado. Estas suposiciones se refieren comúnmente a que el valor de α para todos los valores de potencial aplicado es constante (algunas veces se considera *de facto* igual a 0.5), así como la igualdad de los coeficientes de difusión de las especies participantes en la reacción de transferencia de carga. Sin embargo, estas suposiciones no son necesariamente válidas para todos los sistemas involucrados. Además, existen desviaciones significativas en las escalas de tiempo experimentales cortas, justo aquéllas que se emplean para realizar análisis cinéticos.

Una forma no convencional para evaluar parámetros de transferencia de carga consiste en transformar las respuestas de datos obtenidos empleando métodos no

estacionarios (p. ej. datos de voltamperometría cíclica [27, 28, 29]) en formas que sean similares a las respuestas obtenidas mediante métodos estacionarios, de las cuales el análisis cinético puede ser realizado con mayor facilidad. Así, es posible evaluar de forma independiente algunos parámetros, a partir de los cuales pueden ser obtenidos los restante, de una forma más confiable que realizar suposiciones sobre sus valores o permitir un ajuste simultáneo de todos.

Con el fin de obtener parámetros cinéticos de manera independiente se propone, en este trabajo, una estrategia novedosa para extraer los valores correspondientes a la transferencia de carga a partir de los registros cronoamperométricos a diferentes condiciones de potencial. Esta estrategia está basada principalmente en el análisis de los datos experimentales de corriente en el espacio de Laplace [30]. Debido a la novedad de la estrategia propuesta, la descripción detallada de la metodología experimental y de análisis utilizada se presenta en el Anexo A [31]. A continuación se resumen las partes más relevantes asociadas a dicha estrategia:

Es necesario considerar que la reacción de transferencia de carga quinona-semiquinona es un proceso semi-lento:



donde Q y Q^{•-} representan a las especies quinona y semiquinona, respectivamente. Para este tipo de procesos, la rapidez global de transformación está controlada por las velocidades del proceso de reducción (k_f) y oxidación (k_b) que ocurren, lo que se expresa mediante la siguiente relación

$$\frac{i}{FA} = D_Q \left(\frac{\partial C_Q(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_f C_Q(0,t) - k_b C_{Q^{\bullet-}}(0,t) \quad (35)$$

Para poder analizar las respuestas en términos de las variables experimentales E-i-t, es necesario emplear las leyes de difusión de Fick y resolverlas considerando las condiciones de la disolución en la vecindad del electrodo. Para el caso potencioestático [13],

esta ecuación se puede resolver mediante el método de transformadas de Laplace, generando la siguiente ecuación (los detalles se presentan en el Anexo A):

$$\int_0^{\infty} i(t) \exp^{-st} dt = \frac{FAk_f C_Q^*}{s^{1/2}(H + s^{1/2})} \quad (36)$$

Donde s es la variable asociada a t en el espacio de Laplace e $i(s)$ es la corriente en dicho espacio definida por el término intermedio de la Ec. 36. El término H es una constante dada por $k_f/D_Q^{1/2} + k_b/D_{Q\bullet-}^{1/2}$, siendo D_Q y $D_{Q\bullet-}$ los coeficientes de difusión de las especies quinona y semiquinona. La transformada inversa de esta ecuación genera la expresión en términos de $i-t$:

$$i(t) = FAk_f C_Q^* \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2}) \quad (37)$$

Esta expresión puede generalizarse para cada valor de potencial aplicado sabiendo que la relación de constantes k_b/k_f es una función del potencial, lo que resulta en

$$i = \frac{FAD_Q^{1/2} C_Q^*}{\pi^{1/2} t^{1/2} (1 + \xi\theta)} [\pi^{1/2} Ht^{1/2} \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2})] \quad (38)$$

Donde el término θ está definido como

$$\frac{k_b}{k_f} = \theta = \exp \frac{RT}{F} (E - E^0) \quad (39)$$

mientras que el término H es igual a

$$H = \frac{k_f}{D_Q^{1/2}} (1 + \xi\theta) \quad (40)$$

El término k_f es a su vez dependiente de la *constante aparente de transferencia de carga* (k_s) definida por:

$$k_f = k_s \exp \frac{-\alpha F}{RT} (E - E^0) \quad (41)$$

El valor de k_s está directamente asociado con la constante k^0 definida en la Ec. 26, considerando los efectos de corrección asociados a la formación de la doble capa, de acuerdo a la siguiente ecuación, en la que se emplea el modelo de Frumkin [16]:

$$\ln k_s = \ln k^0 + \frac{(Z - \alpha)F\phi_d}{RT} \quad (42)$$

Donde Z es la carga de la especie a reducirse en la Ec. 34, α es el coeficiente de transferencia electrónica y ϕ_d representa el potencial de Galvani asociado al plano externo de Helmholtz. Considerando que la especie a transformarse es neutra, el segundo término de la Ec. 42 será esencialmente constante para una familia de compuestos, siempre y cuando estos no modifiquen de manera significativa la distribución de potencial en el plano externo de Helmholtz y, sobre todo, no sean susceptibles de ser adsorbidos en la interfase.

Los valores de los términos α , k_s y E^0 pueden ser obtenidos mediante una adecuada simulación de los datos experimentales, empleando la Ec. 38. Sin embargo, esto supone conocer *a priori* valores aproximados para alguno de estos términos, de forma que se puedan obtener los restantes mediante ajuste de las curvas $E-i-t$ experimentales. Esto puede desarrollarse de la siguiente forma: Dado que los términos k_s y E^0 están relacionados entre sí mediante la Ec. 41, el único término que se puede tratar de evaluar independientemente es α . Esto se realiza analizando los cambios en la constante de rapidez del proceso de reducción (k_f) a diferentes valores de potencial aplicado en dirección negativa, empleando la Ec. 37 [13]. Sin embargo, el problema principal en realizar este análisis consiste en determinar este parámetro a partir de un análisis no lineal de los datos experimentales. Para poder superar este problema, es posible realizar el análisis considerando la Ec. 37 en el espacio de Laplace, presentada como la Ec. 36.

Reordenado la Ec. 36 se obtiene la siguiente relación funcional:

$$\frac{1}{\bar{i}(s)s^{1/2}} = \frac{H}{FAk_f C_{\phi}^*} + \frac{s^{1/2}}{FAk_f C_{\phi}^*} \quad (43)$$

Así, se pueden obtener los valores de k_f para cada valor de potencial aplicado mediante el análisis lineal de la relación $1/\bar{i}(s)s^{1/2}$ vs $s^{1/2}$. Con estos datos, es posible evaluar el valor de α reorganizando la Ec. 43 y derivándola respecto al potencial aplicado

$$\frac{\partial(\ln k_f)}{\partial E} = -\frac{\alpha F}{RT} \quad (44)$$

Para realizar este análisis, es necesario transformar los datos experimentales obtenidos en el espacio i - t al espacio i - s , lo cual se puede realizar empleando la definición de transformada de Laplace (El procedimiento experimental para la obtención de estos valores se presenta en el Anexo A)

$$\bar{i}(s) = \int_0^{\infty} i(t) \exp^{-st} dt \quad (45)$$

La determinación de α mediante este procedimiento es importante, ya que este factor se relaciona con las propiedades químicas de las especies involucradas en el proceso de transferencia de carga (Ec. 34). Mientras que en otras estrategias de análisis, estos valores se determinan a partir de ajustes multiparamétricos [18, 25, 32, 33], en la estrategia experimental presentada, este valor se obtiene en forma independiente a los otros parámetros cinéticos. Puede esperarse entonces, que los valores de α obtenidos mediante la metodología presentada, permitan una mejor descripción de los procesos químicos asociados a la reacción de reducción quinona-semiquinona, a diferencia de los datos obtenidos mediante ajustes multiparamétricos. En estos últimos, no es posible determinar en que grado los valores de α son descriptivos de dichos procesos químicos o simplemente son los mejores datos de ajuste a los resultados experimentales.

Los valores de los coeficientes de difusión pueden obtenerse mediante la evaluación del comportamiento de la función H (Ec. 40) a valores de potencial más negativos que el valor de E^0 ($E \ll E^0$), donde la difusión limita la rapidez de transporte de masa. El término H se convierte entonces en

$$H = \frac{k_f}{D_Q^{1/2}} \quad (46)$$

Del valor correspondiente de k_f se pueden obtener los valores de D . De forma alternativa, dichos valores pueden obtenerse mediante una gráfica $it^{1/2}$ vs t para los transitorios de corriente obtenidos en estos mismos valores de potencial. Esta función para tiempos de respuesta largos será aproximadamente igual al comportamiento definido por la ecuación de Cottrell, de la cual puede ser determinado el valor de D [32]

Los valores de E^0 y k_s pueden obtenerse mediante un ajuste de las curvas $i(\tau)$ - E experimentales empleando la Ec. 38 con los valores de α y D obtenidos con la estrategia presentada arriba. Así, se pueden obtener los datos cinéticos deseados (Los detalles de experimentales de este proceso se presentan en el Anexo A).

2.1.3.3 Efectos de la estructura molecular en los parámetros cinéticos

En este trabajo, se obtuvieron los valores de los parámetros E^0 , k_s , α y D para los compuestos quinoides estudiados (Figura 2, Tabla 1), utilizando la estrategia arriba descrita. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

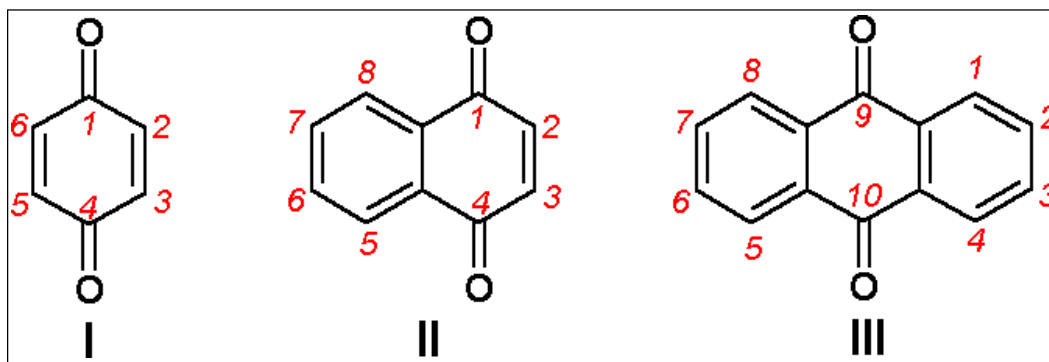


Figura 2 Estructuras generales de los compuestos quinoides estudiados. I: 1,4-benzoquinonas; II: 1,4-naftoquinonas; III: 9,10-antraquinonas. Se indica la numeración correspondiente.

Tabla 6. Parámetros cinéticos E^0 , k_s , α y D experimentalmente obtenidos para las quinonas sustituidas estudiadas

	$E^0 / \text{V vs Fc}^+/\text{Fc}$	$k_s / \text{cm s}^{-1}$	α	$D \times 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
1,4-benzoquinonas sustituidas				
TCIBQ	-0.34	0.15	0.293 +/- 0.071	1.72 +/- 0.01
TFBQ	-0.36	0.3	0.284 +/- 0.049	0.57 +/- 0.01
26CIBQ	-0.51	0.1	0.634 +/- 0.063	1.51 +/- 0.01
25CIBQ	-0.53	0.14	0.750 +/- 0.072	2.78 +/- 0.10
PhBQ	-0.84	0.15	0.607 +/- 0.079	2.02 +/- 0.06
BQ	-0.86	0.15	0.584 +/- 0.072	2.80 +/- 0.06
MeBQ	-0.93	0.09	0.514 +/- 0.064	2.51 +/- 0.04
tButBQ	-0.95	0.1	0.542 +/- 0.078	2.00 +/- 0.06
Q0	-0.97	0.13	0.271 +/- 0.051	2.10 +/- 0.03
25MeBQ	-1	0.13	0.520 +/- 0.096	2.32 +/- 0.04
26MeBQ	-1.02	0.08	0.390 +/- 0.099	2.04 +/- 0.02
26MeOBQ	-1.04	0.08	0.500 +/- 0.094	2.00 +/- 0.09
25tButBQ	-1.05	0.1	0.639 +/- 0.075	1.86 +/- 0.05
26tButBQ	-1.07	0.09	0.531 +/- 0.110	2.07 +/- 0.08
TMeBQ	-1.17	0.1	0.497 +/- 0.088	2.43 +/- 0.04
1,4-naftoquinonas 2-sustituidas				
BrNQ	-0.85	0.14	0.476 +/- 0.011	2.09 +/- 0.08
NQ	-1.03	0.12	0.586 +/- 0.017	2.04 +/- 0.04
MeNQ	-1.11	0.09	0.381 +/- 0.036	1.31 +/- 0.01
MeONQ	-1.17	0.1	0.479 +/- 0.041	2.01 +/- 0.01
9,10-antraquinonas-1-sustituidas				
CIAQ	-1.19	0.15	0.293 +/- 0.017	2.26 +/- 0.05
NH ₂ AQ	-1.37	0.14	0.416 +/- 0.036	1.51 +/- 0.01
NHCH ₃ AQ	-1.33	0.12	0.545 +/- 0.027	2.03 +/- 0.01
9,10-antraquinonas-2-sustituidas				
2CIAQ	-1.18	0.21	0.369 +/- 0.026	0.62 +/- 0.01
AQ	-1.26	0.11	0.425 +/- 0.086	0.64 +/- 0.03
2CH ₂ OHAQ	-1.28	0.09	0.592 +/- 0.045	2.29 +/- 0.03
2EtAQ	-1.29	0.09	0.392 +/- 0.025	2.18 +/- 0.03
2tButAQ	-1.30	0.09	0.434 +/- 0.057	1.80 +/- 0.05
2MeAQ	-1.31	0.2	0.467 +/- 0.080	2.46 +/- 0.03

De los valores presentados en la Tabla 6 es importante verificar que los valores de E^0 obtenidos mediante el análisis cinético son muy cercanos a los datos de $E_{1/2}$ presentados en la Tabla 1. Esto es un resultado del alto valor de la constante de transferencia de carga asociada, la cual hace que las diferencias entre E^0 y $E_{1/2}$ no sean importantes. Estos datos se obtuvieron con una precisión de ± 10 mV, dado que en esta escala se realiza el ajuste de los datos experimentales, a diferencia de los resultados mostrados en la Tabla 1, provenientes de regresiones lineales.

Por otro lado, el parámetro k_s refleja la magnitud de la constante estándar de transferencia de carga para todos los compuestos. Esto es válido, suponiendo que no hay procesos de adsorción específica que modifiquen significativamente el valor del potencial de Galvani asociado al plano externo de Helmholtz φ_d (Ec. 42). Por lo tanto, las tendencias en estos valores son útiles para comparar las propiedades de los sistemas estudiados. Para poder evaluar estos comportamientos se puede emplear la comparación entre los parámetros E^0 y k_s [20]. Esto se fundamenta en el hecho de que E^0 está asociado a las diferencias en densidades electrónicas de las quinonas neutras y sus radicales aniones, como se mostró en la sección anterior, y esta estabilidad relativa es importante en el valor de la constante de transferencia de carga k_s (Ec. 41). Dado que los datos de k_s presentan una dependencia de algunas propiedades moleculares, resulta más conveniente comparar los datos de la energía libre de activación (ΔG_r^\ddagger), que puede ser evaluada empleando la Ec. 32, evaluando el factor preexponencial (A) a partir de la teoría de colisiones:

$$A = Z = (RT / 2\pi M)^{1/2} \quad (47)$$

Los resultados de estas determinaciones se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores del factor preexponencial (A) y de la energía libre de activación (ΔG_r^\ddagger) para la primera etapa de transferencia de carga de quinonas sustituidas.

	$A / \text{cm s}^{-1} *$	$\Delta G_r^\ddagger / \text{eV} **$
1,4-benzoquinonas sustituidas		
TCIBQ	4005.630	0.262
TFBQ	4680.841	0.248
26CIBQ	4721.262	0.276
25CIBQ	4721.262	0.268
PhBQ	4627.939	0.266
BQ	6041.150	0.272
MeBQ	5683.804	0.284
tButBQ	4901.541	0.277
Q0	4653.526	0.269
25MeBQ	5382.991	0.273
26MeBQ	4843.776	0.283
26MeOBQ	5382.991	0.286
25tButBQ	4231.705	0.274
26tButBQ	4231.705	0.276
TMeBQ	4901.541	0.277
1,4-naftoquinonas sustituidas		
BrNQ	4079.552	0.264
NQ	4994.410	0.273
MeNQ	4786.615	0.280
MeONQ	4578.738	0.276
9,10-antraquinonas-1-sustituidas		
CIAQ	4032.119	0.262
NH ₂ AQ	4203.937	0.265
NHCH ₃ AQ	4077.746	0.268
9,10-antraquinonas-2-sustituidas		
2CIAQ	4032.119	0.253
AQ	4352.826	0.272
2CH ₂ OHAQ	4069.266	0.275
2EtAQ	4086.281	0.275
2tButAQ	3863.307	0.274
2MeAQ	4213.195	0.256

* Calculado con la Ec. 47 [20]; ** Calculado con la Ec. 32

La comparación entre los valores de ΔG_f^\ddagger y E^0 experimentales se presenta en la Figura 15.

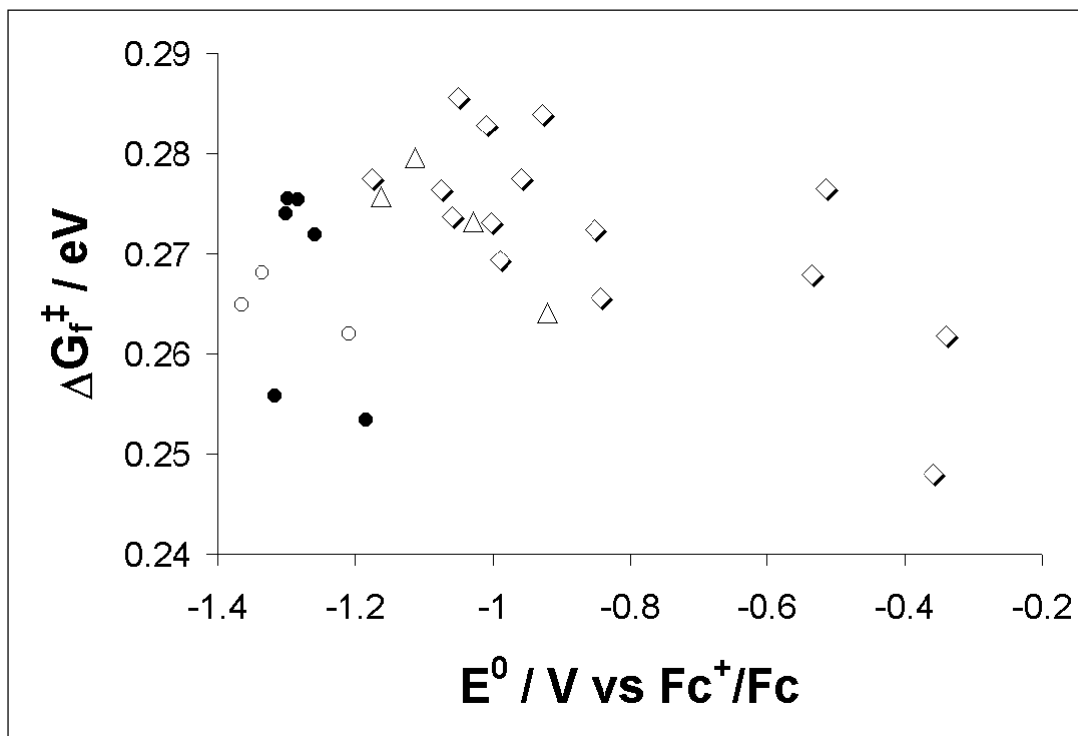


Figura 15. Variaciones experimentales de la energía libre de activación (ΔG_f^\ddagger) como función de E^0 para los compuestos quinoides estudiados. (◇) 1,4-benzoquinonas; (△) 1,4-naftoquinonas; y (○, ●) 9,10-antraquinonas 1 y 2-sustituidas respectivamente.

A partir de la Figura 15, es importante señalar la carencia de una tendencia definida entre los parámetros comparados cuando se consideran los datos en su conjunto. A pesar de ello, es posible observar que existen algunas tendencias definidas para las familias de quinonas estudiadas. Así, para las familias de 1,4-benzo y 1,4-naftoquinonas sustituidas, es posible observar una disminución en los valores de ΔG_f^\ddagger a medida que se incrementa el valor correspondiente de E^0 . En el caso de las antraquinonas (tanto para las 1 y 2- sustituidas), esta tendencia no es clara. Estas diferencias parecen estar determinadas en función de la disponibilidad de átomos de Hidrógeno ligados directamente al anillo quinoinde (α -H), ya que estas tendencias son más claras en las 1,4-benzoquinonas (con una mayor proporción de estos átomos), que en las 1,4-naftoquinonas y 9,10-antraquinonas respectivamente. Esto sugiere que la presencia de estos α -H es responsable de los cambios especiales en las propiedades químicas de las quinonas y sus intermediarios radicales. Esto

ha sido previamente estudiado en términos de la basicidad de la quinona bajo estudio [34]. Las tendencias observadas indican una dependencia del efecto electrónico del sustituyente en el valor de la energía de activación del proceso.

Para poder evaluar la magnitud de este efecto, es necesario analizar los efectos de estos sustituyentes para cada familia de quinonas estudiadas. En el caso de las 1,4-benzoquinonas sustituidas, la tendencia obtenida se presenta en la Figura 16, ordenada en términos de valor decreciente de ΔG_f^\ddagger .

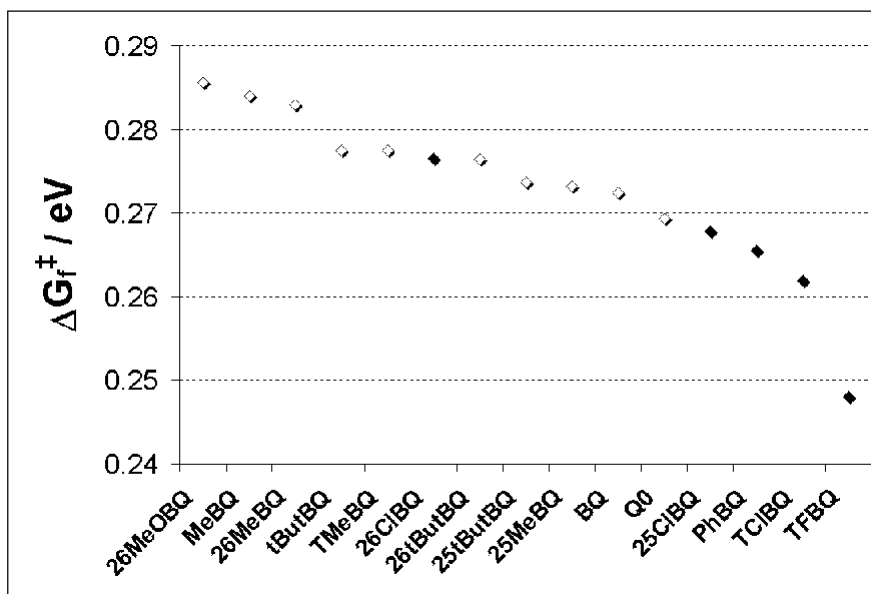


Figura 16. Variaciones experimentales de la energía libre de activación (ΔG_f^\ddagger) para 1,4-benzoquinonas sustituidas. Los puntos indicados con \blacklozenge indican los datos obtenidos para sustituyentes con carácter electroattractor ($\sigma_p > 0$, ver Tabla 1). Se considera igualmente al compuesto PhBQ.

Del análisis de la Figura 16 es posible evaluar varios puntos de interés: 1) La presencia de sustituyentes electroattractores (caracterizados por presentar valores más positivos de E^0 respecto al compuesto H sustituido, en este caso 1,4-benzoquinona), presentan valores del término ΔG_f^\ddagger menores que aquellos con sustituyentes de carácter electrodonador (Tabla 1). Esta situación se repite igualmente para la familia de 1,4-naftoquinonas (Figura 17), pero no es clara para las 9,10-antraquinonas estudiadas (Figura 18). Sin embargo, el número de puntos experimentales asociados a compuestos con sustituyentes electroattractores es muy pequeño para las dos últimas familias de compuestos,

por lo que es posible que estas tendencias no sean válidas para la totalidad de los compuestos estudiados, lo que requiere de mayor información para concluir sobre estos datos. 2) Es necesario evaluar las propiedades características de cada compuesto. Esto se pone de manifiesto mediante las diferencias experimentales en los valores de ΔG^\ddagger que ocurren entre las benzoquinonas disustituidas, a pesar de que estos compuestos presentan en general el mismo valor de E^0 . (p. ej. 26MeBQ -2,6-dimetil-1,4-benzoquinona-: 0.273 y 25MeBQ -2,5-dimetil-1,4-benzoquinona-: 0.283 eV, Tabla 7). Es importante señalar que, aunque las diferencias en los valores de ΔG^\ddagger parecen marginales, este tipo de diferencias ya han sido reportadas para comparar parámetros cinéticos en estos compuestos [20], por lo que es posible asociarlas a los fenómenos de interés.

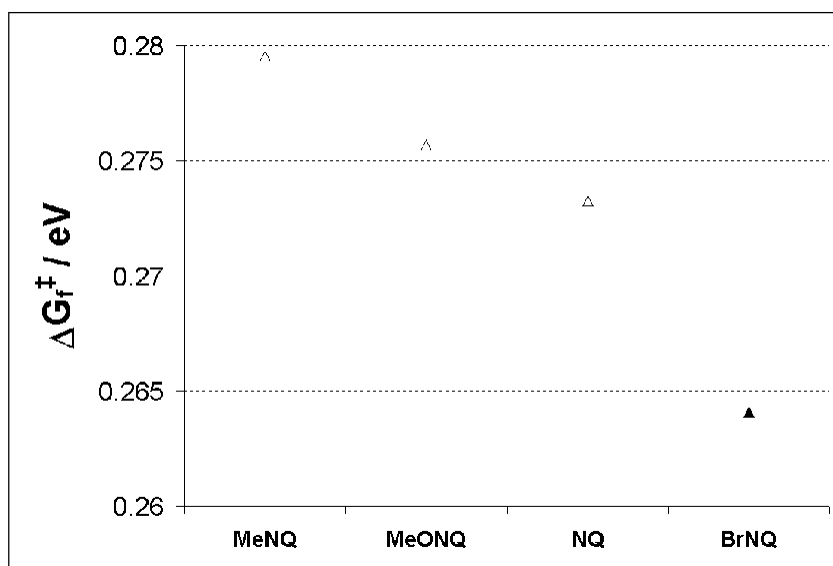


Figura 17. Variaciones experimentales de la energía libre de activación (ΔG_f^\ddagger) para 1,4-naftoquinonas sustituidas. Los puntos indicados con \blacktriangle indican los datos obtenidos para sustituyentes con carácter electroatractor ($\sigma_p > 0$, ver Tabla 1).

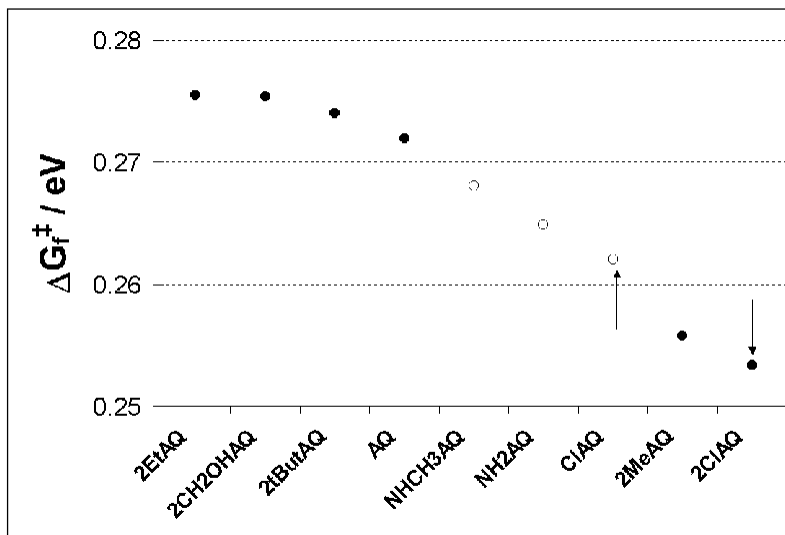


Figura 18. Variaciones experimentales de la energía libre de activación (ΔG_f^\ddagger) para 9,-10-antraquinonas-1-sustituidas (○) y 2-sustituidas (●). Se indican con flechas los datos obtenidos para los compuestos sustituidos con Cl como grupo electroattractor ($\sigma_p > 0$, ver Tabla 1).

El caso del coeficiente de transferencia electrónica α (Tabla 5) es diferente. Dado que este parámetro está relacionado con la simetría de la barrera energética [13], y es a su vez dependiente de la energía de reorganización del sistema (Ec. 29), este parámetro puede indicar el grado en que esta barrera se desplaza en mayor proporción a los reactivos ($\alpha > 0.5$) o a los productos ($\alpha < 0.5$), indicándose estos datos mediante la presencia de un estado de transición *temprano* o *tardío* respectivamente. Una comparación gráfica de estos valores para las 1,4-benzoquinonas sustituidas se presenta en la Figura 19, ordenados en valor decreciente del parámetro α correspondiente.

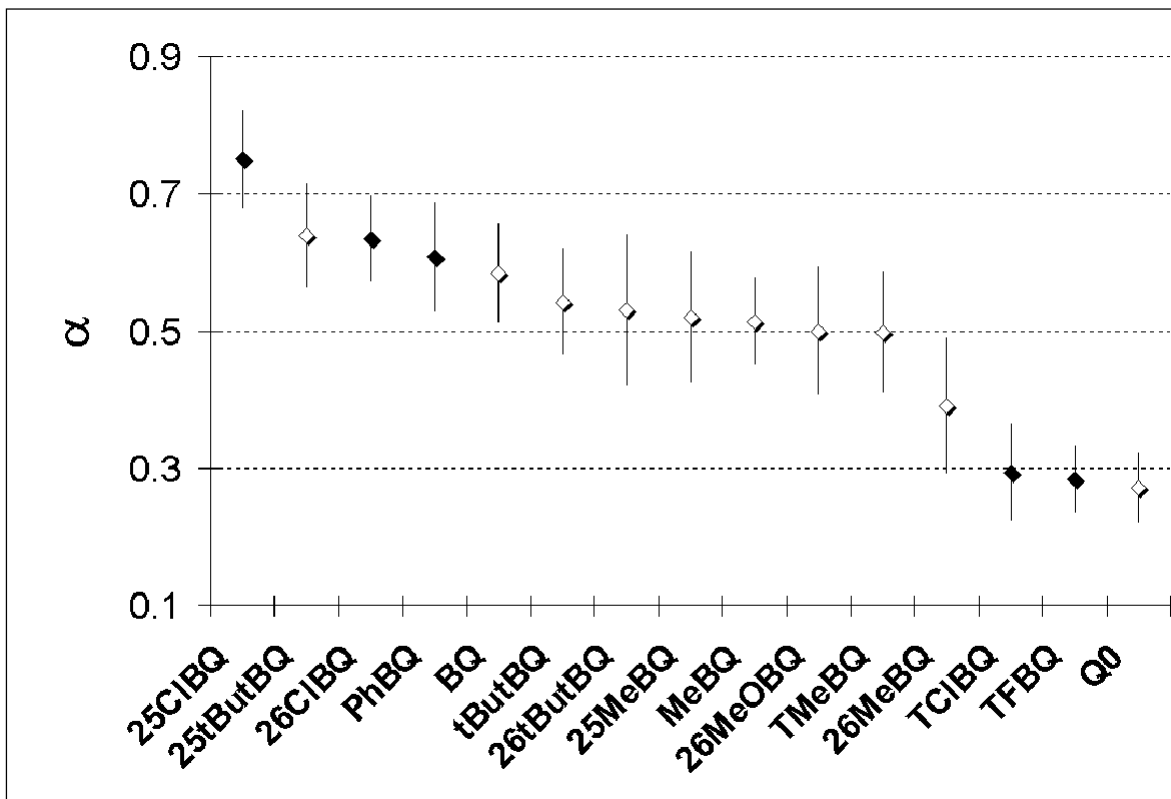


Figura 19. Datos obtenidos para el coeficiente de transferencia de carga (α) obtenidos para las 1,4-benzoquinonas sustituidas. Los puntos indicados con \blacklozenge indican los datos obtenidos para sustituyentes con carácter electroattractor ($\sigma_p > 0$, ver Tabla 1). Se considera igualmente el valor para la quinona PhBQ.

Para poder interpretar estos datos, es necesario emplear la consideración formulada por Nicholson [25], bajo la cual es posible simplificar la dependencia cinética en el término α para el análisis cinético siempre y cuando dicho valor esté comprendido en el intervalo de 0.3 - 0.7. De la Figura 19 es posible distinguir que los compuestos que tienen sustituyentes electrodonadores presentan valores de α que están en los límites de comportamiento, señalados por Nicholson, lo que sugiere que, en estos compuestos, existe la posibilidad de procesos químicos acoplados a la reacción de transferencia de carga. La excepción a este comportamiento la presenta el compuesto Q0 (2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzoquinona) y será motivo de discusión más adelante. Es interesante observar que la mayor parte de las 1,4-benzoquinonas estudiadas presentan valores de α cercanos a 0.5, lo que puede explicar el empleo de dicho valor en diferentes trabajos, como válido para todo tipo de compuestos quinoides [32, 35]. En este sentido, la determinación independiente del coeficiente de

transferencia de carga permite determinar en qué compuestos este efecto es aplicable comparado con otros.

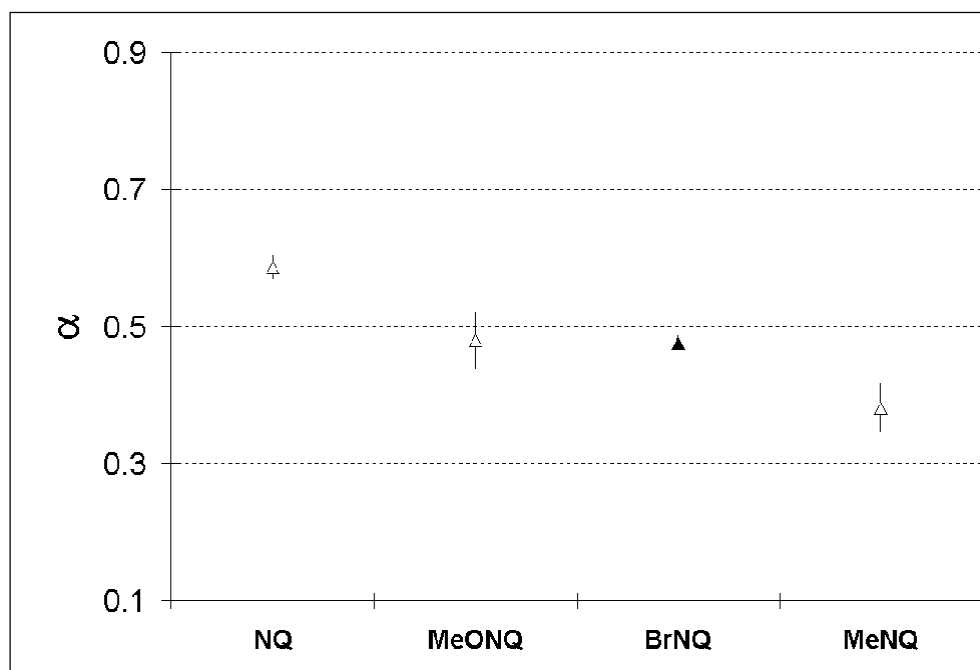


Figura 20. Datos obtenidos para el coeficiente de transferencia de carga (α) obtenidos para las 1,4-naftoquinonas 2- sustituidas estudiadas.

En el caso de las 1,4-naftoquinonas estudiadas, los valores de α son prácticamente iguales y están dentro del intervalo determinado por Nicholson (Figura 20). Los datos presentan incertidumbres relativas menores a las determinadas para las 1,4-benzoquinonas. Este comportamiento rige en general a los valores de α para las 9,10-antraquinonas estudiadas (Figura 21), de donde resalta el valor de α para CIAQ (1-cloro-9,10-antraquinona), que se encuentra en el límite del intervalo definido por Nicholson, por lo que, y al igual que para las 1,4-benzoquinonas estudiadas, esto puede reflejar la presencia de procesos químicos acoplados asociados a la transferencia de carga en este compuesto.

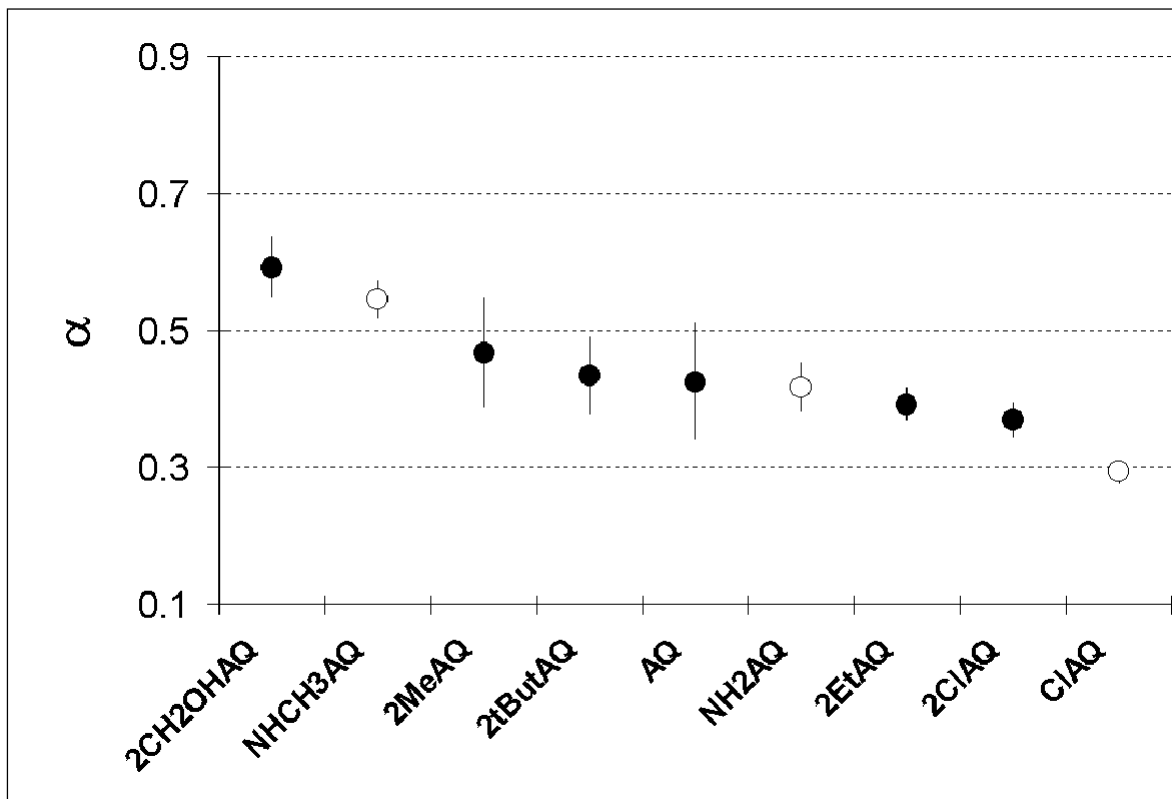


Figura 21. Datos obtenidos para el coeficiente de transferencia de carga (α) obtenidos para las 9,10-antraquinonas (○) 1-sustituidas y (●) 2-sustituidas

Los valores de α obtenidos para las diferentes quinonas podrían estar asociados a comportamientos voltamperométricos característicos, particularmente para aquellos compuestos en dichos valores estén en los límites determinados por Nicholson. Estos efectos se ponen de manifiesto al obtener voltamperogramas en velocidades de barrido altas. Para los experimentos voltamperométricos realizados, la velocidad de barrido más alta fue de 10 Vs^{-1} ya que, a velocidades mayores, los efectos generados por la corriente capacitiva incrementan de forma importante el ancho experimental de las señales obtenidas. En la Figura 22 se presentan los voltamperogramas obtenidos a $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$ para 3 compuestos que presentan, tanto los casos extremos ($\alpha \approx 0.3$ ClAQ, 1-cloro-9,10- antraquinona; $\alpha \approx 0.7$ 25ClBQ, 2,5-dicloro-1,4-benzoquinona), como el caso simétrico ($\alpha = 0.5$, 25MeBQ).

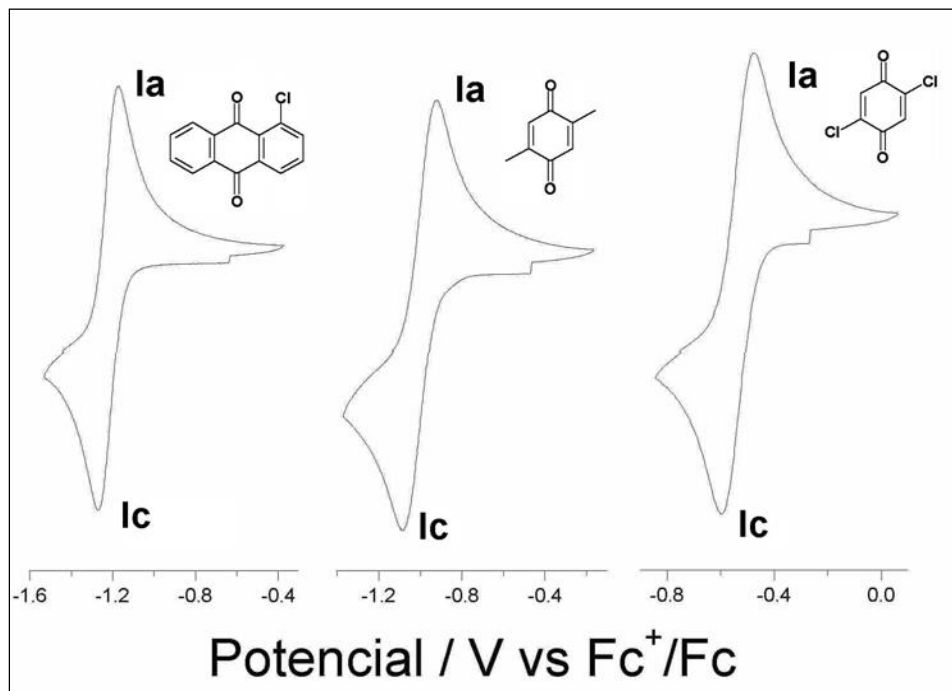


Figura 22. Voltamperogramas típicos de 1-cloro-9,10-antraquinona (AQ); 2,5-dimetil-1,4-benzoquinona (25MeBQ) y 2,5-dicloro-1,4-benzoquinona (25ClBQ) en 0.1 M Et_4NBF_4 / CH_3CN al nivel de la primera señal de reducción (I_c). E_T : Pt; E_{Aux} : Pt. $v = 10 V s^{-1}$. Se indican las señales anódicas y catódicas observadas.

Los voltamperogramas presentados en la Figura 22 no muestran cambios apreciables asociados a las diferencias de α experimentales (Tabla 6). Una forma alternativa para determinar si se existen estas diferencias, consiste en comparar los anchos experimentales de las señales voltamperométricas obtenidas, como la diferencia entre los valores de potencial de pico y de medio pico ($E_p - E_{p/2}$) correspondientes a cada pico observado. Al evaluar dicho parámetro, se obtienen diferencias entre los anchos para las señales I_c y I_a en cada compuesto. En el caso de la quinona ClAQ, el ancho de la señal I_c ($E_{pI_c} - E_{pI_c/2} = 71$ mV), es mayor que el ancho de la señal I_a ($E_{pI_a} - E_{pI_a/2} = 60$ mV) correspondiente. Por otro lado, el ancho de la señal I_c para la quinona 25MeBQ ($E_{pI_c} - E_{pI_c/2} = 90$ mV) es prácticamente igual al valor del ancho de la señal I_a ($E_{pI_c} - E_{pI_c/2} = 92$ mV). Para la quinona 25ClBQ, los resultados muestran que la señal I_c es menos ancha ($E_{pI_c} - E_{pI_c/2} = 67$ mV) que la señal I_a asociada ($E_{pI_c} - E_{pI_c/2} = 76$ mV). Estos resultados son compatibles con lo esperado para comportamientos voltamperométricos regidos por los valores de α correspondientes a cada compuesto (Tabla 6).

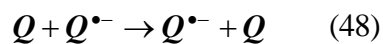
El hecho de que los parámetros voltamperométricos no hayan mostrado una mayor influencia por los valores de α obtenidos sugiere que los efectos capacitivos que se presentan para estos experimentos limitan las escalas de tiempo (de aproximadamente 50 ms), en donde los experimentos son confiables por esta metodología. Para poder observar de forma más pronunciada dichos efectos, los voltamperogramas correspondientes tendrían que haber sido obtenidos en escalas de tiempo compatibles con las empleadas para los experimentos cronoamperométricos utilizados (0.5 ms) para la determinación de los parámetros cinéticos. Esto sugiere que, en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, el desempeño de los métodos cronoamperométricos para la evaluación de los efectos de la cinética de transferencia de carga es mejor que el de los experimentos voltamperométricos realizados.

2.1.3.4 Estimación de las energías de reorganización interna y externa

Hasta este punto, se ha mostrado que los valores de ΔG^\ddagger presentan una dependencia mayor con la capacidad electroattractora o electrodonadora de un sustituyente determinado. Sin embargo, los resultados experimentales por sí mismos no permiten deducir la contribución relativa de este efecto electrónico en las energías de reorganización totales para cada compuesto. Para poder evaluar esta proporción, se requiere realizar cálculos de estructura electrónica que permitan calcular la magnitud de los efectos de reorganización en los valores de ΔG^\ddagger .

La energía de reorganización interna (λ_i) contiene información sobre la reorganización electrónica que ocurre durante la transformación quinona-semiquinona. Como se mencionó anteriormente, su magnitud puede ser evaluada a partir de la estimación de las constantes de fuerza k_j de cada uno de los j modos normales de vibración así como sus cambios respecto a la coordenada respectiva en el reactivo q_j (Q en este caso), y el producto (Q^\bullet), sobre todas las posibles vibraciones de las especies (Ec. 30). Sin embargo, este procedimiento puede ser especialmente tedioso cuando se requiere su evaluación mediante cálculos de estructura electrónica, dado que demandaría evaluar los cambios en

las coordenadas nucleares para todas las posiciones posibles tanto para la especie neutra como para la especie semiquinona. Asimismo, estos cálculos requerirían el empleo de conjuntos de funciones de base que pudieran considerar la mayor parte posible, de los efectos de correlación e intercambio electrónicos, términos que son particularmente importantes para moléculas pequeñas como las quinonas [36]. Un método más sencillo para estimar el término λ_i fue presentado por Nelsen [37] y ha sido empleado recientemente por Li [38] para evaluar energías de reorganización de procesos de transferencia de carga en fase gaseosa. En este método, las energías de reorganización internas pueden ser estimadas a partir de las diferencias energéticas que ocurren durante el curso de una reacción de auto intercambio electrónico, que para el caso de la transferencia de carga quinona-semiquinona estaría representada por la siguiente ecuación química



Esto sucede dado que, en este tipo de reacciones, las configuraciones electrónicas del reactivo y el producto se ajustan a ser las mismas sin transferir de manera efectiva el electrón [37]. Por tanto, la energía de reorganización interna para la reacción de autointercambio ($\lambda_{i,exch}$) (Ec. 48) puede estimarse mediante la siguiente fórmula:

$$\lambda_{i,exch} = [E(N \text{ como } RA) - E(N \text{ como } N)] + [E(RA \text{ como } N) - E(RA \text{ como } RA)] \quad (49)$$

Donde los términos $E(X \text{ como } Y)$ se definen de la misma forma que los calculados en la sección 1.1.5.3 (Tabla 2) y representan la energía de la especie X evaluada en la estructura molecular optimizada de la especie Y. En el caso de una reacción de transferencia electrónica heterogénea, donde sólo participa una especie como reactivo, la energía de reorganización interna estará dada por

$$\lambda_i = \lambda_{i,exch} / 2 \quad (50)$$

La contribución a la energía de activación de Gibbs, o ΔG_i^\ddagger , será por tanto de

$$\Delta G^\ddagger_i = \lambda_i / 4 \quad (51)$$

Para poder comparar los datos obtenidos en términos de las energías de reorganización, es necesario evaluar de manera simultánea el valor del término λ_o , dado que es a este último al que se le atribuyen los mayores efectos en los parámetros de cinética de transferencia de carga para el proceso quinona-semiquinona. Este término puede ser evaluado empleando la Ec. 31, para lo cual es necesario estimar los valores del radio de la especie solvatada (a_{Ox}). Estos valores pueden estimarse empleando la relación de Stokes- Einstein:

$$a_{Ox} = \frac{k_B T}{P \pi \eta D_{Ox}} \quad (52)$$

donde el parámetro P depende de la forma que tiene la molécula solvatada y usualmente se considera con un valor de 6 o 4, cuya selección proviene de la relación de radios entre la molécula y el disolvente. En el caso de las quinonas en acetonitrilo se ha considerado un valor de P = 6. k_B representa la constante de Boltzmann ($1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), η representa la viscosidad del medio ($0.00104 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [39]) y D corresponde al valor experimental del coeficiente de difusión (Tabla 6).

Los valores calculados para cada término de la energía de reorganización (λ_i y λ_o), así como los valores de a_{Ox} evaluados con la Ec. 52, se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores estimados para los parámetros λ_i y λ_o para las quinonas estudiadas.

	$\lambda_i / 4 / \text{eV}$	$\lambda_o / 4 / \text{eV}$	$a_{\text{ox}} / \text{\AA}$
1,4-benzoquinonas sustituidas			
TCIBQ	0.044	0.078	10.14
TFBQ	0.050	0.026	8.64
26CIBQ	0.053	0.068	7.50
25CIBQ	0.053	0.125	10.50
PhBQ	0.043	0.091	11.29
BQ	0.060	0.126	9.05
MeBQ	0.056	0.113	36.84
tButBQ	0.057	0.090	7.55
Q0	0.050	0.095	10.29
25MeBQ	0.054	0.105	10.00
26MeBQ	0.054	0.092	13.91
26MeOBQ	0.055	0.090	12.21
25tButBQ	0.059	0.084	10.50
26tButBQ	0.063	0.093	8.37
TMeBQ	0.055	0.110	10.40
1,4-naftoquinonas 2-sustituidas			
BrNQ	0.023	0.094	10.05
NQ	0.053	0.092	10.29
MeNQ	0.051	0.059	16.03
MeONQ	0.049	0.091	10.45
9,10-antraquinonas-1-sustituidas			
CIAQ	0.060	0.102	9.29
NH ₂ AQ	0.063	0.068	13.91
NHCH ₃ AQ	0.062	0.092	10.34
9,10-antraquinonas-2-sustituidas			
2CIAQ	0.054	0.028	33.87
AQ	0.043	0.029	32.81
2CH ₂ OHAQ	0.061	0.103	9.17
2EtAQ	0.055	0.098	9.63
2tButAQ	0.042	0.081	11.67
2MeAQ	0.042	0.111	8.54

Los valores calculados empleando los procedimientos descritos están en el mismo orden de magnitud que otros datos informados en la literatura [20], aunque presentan algunas variaciones particulares. En el caso de λ_i , los valores obtenidos en este trabajo son, en general, mayores a los datos informados en la literatura [20]. Este resultado es interesante, dado que muestra que la proporción en que el término λ_i influye en la energía de reorganización total es más importante de lo que se ha reportado a la fecha. Con la metodología de cálculo empleada, basada en el método PM3, se puede observar que los efectos de reorganización interna representan en promedio un 25% de la energía de reorganización total. Dicho porcentaje podría incrementarse si se consideran métodos que tomen en cuenta la correlación e intercambio electrónicos, empleando métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. Para los fines de este trabajo, estos cálculos no fueron considerados.}

Los valores obtenidos (Tabla 8) muestran que el término λ_i asociado a compuestos con sustituyentes electrodonadores es en general menor al mismo parámetro obtenido al analizar a las quinonas con sustituyentes electroattractores (Figura 23).

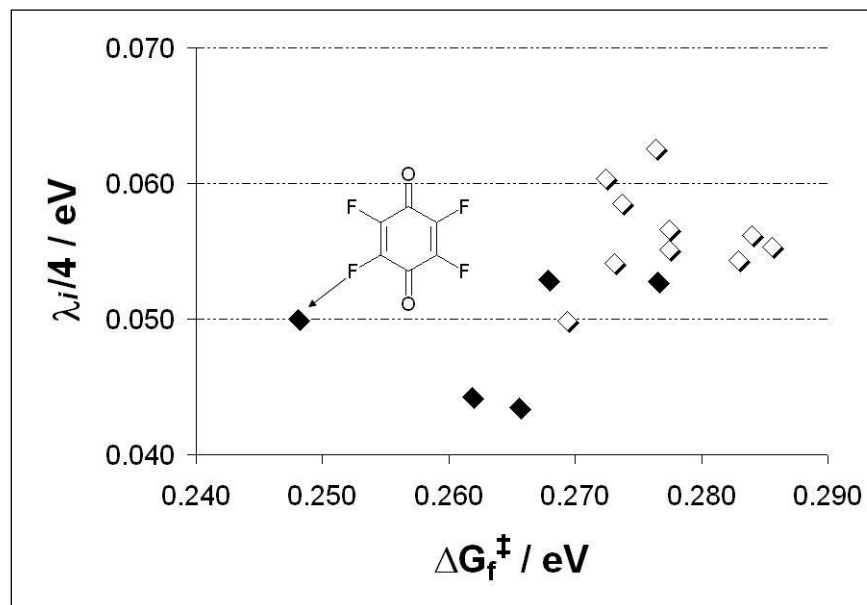


Figura 23. Comparación entre los valores calculados para λ_i y la energía libre de activación (ΔG_f^\ddagger) para las 1,4-benzoquinonas sustituidas. Los puntos indicados con ◆ indican los datos obtenidos para sustituyentes con carácter electroattractor ($\sigma_p > 0$, ver Tabla 1).

El valor del compuesto TFBQ no está dentro del mismo conjunto de datos obtenido para el resto de las quinonas estudiadas. Esto es una consecuencia de que el método semiempírico PM3 no es adecuado para describir la estructura electrónica de esta molécula, como se mostró en la Sección 1.1.5.3. En el caso de las 1,4-naftoquinonas y 9,10-antraquinonas estudiadas no es posible observar la presencia de una comparación similar, por lo que la magnitud de los efectos electrónicos en los valores de ΔG^\ddagger experimentales no son claros para estas moléculas (Figuras 24 y 25).

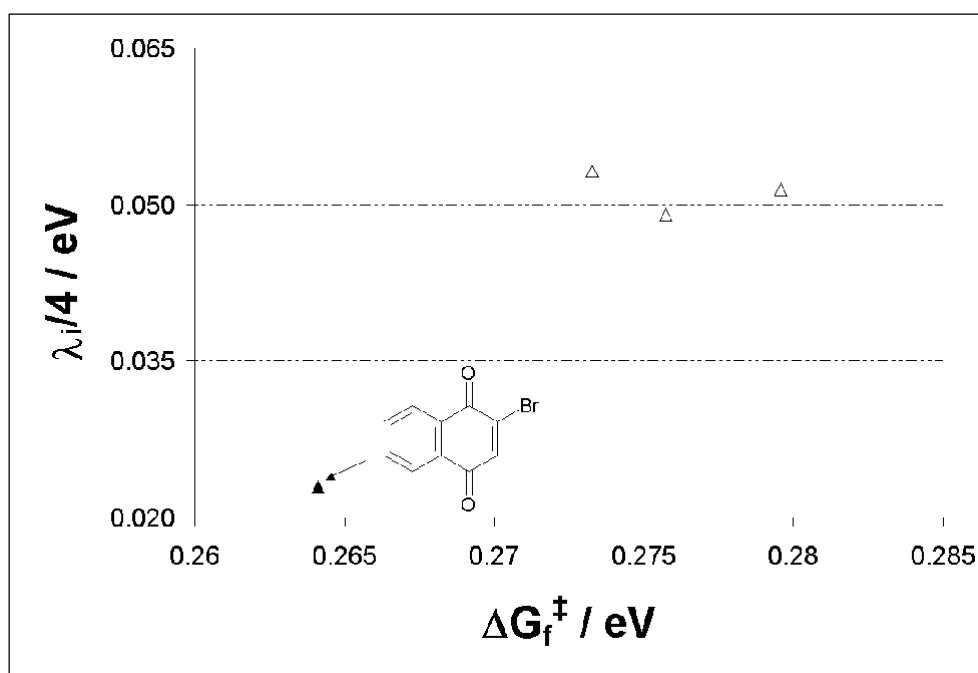


Figura 24. Comparación entre los valores calculados para λ_i y la Energía Libre de Activación ΔG^\ddagger para las 1,4-naftoquinonas sustituidas. Se indica el dato correspondiente a la molécula BrNQ

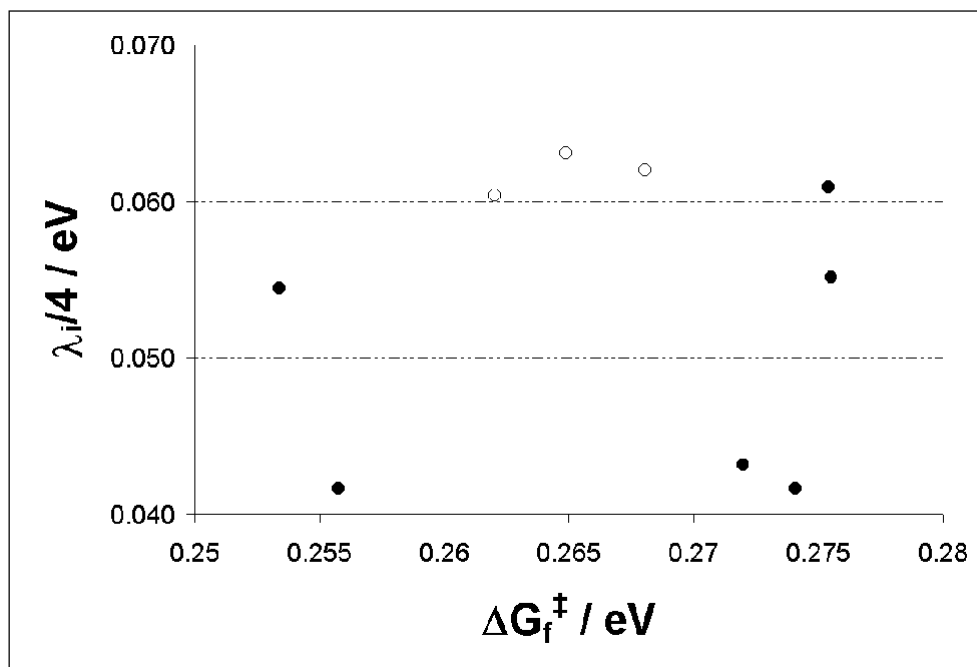


Figura 25. Comparación entre los valores calculados para λ_i y la Energía Libre de Activación ΔG_f^\ddagger para las 9,10-antraquinonas (○) 1-sustituidas y (●) 2-sustituidas.

A pesar de que este análisis permite suponer que los valores de ΔG_f^\ddagger para las 1,4-benzoquinonas estudiadas presenta una dependencia de los efectos electrónicos dados por el conjunto de sustituyentes presentes en las moléculas, dicha tendencia no permite explicar las diferencias en comportamiento que se observan para las quinonas disustituidas (Tabla 6). Dado que estos compuestos presentan variaciones en sus valores de coeficiente de difusión, es posible observar si estas diferencias son compatibles con el término de reorganización externa (λ_o). Esto puede evaluarse graficando ΔG_f^\ddagger como función de $1/a_{Ox}$, lo que generará una línea recta si ΔG_f^\ddagger es dependiente del radio de la molécula, asumiendo que λ_i es a su vez independiente de dicho radio. La gráfica obtenida se muestra en la Figura 26, en donde los valores del radio a_{Ox} para cada quinona fueron evaluados de acuerdo a la Ec. 52.

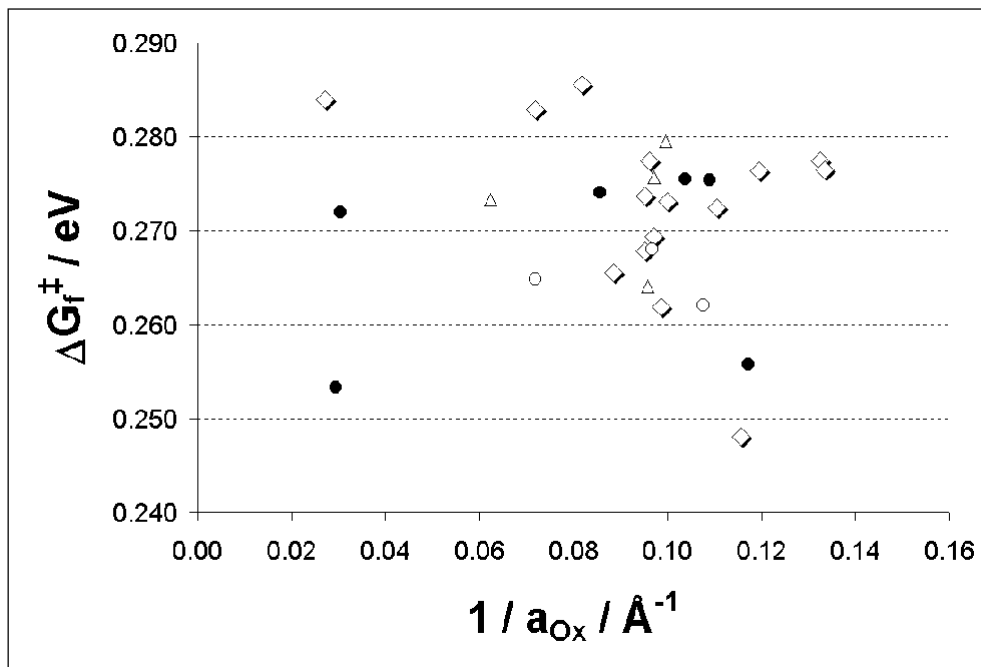


Figura 26. Variaciones experimentales de la energía libre de activación (ΔG_f^\ddagger) como función de $1/a_{Ox}$ para los compuestos quinoides estudiados. (\diamond) 1,4-benzoquinonas; (Δ) 1,4-naftoquinonas; y (\circ , \bullet) 9,10-antraquinonas 1 y 2-sustituidas respectivamente.

En el caso de que el término ΔG_f^\ddagger estuviera gobernado por el tamaño de la molécula, como ha sido informado por otros autores [20, 23], se esperaría que la relación (ΔG_f^\ddagger) vs $1/a_{Ox}$ fuera lineal; los datos obtenidos en este trabajo (Figura 24) no sugieren esta tendencia. Sólo, en términos generales, puede observarse que a medida que el radio de la quinona se incrementa, los valores de ΔG^\ddagger aumentan, situación opuesta a la esperada si el término de reorganización externa (λ_o), fuera el más importante en los valores de ΔG_f^\ddagger .

Así, los efectos electrónicos de los sustituyentes presentes en la quinona de interés, evaluados mediante el término de reorganización interna λ_i , son en general responsables de las variaciones entre los parámetros cinéticos de las quinonas estudiadas. Sin embargo, existen comportamientos cinéticos de quinonas (p. ej. entre 25MeBQ y 26MeBQ, Tabla 8) que sugieren la existencia de fenómenos adicionales asociados a su estructura química particular. Estas diferencias estructurales serían las causantes de su diferencia en comportamiento electroquímico. Considerando que el término de reorganización interna (λ_i) es el más importante para estos compuestos, es posible presumir que estos factores de

reactividad adicionales estarán asociados a diferencias en reactividad de las semiquinonas correspondientes. Con el fin de validar esta propuesta, se realizó un estudio espectroelectroquímico con Resonancia del Espín Electrónico (ESR) para comparar las estructuras semiquinona formadas entre los diferentes compuestos.

2.1.3.5 Efectos de la estructura electrónica de la semiquinona en los parámetros cinéticos para las 1,4-benzoquinonas sustituidas

Como se discutió en la sección anterior, la descripción de los parámetros cinéticos asociados a la reacción de transferencia de carga quinona-semiquinona no es satisfactoria para todos los compuestos estudiados en términos de sus energías de reorganización interna y externa. A pesar de ello, el efecto electrónico del sustituyente presente en la quinona parece ser el término más importante en los datos cinéticos.

Esto sugiere que los datos cinéticos dependen de una forma importante, en la manera en que las propiedades moleculares locales cambian para cada molécula estudiada. La densidad electrónica local es un parámetro que ha probado ser útil para la discusión de las propiedades de quinonas sustituidas, ya que resulta muy sensible a los cambios provocados por la presencia y número de diferentes sustituyentes [40]. Este tipo de estudios revelan que las diferencias de densidad están determinadas por la manera en que se reorganiza dicha densidad electrónica al generar la especie semiquinona. En este sentido, el empleo de determinaciones de ESR (Resonancia del Espín Electrónico por sus siglas en inglés) permite evaluar la densidad de espín en diversas regiones de la molécula. Esto se realiza mediante estudios espectroelectroquímicos, colocando en la cavidad resonante de un espectrómetro de ESR, la celda electroquímica donde se generan las especies radicales (La descripción experimental de este dispositivo, así como las generalidades de esta técnica se presentan en el Anexo B)

La información sobre la densidad de espín puede obtenerse analizando los espectros experimentales de ESR, como los presentados en la Figura 27.

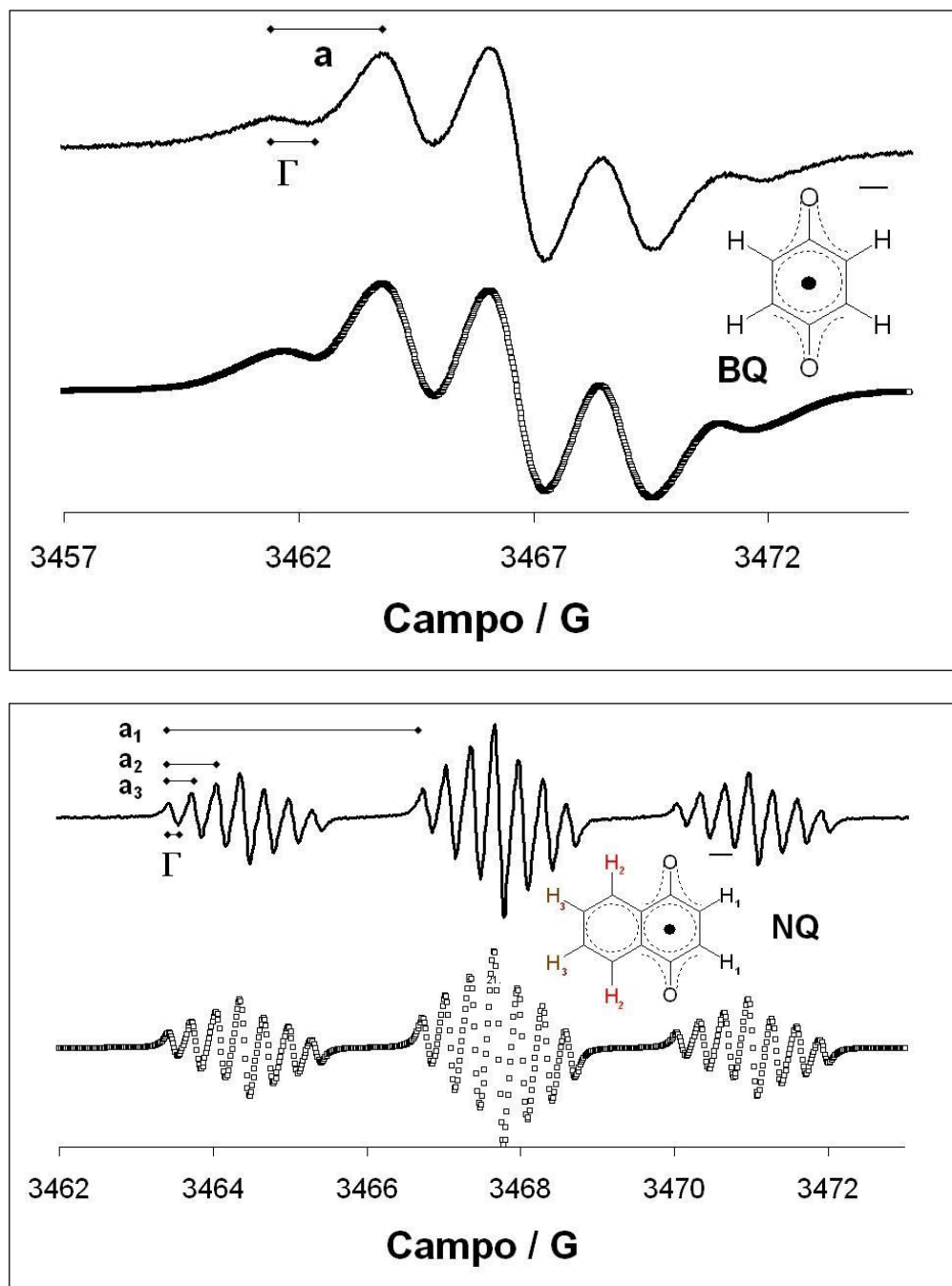


Figura 27. Espectro experimental obtenido para las semiquinonas electrogeneradas in-situ de 1 mM 1,4-benzoquinona (BQ, $E_{\text{aplicado}} = -1.1 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$), 1,4-naftoquinona (NQ, $E_{\text{aplicado}} = -1.3 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$) y 9,10-antraquinona (AQ, $E_{\text{aplicado}} = -1.4 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$) en 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$. Amplitud de modulación: 0.01 G. Los términos a y Γ representan las constantes de acoplamiento hiperfino espín-núcleo y el ancho de la señal, respectivamente.

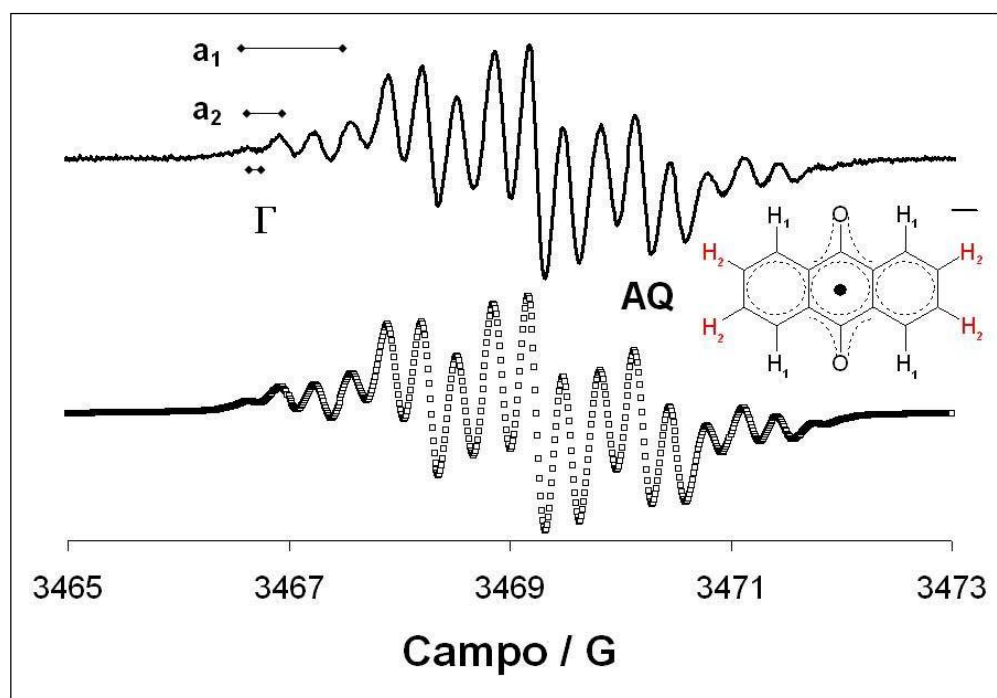


Figura 27. Continuación

A partir de los espectros de ESR obtenidos para un conjunto de compuestos, es posible realizar la descripción de la densidad de espín en el sistema, empleando una estrategia de análisis adecuada. En primer lugar, del espectro experimental se pueden medir los valores de la constante de acoplamiento hiperfino espín-núcleo (a), a partir de las diferencias entre cada máximo presente en el espectro (Figura 27). El número de constantes de acoplamiento que se observen estará determinado por la cantidad de átomos con los que pueda presentarse una interacción. Por ejemplo, a partir del patrón espectral en forma de quinteto de la semiquinona de la 1,4-benzoquinona (Figura 27), se obtienen cuatro constantes de acoplamiento que presentan el mismo valor. Esto sugiere que el acoplamiento está determinado por la interacción del espín electrónico con cuatro núcleos equivalentes con espín $\frac{1}{2}$. En el caso del radical anión correspondiente a la 1,4-naftoquinona (Figura 27) a, a partir del análisis espectral se obtiene la presencia de 3 valores de a , cada uno de los cuales presenta una multiplicidad 2. Esto sugiere la interacción del espín electrónico con 3

=====
conjuntos de núcleos de espín 1, estando cada uno de estos conjuntos, conformado por dos núcleos equivalentes de espín $\frac{1}{2}$, pero con diferente valor de a . Para la semiquinona de la 9,10-antraquinona, el espectro observado (Figura 27) es compatible con la presencia de sólo 2 constantes de acoplamiento hiperfino espín-núcleo, cada una de ellas con 4 núcleos de espín $= \frac{1}{2}$.

Es importante señalar que el número de constantes de acoplamiento puede ser propuesto *a priori*, considerando algunos factores presentes en las estructuras químicas de las especies bajo estudio. La interacción espín-núcleo observable experimentalmente está asociada a la interacción del espín electrónico con los átomos de hidrógeno que están en la estructura de la semiquinona estudiada. La baja abundancia relativa de especies con espín nuclear neto para los átomos de O y C presentes evita que sean observables los acoplamientos espín electrónico-núcleo correspondientes. Considerando este hecho, la multiplicidad de las correspondientes señales estará determinada por el número de átomos de hidrógeno químicamente equivalentes que se encuentren en la estructura. Así, para la 1,4-benzoquinona, el espectro indica que los cuatro átomos de hidrógeno presentes en la estructura son químicamente equivalentes. Una situación distinta ocurre para la 1,4-naftoquinona, donde la simetría del sistema hace que existan tres grupos, con dos átomos de hidrógeno cada uno (Figura 27), químicamente equivalentes. Para la 9,10-antraquinona, es posible suponer que existirán dos grupos de átomos de hidrógeno químicamente equivalentes, estando cada grupo conformado por 4 átomos de hidrógeno (Figura 27).

Aunque esto representa un avance en la descripción de experimento, en el caso de las quinonas 1,4-naftoquinona y 9,10-antraquinona, donde se determina la presencia de varias constantes de acoplamiento experimentales, no es directa la asignación de cada constante de acoplamiento. Esta asignación es sumamente importante, dado que estas constantes de acoplamiento están directamente relacionadas con la densidad de espín (ρ) presente en cada sitio de la molécula., de acuerdo a la relación propuesta por McConnell [41, 42]:

$$a = Q\rho \quad (53)$$

El término Q es una constante de proporcionalidad asociada a la naturaleza del acoplamiento en cuestión. Así, para realizar dicha asignación es necesario evaluar la densidad de espín del sistema partir de resultados de cálculos de estructura electrónica para cada especie semiquinona estudiada (Figura 28).

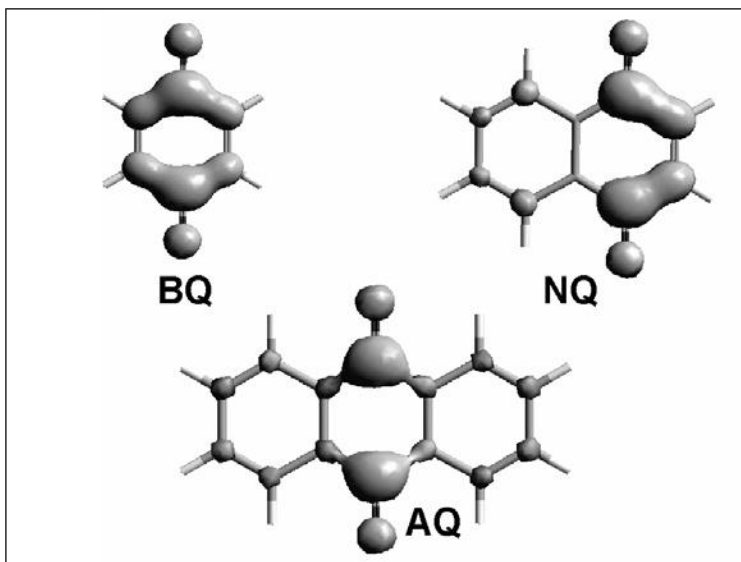


Figura 28. Contornos de densidad de espín calculada con el método PM3 para la 1,4-benzoquinona (BQ), 1,4-naftoquinona (NQ) y 9,10-antraquinona (AQ). Se muestran las isosuperficies calculadas a 0.004.

A partir de los cálculos realizados, se evaluaron las poblaciones de espín asociadas a cada sitio de la molécula. Se correlacionaron entre sí los valores obtenidos para los átomos de C que soportan a los átomos de hidrógeno en la estructura, con los correspondientes datos de constante de acoplamiento. Los valores de las constantes de acoplamiento hiperfino determinadas experimentalmente para los compuestos estudiados, y asignadas de acuerdo a la metodología arriba descrita, se presentan en las Tablas 9 y 10.

El ancho de la señal (Γ , Figura 27), está asociado a la relajación que ocurre por la presencia de procesos químicos que se involucren al radical electrogenerado. Estos procesos pueden provenir de fenómenos químicos acoplados, intercambio de espines, autointercambio electrónico (mencionado arriba como modelo para evaluar parámetros cinéticos), intercambio de protones, entre otros. Los valores obtenidos se presentan en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Constantes de acoplamiento hiperfino espín-núcleo (a) y anchos relativos de señal experimentales para las 1,4-benzoquinonas y 1,4-naftoquinonas estudiadas.

	a_2 / G	a_3 / G	a_5 / G	a_6 / G	a_{CH_3} / G	a_X / G	Γ / G	
1,4-benzoquinonas sustituidas								
TCIBQ	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.27	
TFBQ	NA	NA	NA	NA	NA	3.98	0.36	
26CIBQ	NA	2.66	2.66	NA	NA	NA	0.34	
25CIBQ	NA	ND	NA	ND	NA	NA	0.42	
PhBQ	NA	2.34	2.35	2.34	NA	NA	0.32	
BQ	2.350	2.35	2.35	2.35	NA	NA	0.76	
MeBQ	NA	1.91	2.56	2.55	1.89	NA	0.2	
tButBQ	NA	2.04	2.61	2.48	NA	NA	0.28	
Q0	NA	NA	NA	2.26	2.25	NA	0.12	
25MeBQ	NA	1.97	NA	1.97	2.16	NA	0.07	
26MeBQ	NA	2.21	2.21	NA	1.85	NA	0.19	
26MeOBQ	NA	1.90	1.9	NA	0.6 *	NA	0.09	
25tButBQ	NA	2.23	NA	2.23	NA	NA	0.17	
26tButBQ	NA	2.03	2.03	NA	NA	NA	0.18	
TMeBQ	NA	NA	NA	NA	1.93	NA	0.15	
	a_2 / G	a_3 / G	a_5 / G	a_6 / G	a_7 / G	A_8 / G	a_{CH_3} / G	Γ / G
1,4-naftoquinonas sustituidas								
BrNQ	NA	3.67	ND	ND	ND	ND	NA	0.97
NQ	3.30	3.30	0.63	0.30	0.30	0.63	NA	0.09
MeNQ	NA	2.69	0.37	0.63	0.77	0.22	2.70	0.15
MeONQ	NA	1.68	1.23	0.70	0.45	0.09	0.73 *	0.13

* Los protones equivalentes asignados a este grupo corresponden a los presentes en el grupo CH_3O sustituyente. NA: No Aplicable dado que la posición está sustituida con un grupo diferente a H. ND: No Determinado al no poder distinguirse experimentalmente. Las posiciones de los acoplamientos están referidas a la numeración presentada en la Figura 2, y se realizaron considerando las densidades de espín evaluadas por el método PM3

Tabla 10. Constantes de acoplamiento hiperfino espín-núcleo (a) experimentales para las 9,10-antraquinonas 1 y 2-sustituidas estudiadas.

	a ₁ / G	a ₂ / G	A ₃ / G	a ₄ / G	a ₅ / G	a ₆ / G	a ₇ / G	a ₈ / G	aCH ₃ / G
9,10-antraquinonas-1-sustituidas									
CIAQ	NA	1.11	0.2	0.27	0.69	0.430	1.03	0.9	NA
NH₂AQ *	NA	1.19	1.68	1.65	1.44	1.56	0.95	1.08	NA
NHCH₃AQ *	NA	1.18	1.67	1.64	1.45	1.57	0.96	1.09	NA
9,10-antraquinonas-2-sustituidas									
2CIAQ	0.97	NA	0.26	0.23	0.4	0.38	0.90	0.82	NA
AQ	0.30	0.97	0.97	0.30	0.30	0.97	0.97	0.30	NA
2CH₂OHAQ	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2EtAQ	0.67	NA	0.20	0.50	0.34	ND	0.50	0.50	0.86 **
2tButAQ	0.86	NA	0.86	0.85	0.34	0.21	0.21	0.42	NA
2MeAQ	1.12	NA	0.16	0.32	0.2	ND	0.44	0.43	0.86 **

* Los datos de estos compuestos fueron estimados a partir de los valores de a obtenidos para CIAQ. ** Los protones equivalentes asignados a este grupo corresponden a los presentes en el grupo CH₃O sustituyente. NA: No Aplicable dado que la posición está sustituida con un grupo diferente a H. ND: No Determinado al no poder distinguirse experimentalmente (valor cercano a 0). Las posiciones de los acoplamientos están referidas a la numeración presentada en la Figura 2, y se realizaron considerando las densidades de espín evaluadas por el método PM3

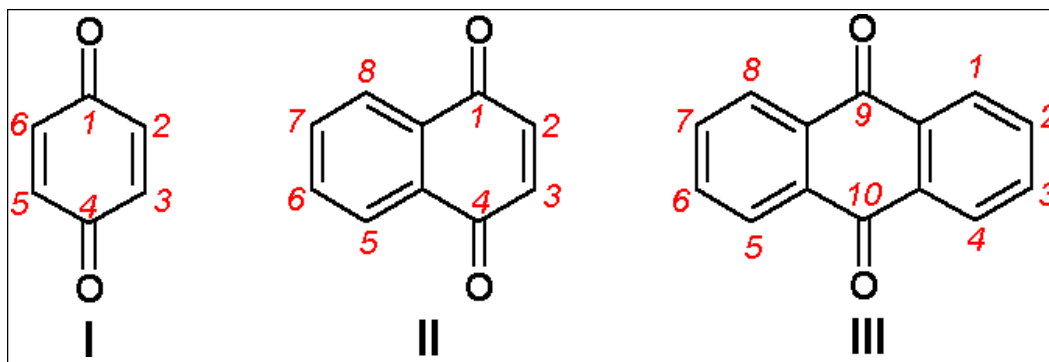


Figura 2

Los resultados experimentales sugieren algunas reglas para el análisis de las diferencias en reactividad cinética de los compuestos estudiados. En general, es posible observar que la magnitud de las constantes de acoplamiento hiperfino varía dependiendo de la familia de quinonas a comparar: 1,4-benzoquinonas $0.6 < a < 2.66$; 1,4-naftoquinonas $0.09 < a < 3.67$; 9,10-antraquinonas $0.23 < a < 1.19$. Esto es un resultado de la presencia de los grupos α -H, cuya cercanía a la función quinona hace que tengan valores de la constante de acoplamiento mayores que los presentados por átomos de H que no están directamente ligados a la quinona (p. ej. los grupos a_{5-8} para las 1,4-naftoquinonas y a_{1-4} , a_{5-8} para las antraquinonas, Figura 27). Esto sugiere que la presencia de este tipo de átomos promueve la aparición de patrones distintos de densidad de espín para las moléculas, lo que puede explicar las diferencias observadas en los parámetros cinéticos para cada familia de compuestos. Esto puede evaluarse a partir de la comparación de las densidades de espín entre las quinonas H-sustituidas de cada familia (Figura 26)

El efecto de un sustituyente determinado en la densidad de espín puede evaluarse a partir de la comparación de las diferencias en densidad de espín que presentan los compuestos con sustituyentes con diferente carácter electroattractor y electrodonador. En este punto, es interesante comparar gráficamente los valores obtenidos para las densidades de espín con el núcleo de hidrógeno en la posición 3 en las 1,4-naftoquinonas 2-sustituidas (Figura 29).

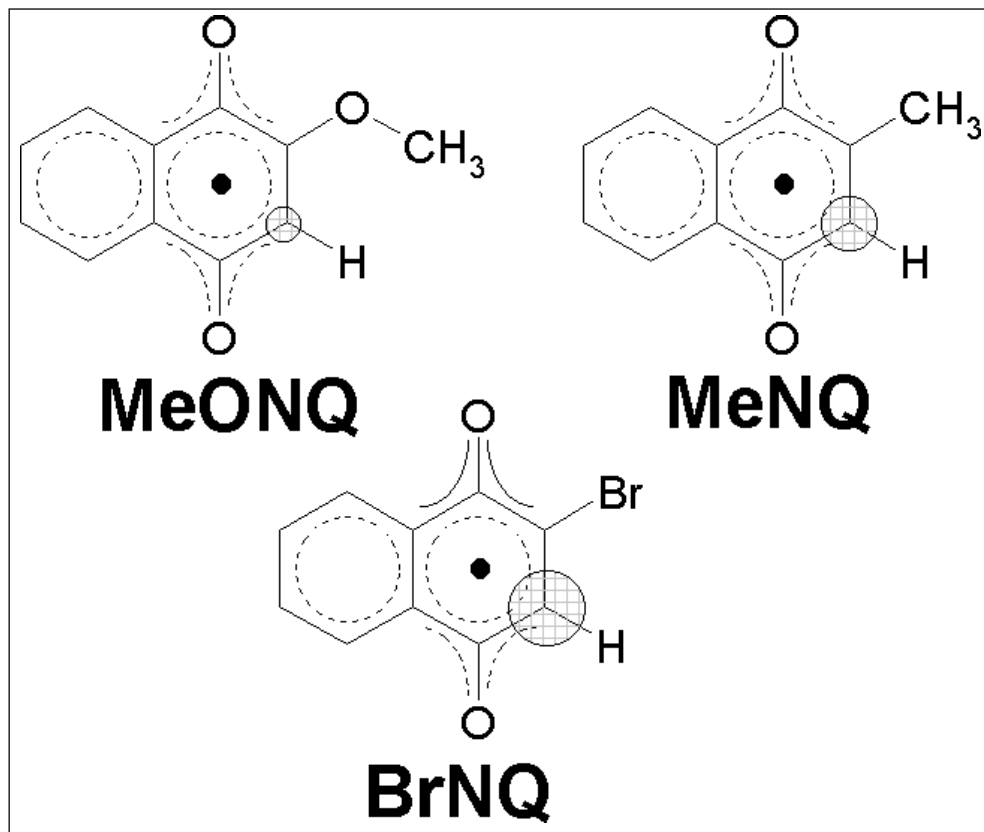


Figura 29. Patrones de densidad de espín experimental para las 1,4-naftoquinonas sustituidas estudiadas. Se indica con un círculo la densidad de espín proporcional para el grupo α -H en la posición 3 de la molécula para cada compuesto.

Las diferencias presentadas por las 1,4-naftoquinonas estudiadas sugieren que la densidad de espín asociada al átomo de hidrógeno en la posición C-3 aumenta a medida que se incrementa el carácter electroatractor del sustituyente presente en la estructura de las 1,4-naftoquinona correspondiente. Es importante señalar que, para el trazo de las estructuras representadas en la Figura 29, se emplearon los datos experimentales de a disponibles, dado que se ha demostrado que los métodos de cálculo de estructura electrónica basados en métodos semiempíricos no permiten una descripción adecuada para el compuesto BrNQ (Ver Secc. 1.1.5.3). Estas diferencias experimentales sugieren que la tendencia obtenida al comparar los valores de ΔG^\ddagger presentados en la Figura 17, se relaciona con la disminución en la magnitud del acoplamiento espín-núcleo.

Para las antraquinonas sustituidas el cambio de un sustituyente determinado en las posiciones 1 y 2 cambia marginalmente los valores de las constantes de acoplamiento

hiperfino asociados a estos compuestos (Tabla 10). Así, las determinaciones experimentales no permiten evaluar de manera clara el efecto de estas densidades de espín que presentan estas moléculas en los parámetros cinéticos. Aunque es posible que estos términos estén gobernados por efectos estructurales como los señalados en la sección anterior, se requiere de un estudio más preciso para poder distinguir estas contribuciones, lo cual podría realizarse mediante experimentos de ENDOR (Doble Resonancia Núcleo-Electrón, por sus siglas en inglés), que no era disponible en el dispositivo experimental empleado para realizar los experimentos.

Es interesante resaltar el hecho de que los parámetros estructurales de ESR permiten entender las propiedades cinéticas de las 1,4-benzoquinonas disustituidas. Los datos experimentales muestran que las constantes de acoplamiento hiperfino con los grupos α -H para la sustitución 2,5 son distintos a los presentados para la sustitución 2,6. En el caso particular de los compuestos 25CIBQ y 26CIBQ, el comportamiento de los espectros de ESR presenta además ciertas peculiaridades (Figuras 30A y 30B).

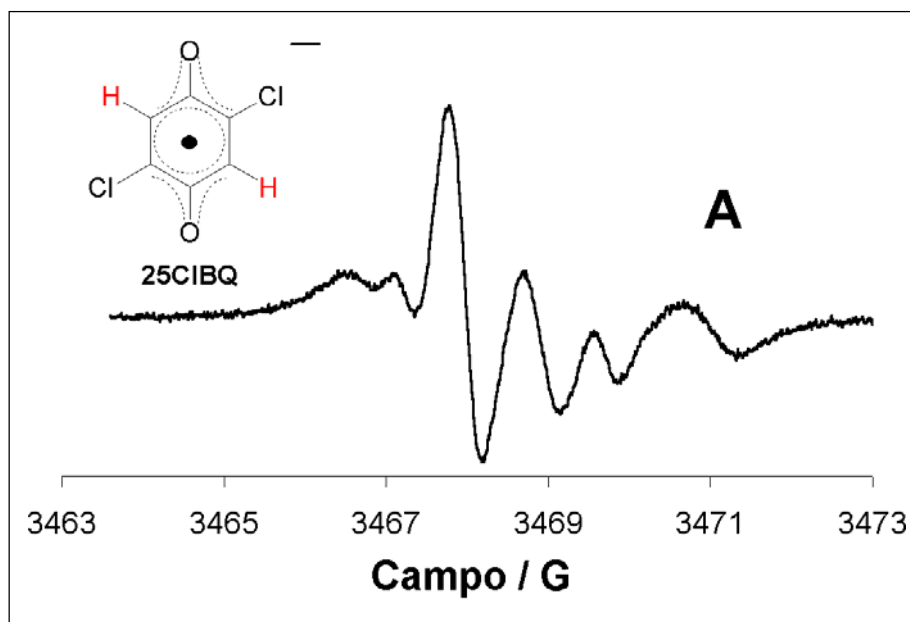


Figura 30. Espectro de ESR típico para la semiquinona electrogenerada de (A) 1 mM 25CIBQ y (B) 26CIBQ en 0.1 M Et_4NBF_4 / CH_3CN . Amplitud de modulación: 0.01 G. Las líneas sólidas superiores representan al espectro experimental, mientras que las inferiores representan los resultados de la simulación. La flecha indica la posición de una señal de radical secundaria. En el cuadro inserto en la Figura 30B se muestra la dependencia de la intensidad de la señal con la potencia irradiada de microondas.

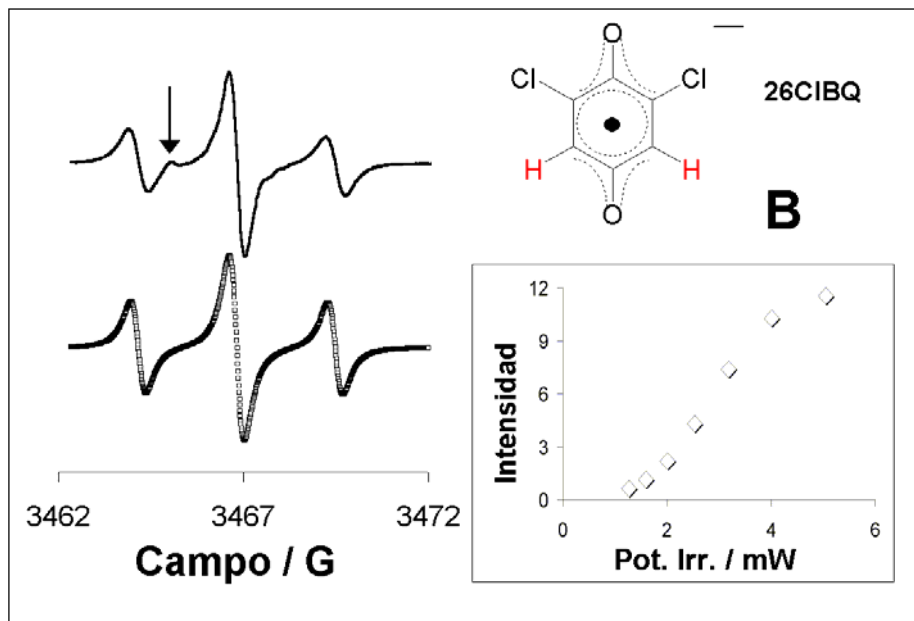
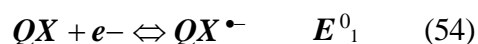


Figura 30. Continuación

El espectro de la semiquinona de 25CIBQ (Figura 30A) puede provenir de una mezcla de especies radicales generadas en la celda de electrólisis, dada la asimetría presentada por la señal de ESR. Esto implica que se está generando, al mismo nivel de potencial, más de una especie radical. La semiquinona de 26CIBQ se comporta en una forma significativamente distinta (Figura 28B) dado que el espectro de ESR parece estar asociado a la presencia de una sola especie radical, cuyo patrón de acoplamiento presenta una estructura triplete ($a_H = 2.66$ G, Tabla 8). Este patrón es consistente con el acoplamiento del electrón desapareado con los grupos α -H presentes en la estructura química de la semiquinona correspondiente. Sin embargo, se observa una pequeña señal en campos cercanos al valor de g del compuesto analizado (alrededor de 3465 G o $g = 2.0035$ vs 2.0047 G para la semiquinona de 26CIBQ), lo que revela la presencia de otra especie radical presente, aunque en una proporción menor a lo que ocurre para 25CIBQ. Esto se confirma al evaluar los cambios en el comportamiento de la intensidad del grupo principal de señales como función de la potencia irradiada de microondas (Gráfica inserta en la Figura 30B). El comportamiento de esta gráfica se desvía de la linealidad a medida que se alcanza un cierto valor de potencia irradiada (cerca de 4 mW), lo que confirma la presencia de un segundo radical.

Así, para ambos casos es posible proponer que la primera etapa de transferencia de carga está acoplada a una reacción química posterior que consume la semiquinona electrogenerada y que al mismo tiempo genera una especie radical como resultado. La rapidez de este proceso parece ser dependiente de la estructura química de la quinona. Es interesante resaltar el hecho de que este proceso no ha sido mencionado en el curso de diferentes estudios realizados para estos compuestos, particularmente para las determinaciones de parámetros cinéticos [23]. Sin embargo, la presencia de este fenómeno fue detectada en las condiciones experimentales para la electrogeneración de estas especies, dado que estos procesos se realizan en una escala de tiempo mayor a los experimentos de microelectrólisis descritos anteriormente.

Esta información es compatible con los datos respectivos de coeficiente de transferencia de carga presentados en la Figura 18, donde se observa que estos compuestos están asociados a la presencia de estados de transición tempranos ($\alpha > 0.5$). Esto indica que el estado de transición es generado por cambios pequeños en la coordenada de reacción y la mayor parte del proceso ocurre durante la evolución de dicho estado de transición hacia el producto electrogenerado. Esto aumenta en consecuencia la posibilidad de ocurrencia de una reacción química acoplada posterior a la transferencia electrónica. Se propone que esta reacción ocurra mediante un mecanismo de ruptura reductiva [43] en el cual se efectúa la eliminación de un átomo del grupo halógeno en forma de anión (en este caso, la salida de un ión cloruro). En términos generales, este proceso químico puede representarse mediante el siguiente conjunto de ecuaciones químicas, siendo QX a la quinona sustituida con un grupo halógeno (X).



Este efecto parece estar ocurriendo en la escala de tiempo determinada experimentalmente para este tipo de reacciones en acetonitrilo [44] y sugiere que la Ec. 55

se convierte en el paso limitante de la rapidez global del proceso. El efecto experimental de interés es que la rapidez de este proceso parece depender de la estructura química de la semiquinona involucrada y es consistente con la alta polarización que el enlace químico C-Cl presente en este tipo de compuestos [36].

Las diferencias en estructura electrónica de la semiquinona también permiten explicar el comportamiento de sistemas donde no ocurren otros procesos químicos asociados a la reacción de transferencia de carga, como es el caso de los compuestos 25MeBQ y 26MeBQ. Esto es interesante, dado que este par de moléculas no son distinguibles termodinámicamente, dado que los valores experimentales de E^0 asociados a la primera etapa de transferencia de carga son prácticamente los mismos (Tabla 1). Los espectros de ESR obtenidos experimentalmente para estos compuestos se presentan en las Figuras 31A y 31B.

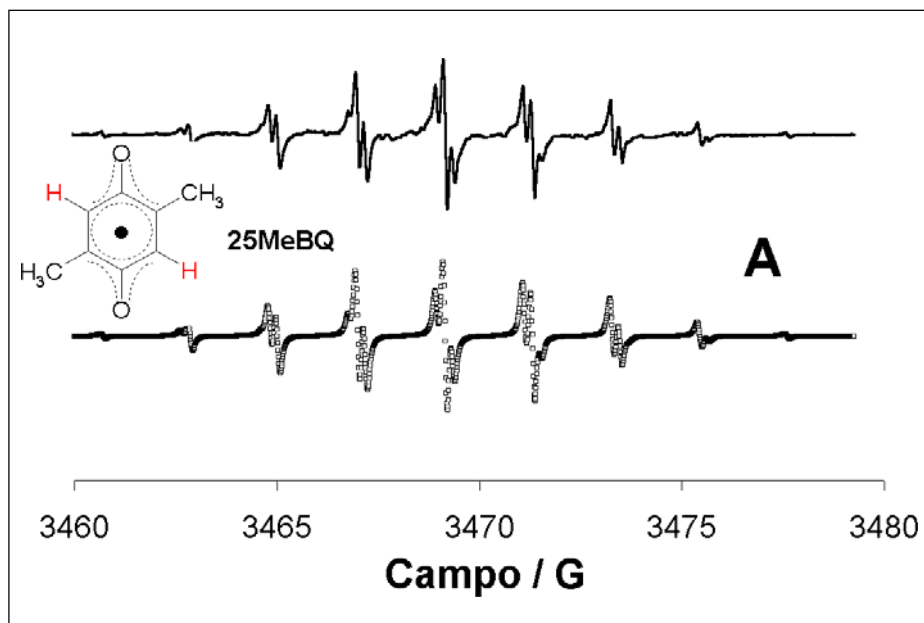


Figura 31. Espectro de ESR típico para las semiquinonas electrogeneradas de (A) 1 mM 25MeBQ y (B) 26MeBQ en 0.1 M Et_4NBF_4 / CH_3CN . Amplitud de modulación: 0.01 G. Las líneas sólidas superiores indican los espectros experimentales, mientras que los trazos con puntos inferiores son los resultados de la simulación empleando los valores de a correspondientes.

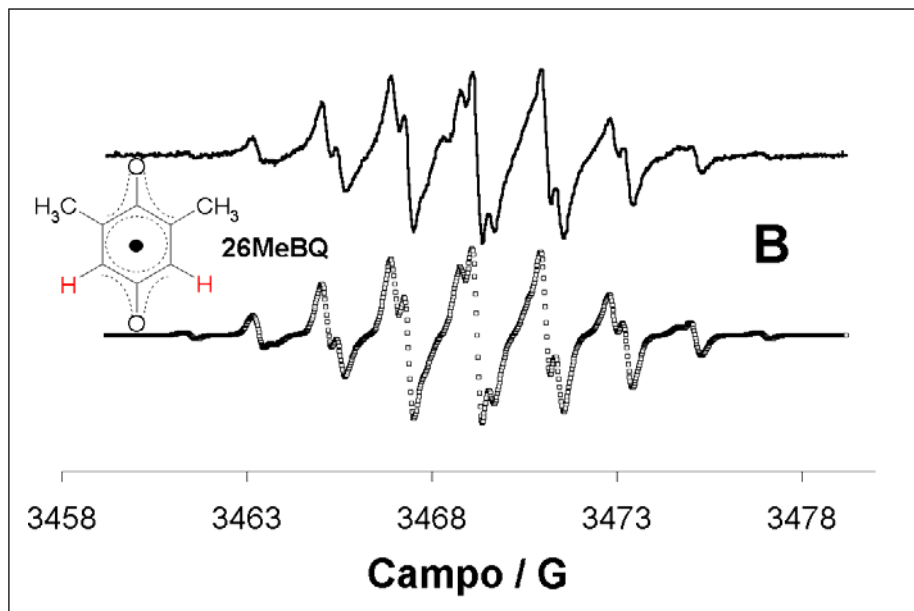


Figura 31. Continuación.

Los valores de la constante de acoplamiento hiperfino espín-núcleo para los grupos α -H en la quinona y aquéllos en los grupos metilo sustituyentes, difieren para ambas quinonas (Tabla 9). De hecho, parecería como si la magnitud de ambos conjuntos de valores estuviera invertida para cada compuesto (Tabla 9). El comportamiento de las semiquinonas de 25MeBQ y 26MeBQ muestra así que los sitios con densidad de espín difieren debido a la posición relativa del grupo metilo sustituyente y sugiere que las diferencias de energía libre de activación están asociadas a la simetría de la quinona a reducirse. Para la 25MeBQ, la simetría del compuesto hace que ambos grupos carbonilo sean susceptibles de ser reducidos de forma equivalente, lo que hace que el exceso de carga presente en la semiquinona correspondiente se reorganice de forma simétrica, disminuyendo sus valores de energía libre de activación ΔG^\ddagger . Esto se contrapone a lo que sucede para 26MeBQ (Figura 31B), donde el efecto es el opuesto, debido a que la asimetría genera diferencias entre los grupos carbonilo de la quinona, aumentando la energía libre de activación del proceso de reducción. Es interesante resaltar el hecho de que las señales correspondientes de ESR presentan diferentes magnitudes de anchos de línea (Tabla 9). En el caso de 26MeBQ, el mayor ancho de señal experimental sugiere que la relajación experimental en la señal de la semiquinona correspondiente es lenta, lo que podría estar

asociado a su menor valor de constante de transferencia electrónica homogénea, asociado a los cambios determinados para la transferencia electrónica heterogénea.

Estos resultados permiten establecer una relación entre los parámetros cinéticos asociados a la transferencia de carga y la estructura de espín electrónico para los radicales aniones de diferentes benzoquinonas sustituidas. Este efecto está modulado con la capacidad inductiva electrónica de los sustituyentes presentes en el radical anión electrogenerado. Es interesante observar que la quinona Q0 presenta un valor bajo de energía de reorganización. Esto puede explicarse debido a que el diseño de esta molécula permite una alta localización de la densidad de espín entre los sitios C-5 y C-6, como se observa en el espectro de ESR de su semiquinona (Figura 32).

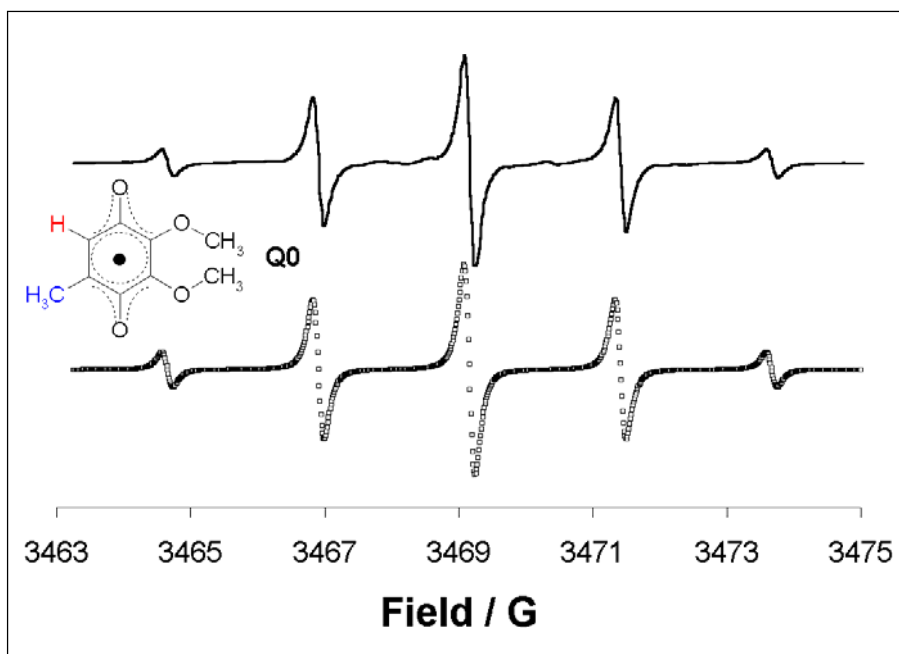


Figura 32. Espectro de ESR típico para la semiquinona electrogenerada de 1 mM 2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzoquinona (Q0) en 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$. Amplitud de modulación: 0.01 G. La línea sólida superior muestra el espectro experimental, mientras que la línea punteada inferior representa los resultados de la simulación empleando los valores correspondientes de a .

El espectro consiste en un quinteto simple, que se genera de las interacciones dadas por el espín electrónico adicionado con los átomos de hidrógeno del grupo metilo en la posición 5 y el átomo de hidrógeno α en la posición 6. No se observa en este espectro

interacción entre los átomos de hidrógeno pertenecientes a los grupos CH₃O. Esto indica que el efecto electrodonador de estos grupos permite localizar la densidad de espín cercana a las posiciones C-5 y C-6 de la quinona Q0, presentando ambas posiciones valores similares de densidad de espín. Esto es unívoco y no es posible asignarlo a otro tipo de acoplamiento, que podría esperarse *a priori*, por las diferencias en cercanía de los átomos de hidrógeno correspondientes respecto a la función quinona. Esta alta localización de la densidad de espín tiene como consecuencia un valor bajo de energía libre de Gibbs, de forma similar a lo que se obtuvo del análisis del comportamiento de la quinona 25MeBQ (Tabla 9). La estructura química de Q0 permite este comportamiento característico, que podría estar relacionado con la actividad biológica de compuestos que tengan estructura similar a la de Q0, como sucede para la familia de las ubiquinonas.

Referencias del Capítulo 2

- ¹ Watanabe, N.; Forman, H. J. *Arch. Biochem. Biophys.* **2003**, 411, 145
- ² Inbaraj, J. J.; Gandhidasan, R.; Murugesan, R., *Free Rad. Biol. Med.* **1999**, 26, 1072
- ³ Kalyanaraman, B.; Morehouse, K. M.; Mason, R. P. *Arch. Biochem. Biophys.* **1991**, 286, 164
- ⁴ Schreiber, J., Mottley, C. Sinha, B. K. Kalyanaraman, B.; Mason, R. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 348
- ⁵ Butler, J. A. V., *Trans. Faraday, Soc.*, **1924**, 19, 729 y 724
- ⁶ Erdey-Grúz, T.; Volmer, M., *Z. Physik. Chem.* **1930**, 150A, 203
- ⁷ Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 4966
- ⁸ Marcus. R. A., *Electrochim. Acta*, **1968**, 13, 955
- ⁹ Hush, N. S., *J. Chem. Phys.*, **1956**, 28, 962
- ¹⁰ Hush, N. S., *Electrochim. Acta*, **1968**, 13, 1005
- ¹¹ R. R. Dogonadze en “*Reactions of Molecules at Electrodes*” N. S. Hush (editor), Cap. 3, Wiley-Interscience, New York, **1971**
- ¹² Torres, L. M.; Gil, A. F.; Galicia, L.; González, I. *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 808
- ¹³ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. “*Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*”, Wiley Interscience, EUA, 2^{da} edición. **2001**
- ¹⁴ Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679
- ¹⁵ Marcus, R. A., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155
- ¹⁶ Weaver, M. J., “Redox Reactions at Metal-Solution Interfaces” en “*Comprehensive Chemical Kinetics.*” R. G. Compton (editor). Vol. 27, Cap. 1. New York, **1987**.

- ¹⁷ Rüssel, Ch.; Jaenicke, W. *Z. Phys. Chem. N. F.* **1984**, 139, 97
- ¹⁸ Rüssel, Ch.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 180, 205
- ¹⁹ Rüssel, Ch.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 199, 139
- ²⁰ Rüssel, Ch.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 200, 249
- ²¹ Howell, J. O.; Wightman, R. M. *Anal. Chem.* **1984**, 56, 524
- ²² Bond, A. M.; Henderson, T. L. E.; Mann, D. R.; Thormann, W.; Zoski, C. G. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1878
- ²³ Rees, N. V.; Clegg, A. D.; Klymenko, O. V.; Coles, B. A.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 13047
- ²⁴ Andrieux, C. P., Hapiot, P., Saveant, J. M. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 723
- ²⁵ Nicholson, R. S., *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351
- ²⁶ Maloy, J. T. "Digital Simulation of Electrochemical Problems" in Kissinger, P. T., Heineman, W., R. (eds), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York, Basel, **1996**
- ²⁷ Andrieux, C. P.; Nadjó, L.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1970**, 26, 147
- ²⁸ Imbeaux, J. C.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 44, 169
- ²⁹ Nadjó, L.; Savéant, J. M.; Tessier, D., *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 52, 403
- ³⁰ Macdonald, D., *Transient techniques in electrochemistry*. Plenum Press. New York. **1977**.
- ³¹ Frontana, C.; González, I. *Anal. Chem.* Enviado para consideración. **2006**.
- ³² Rosanske, T. W.; Evans, D. H., *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 72, 277
- ³³ Mirkin, M. V., Bard, A. J., *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2293
- ³⁴ Gómez, M.; González, F. J.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E527

- ³⁵ Capon, A.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 46, 215
- ³⁶ Frontana, C. Vázquez-Mayagoitia, A.; Vargas, R. González, I., Garza, J. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 9411
- ³⁷ Nelsen, S. F.; Blackstock, S. C., Kim, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 677
- ³⁸ Li, X. Y.; Tong, J.; He, F. C.; *Chem. Phys.* **2000**, 260, 283
- ³⁹ Saha, N., Das, B., *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 1125
- ⁴⁰ Frontana, C.; Vázquez-Mayagoitia, A., Vargas, R.; González, I.; Garza, J. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 9411
- ⁴¹ McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 756
- ⁴² McConnell, H. M.; Chesnut, D. B., *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 107
- ⁴³ Andrieux, C. P., Hapiot, P., Savéant, J. M., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5987
- ⁴⁴ Wipf, D. O., Wightman, R. M., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4286

**CAPÍTULO 3. MODULACIÓN DE LA
REACTIVIDAD ELECTROQUÍMICA DE
QUINONAS POR LA PRESENCIA DE GRUPOS
HIDROXILO**

=====

3.1 Introducción

3.1.1 El grupo hidroxilo como sustituyente en quinonas

El efecto del sustituyente, como se mencionó en el capítulo anterior, es de gran importancia en la termodinámica y cinética de transferencia de carga de la reacción quinona-semiquinona en disolventes apróticos. Estos efectos están relacionados con la proporción en que un sustituyente induce o atrae densidad electrónica del anillo quinoide modificando sus propiedades químicas. Sin embargo, los efectos de un sustituyente también pueden afectar espacialmente la densidad electrónica del sistema quinona, cuando dicho grupo promueve la presencia de interacciones intramoleculares débiles, tales como asociaciones tipo puente de hidrógeno [1, 2, 3, 4] o a través de interacciones tipo π - π [5, 6].

El caso de las interacciones tipo puente de hidrógeno ocurre comúnmente en quinonas biológicamente activas. Un ejemplo de este tipo de compuestos es la juglona (5-hidroxi-1,4-naftoquinona), que ha sido empleada en el tratamiento de acné e infecciones fúngicas, bacterianas y virales [7]. La shikonina, derivado de la 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinona es otra quinona con la capacidad de presentar puentes de hidrógeno intramoleculares y ha presentado una gran capacidad antioxidante y anticancerígena [8]. Esta capacidad se extiende a compuestos derivados de antraquinona, como la daunomicina, que también se conoce por su actividad biológica [9, 10].

Es interesante resaltar que algunas otras quinonas con sustituyentes hidroxilo han presentado una baja citotoxicidad a diferencia de las mencionadas anteriormente [11]; lo que ha permitido su empleo en el diseño de antiparasitarios [12]. Esta diferencia en comportamiento parece estar relacionada con el tipo de funcionalidad hidroxilo presente en las moléculas bajo estudio, lo cual se ha evidenciado empleando experimentos electroquímicos [11].

En estos términos es posible clasificar a los compuestos que tienen grupos hidroxilo presentes en dos variedades (Figura 33): los sistemas α -hidroxilo, en los cuales el grupo

hidroxilo está presente en el carbono α respecto a la función carbonilo, y los sistemas β -hidroxilo en donde dicho sustituyente está en una posición β respecto a un grupo carbonilo de la función quinona. La presencia de estos grupos está asociada a interacciones tipo puente de hidrógeno intramoleculares (IHB) en los enlaces $O-H\cdots O$ involucrados. En el caso de las α -hidroxiquinonas, este enlace estabiliza la formación de un anillo de cinco miembros [13, 14]. Las β -hidroxiquinonas en cambio, presentan la capacidad de formar una estructura cíclica de seis miembros, siendo el grupo hidroxilo usualmente parte de una función fenólica. [15, 16]

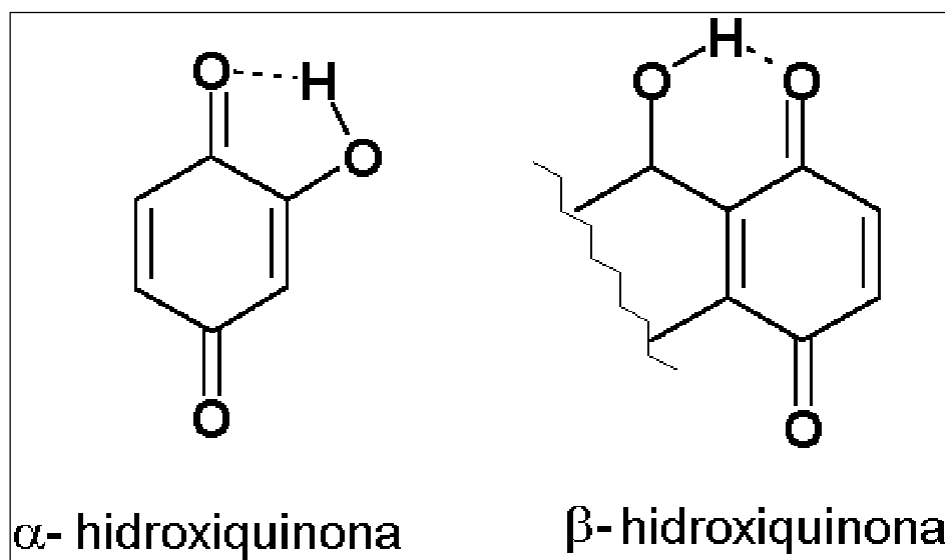


Figura 33. Estructuras generales de las α y β -hidroxiquinonas. Se muestran las interacciones por Enlaces de Hidrógeno Intramolecular (IHB).

3.1.2 Electroquímica de las hidroxiquinonas

Cuando ocurren procesos de transferencia electrónica, el nivel de acidez de ambas funciones hidroxilo debe ser tomada en cuenta respecto a la estabilidad de las especies semiquinona y/o dianión electrogeneradas, debido al carácter básico de estas últimas. Es sabido que el comportamiento electroquímico de las quinonas en presencia de donadores de protones puede modificar significativamente la ruta de electroreducción de la quinona involucrada, considerando la posible protonación de ella o sus productos de reducción. Esquemáticamente, es posible representar estos procesos en términos de un diagrama cuadrado de reacciones (Figura 34) [17].

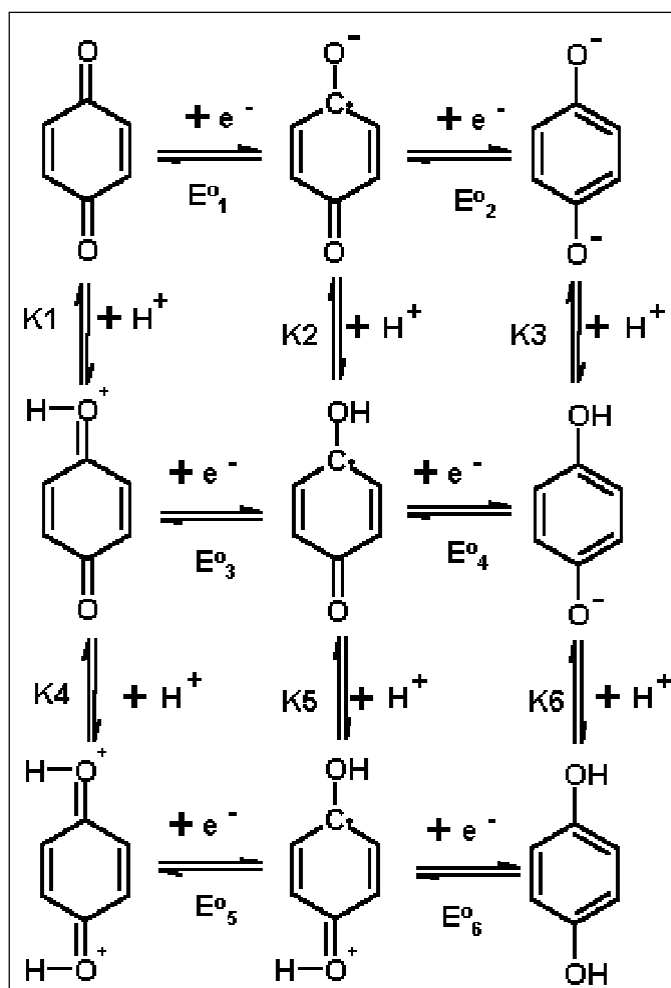


Figura 34. Diagrama cuadrado representando la secuencia de posibles reacciones de reducción y oxidación de quinonas en presencia de donadores de protones. Se representan en las líneas horizontales las reacciones de transferencia electrónica y en las verticales las reacciones de protonación.

Esta representación general permite observar todas las posibilidades de reacción para el grupo quinona, aunque en la naturaleza sólo se observan algunas secuencias generales de reacción, agrupadas en términos de reacciones de transferencia electrónica (E) y químicas (C) (de protonación en este caso) que representan el proceso global. Por ejemplo, en agua sólo se han reconocido tres tipos de secuencia general dependientes del valor de pH del medio empleado [18, 19].

En el caso de las hidroxiquinonas disueltas en un medio aprótico, el grupo hidroxilo representará la fuente de protones que puede estar asociada a esta reactividad. Así, las

reacciones de protonación que llegaran a ocurrir dependerán de las relaciones a la interfase de las especies protonadas y reducidas de la quinona correspondiente. En estudios electroquímicos previos se ha informado que el comportamiento electroquímico varía significativamente entre α y β -hidroxiquinonas. Para las β -hidroxiquinonas, se ha informado que su comportamiento electroquímico en medios apróticos sigue el esperado para una quinona en ausencia de donadores de protones (dos transferencias electrónicas reversibles sucesivas) [15]. Las α -hidroxiquinonas presentan en cambio un mecanismo de reducción más complicado, en el cual el producto final de la primera etapa de reducción es la hidroquinona, la cual se genera por la presencia de un mecanismo de autoprotónación [12, 20, 21]. Esta diferencia está relacionada directamente con la estabilidad del radical anión, formado en el primer proceso de transferencia de carga, que generalmente es la especie química asociada con la actividad biológica en estos compuestos.

En ensayos relacionados con la evaluación mediante pruebas electroquímicas de la actividad de hidroxiquinonas (p. ej. formación de radicales peróxido), se han empleado indistintamente modelos de reactividad electroquímica similares para las α [22] y β -hidroxiquinonas [16], contrariamente a las diferencias observadas en los mecanismos de reducción para cada tipo de hidroxiquinona. Estas diferencias dificultan la comprensión del mecanismo de formación de radicales peróxido por la interacción con las semiquinonas electrogeneradas, debido a la diferencia en la estabilidad que presentan estas especies entre ambos tipos de hidroxiquinonas.

La estabilidad de la semiquinona para este tipo de compuestos se ha evaluado empleado técnicas espectroscópicas de ESR para detectar dicha especie electrogenerada *in-situ* [23, 24]. Este tipo de información permite integrar los datos obtenidos en el análisis de la respuesta electroquímica de un compuesto determinado, con las propiedades estructurales de la semiquinona bajo estudio (Ver Capítulo 2). De esta manera es posible obtener mayor información sobre la forma en que la presencia de los puentes de hidrógeno intramoleculares afecta la reactividad de una familia determinada de hidroxiquinonas.

3.2 Estudio del efecto de los grupos hidroxilo en la reactividad de hidroquinonas

3.2.1 Estudio electroquímico de hidroquinonas

Para este estudio se evaluó la respuesta de cuatro compuestos modelo, los cuales permiten comparar el efecto que tienen los grupos hidroxilo en las posiciones α y β respecto al carbonilo colocado en C-1 de 1,4-naftoquinonas. (Figura 35)

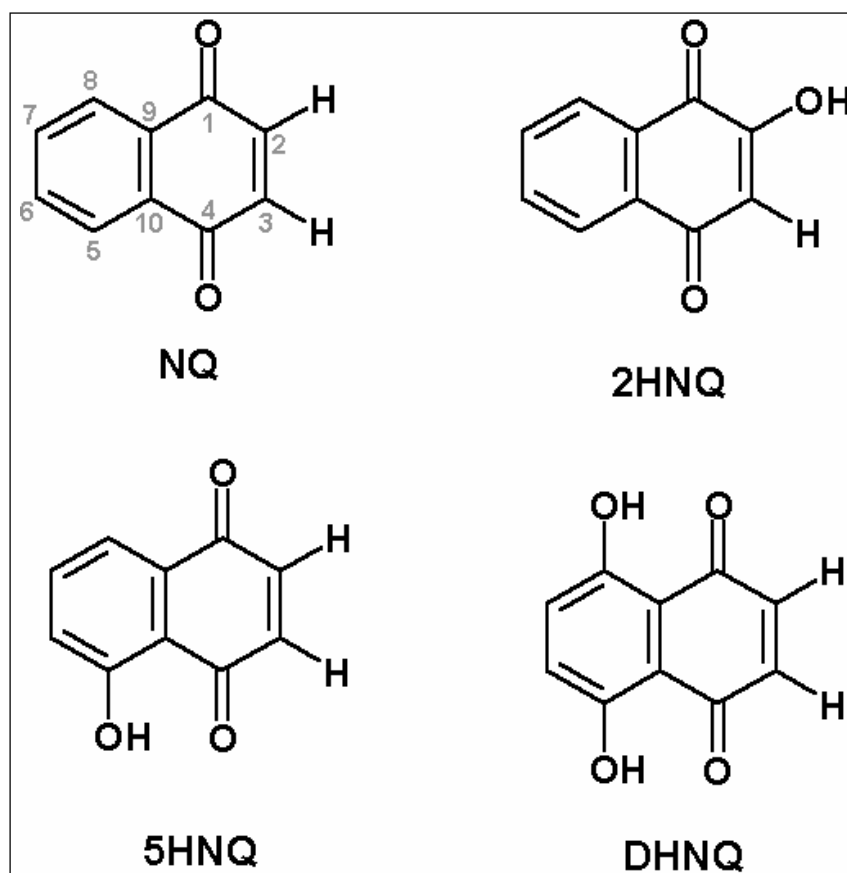


Figura 35. Estructuras para las quinonas estudiadas en este capítulo: NQ: 1,4-naftoquinona; 2HNQ: 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lawsona); 5HNQ: 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (Juglona); DHNQ, 5, 8-dihidroxi-1,4-naftoquinona (Naftazarina).

Los voltamperogramas típicos para los compuestos 2HNQ, 5HNQ y DHNQ se presentan en la Figura 36, comparados con la respuesta típica de la quinona NQ.

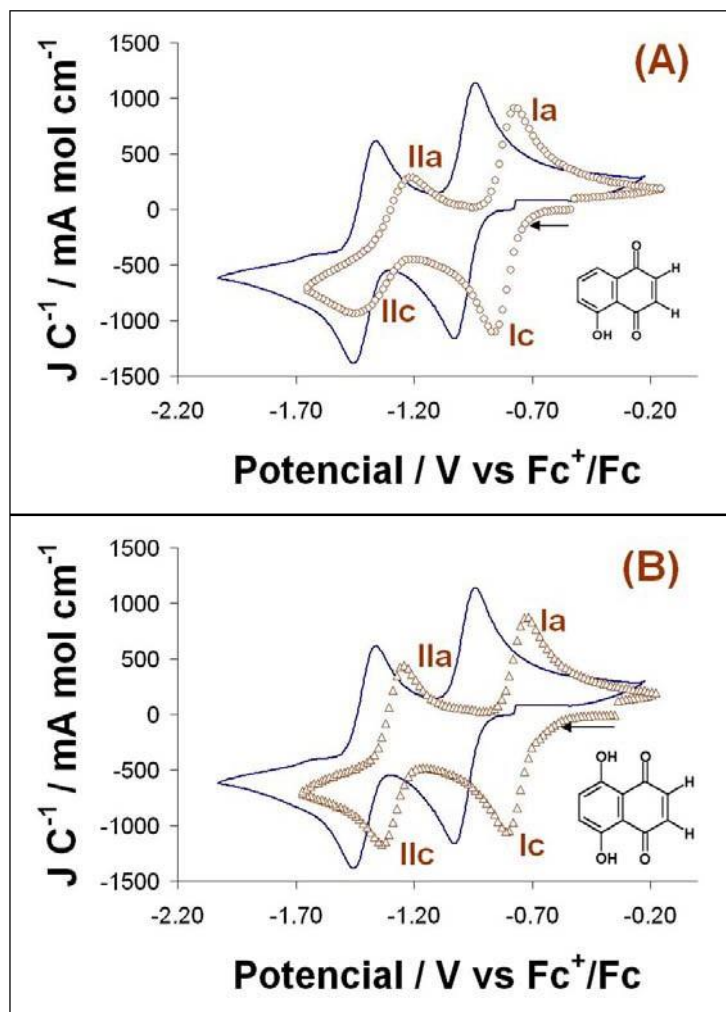


Figura 36. Voltamperogramas cíclicos típicos de (A, \circ) $6.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 5-hidroxi-1,4-naftoquinona 5HNQ; (B, Δ) $5.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinona DHNQ y (C, \square) $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 2-hidroxi-1,4-naftoquinona 2HNQ en $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. ET: Pt (0.025 cm^2) v : 1 Vs^{-1} . Se indica para cada compuesto el voltamperograma obtenido para $5.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 1,4-naftoquinona, como comparación. Se indican los picos anódicos y catódicos correspondientes.

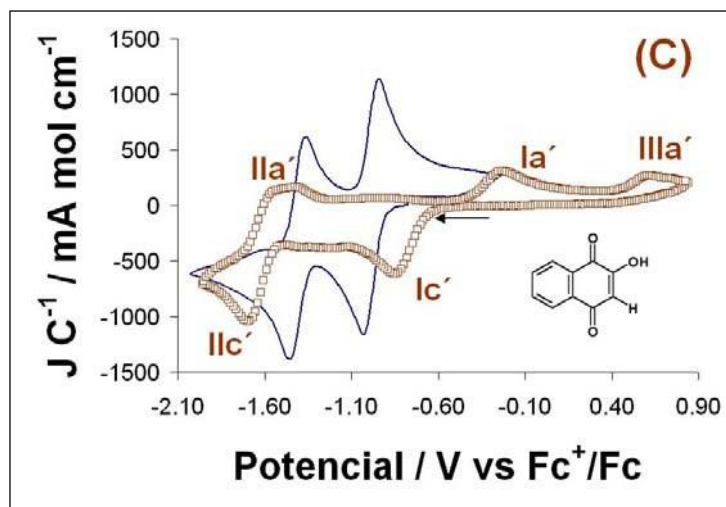
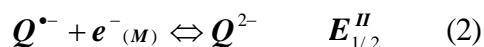


Figura 36. Continuación.

En el caso de los voltamperogramas para 5HNQ y DHNQ, su comportamiento está definido por la presencia de dos pares de señales reversibles, semejantes a los que presenta la quinona NQ (Figuras 36A y 36B). Este comportamiento ocurre por lo general para la reducción de quinonas en medios apróticos y está relacionado con la transformación de la quinona en una semiquinona estable (pico Ic), semejante a los casos presentados y discutidos en el capítulo anterior. El proceso posterior (Pico Iic) está asociado a la reducción de la semiquinona electrogenerada después de la primera transferencia electrónica para generar un dianión. Las ecuaciones químicas que representan estos procesos son



Ambos procesos de transferencia electrónica aparecen como señales reversibles en las escalas de tiempo experimentales. El comportamiento electroquímico de 5HNQ y DHNQ indica por tanto que el grupo β -hidroxilo no es suficientemente ácido para protonar las especies semiquinona y dianión correspondientes a cada compuesto.

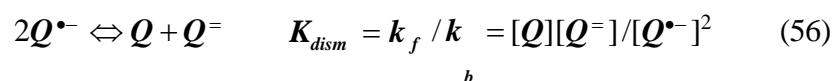
Por el contrario, el comportamiento electroquímico presentado por 2HNQ revela que la función α -hidroxilo presenta un carácter ácido respecto a los intermediarios

electrogenerados, modificando completamente el mecanismo de reducción (Figura 36C). La secuencia de reacción involucrada se ha establecido con anterioridad como un proceso de autoprotonación [25] y este efecto será discutido posteriormente en este capítulo. La discusión siguiente se concentrará sobre el análisis de la respuesta electroquímica de las β -hidroxiquinonas estudiadas.

3.2.2 Propiedades electroquímicas de las β -hidroxiquinonas

Una característica importante que se observa de los voltamperogramas obtenidos para 5HNQ y DHNQ, es el desplazamiento en los valores de potencial para las señales I_c y I_{lc} (Figuras 36A y 36B), hacia valores de potencial menos negativos respecto a los obtenidos con NQ. Es importante señalar que la dirección del desplazamiento indica, o bien que la densidad electrónica en la función quinona disminuye, o que la especie semiquinona se encuentra asociada mediante la formación de complejos estables [4]. Ambos efectos parecen estar relacionados con la posibilidad de interacciones tipo puente de hidrógeno intramoleculares (IHB, por sus siglas en inglés) en la molécula neutra y el radical anión correspondiente [2, 26], ya que este enlace disminuiría la densidad electrónica en el anillo quinoide.

De los voltamperogramas obtenidos (Figuras 36A y 36B) para los compuestos 5HNQ y DHNQ, es posible determinar la constante de equilibrio asociada a la dismutación (Ec. 56) de las especies semiquinona electrogeneradas.



Para esto se evalúa la diferencia entre los valores de E^0 para los procesos de reducción de la quinona y la semiquinona, siguiendo la ecuación [27]:

$$(RT / F) \ln K_{dism} = \Delta E^0 = E^0_2 - E^0_1 \quad (57)$$

Tabla 11. Valores obtenidos del análisis por voltamperometría cíclica de: 1,4- naftoquinona NQ; 5-hidroxi-1,4-naftoquinona 5HNQ, 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinona DHNQ y 2-hidroxi-1,4-naftoquinona 2HNQ

Quinona	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$\ln K_{\text{dism}} = (F/RT) E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$
NQ	-1.09	-1.51	-16.50
5HNQ	-0.82	-1.33	-19.91
DHNQ	-0.77	-1.29	-20.42

Los valores de la constante de dismutación para los compuestos estudiados son mucho menores que 1, indicando la gran estabilidad de las semiquinonas asociadas a estos compuestos. La secuencia de constantes de dismutación está en el orden DHNQ<5HNQ<NQ (Tabla 11). Es notable señalar el hecho de que la estabilidad de la semiquinona se incrementa a medida que aumenta el número de funciones hidroxilo presentes en la estructura. Este hecho se ha puesto en evidencia al estudiar el comportamiento electroquímico de estos compuestos en presencia de donadores de protones [2], donde se ha observado que son necesarias cantidades de compuestos ácidos superiores a las requeridas para protonar los intermediarios de quinonas que no poseen estos puentes de hidrógeno intramoleculares.

Esta observación puede asociarse con la respuesta cinética de las señales de reducción correspondientes. Los cambios en las forma de las señales voltamperométricas Ic-Ia y IIc-IIa (Figuras 36A y 36B) indican una modificación en la cinética de transferencia de carga para el proceso de reducción semiquinona-dianión para 5HNQ y DHNQ. Las variaciones experimentales en las diferencias de potencial de pico entre las señales Ic-Ia ($\Delta E_{p_{\text{Ic-Ia}}}$) y IIc-IIa ($\Delta E_{p_{\text{IIc-IIa}}}$) se incrementan a medida que lo hace la velocidad de barrido de potencial (Figuras 37 y 38), confirmando una limitación en la velocidad global del proceso asociada a la velocidad de transferencia electrónica correspondiente para los compuestos estudiados [28]. Estas diferencias podrían estar asociadas a cambios en los coeficientes de difusión de las quinonas correspondientes; esto se descarta, dado que los valores de la corriente de pico de la primera transferencia electrónica para 5HNQ y DHNQ son comparables con los de NQ (Figuras 36A y 36B), por lo que se puede asumir que los coeficientes de difusión de los tres compuestos son comparables. Por lo tanto, las

diferencias observadas en las Figuras 37 y 38 están asociadas directamente a modificaciones en la constante de transferencia de carga (k^0).

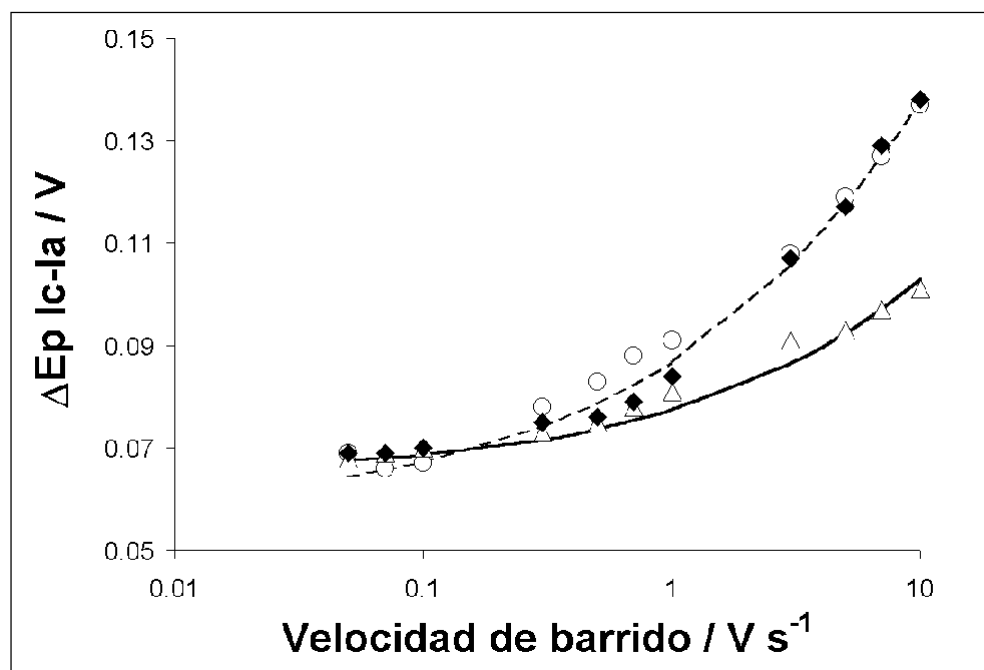


Figura 37. Diferencia de potenciales de pico para las señales Ic-Ia ($\Delta E_{p_{Ic-Ia}}$) para NQ (◆); 5HNQ (○) y DHNQ (Δ), como función de la velocidad de barrido de potencial. Se indican las líneas correspondientes al mejor ajuste de los datos experimentales mediante simulación con el método de Nicholson: Línea continua: $k_s = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ (DHNQ); línea en segmentos $k_s = 0.05 \text{ cm s}^{-1}$ (NQ y 5HNQ). $\alpha = 0.5$

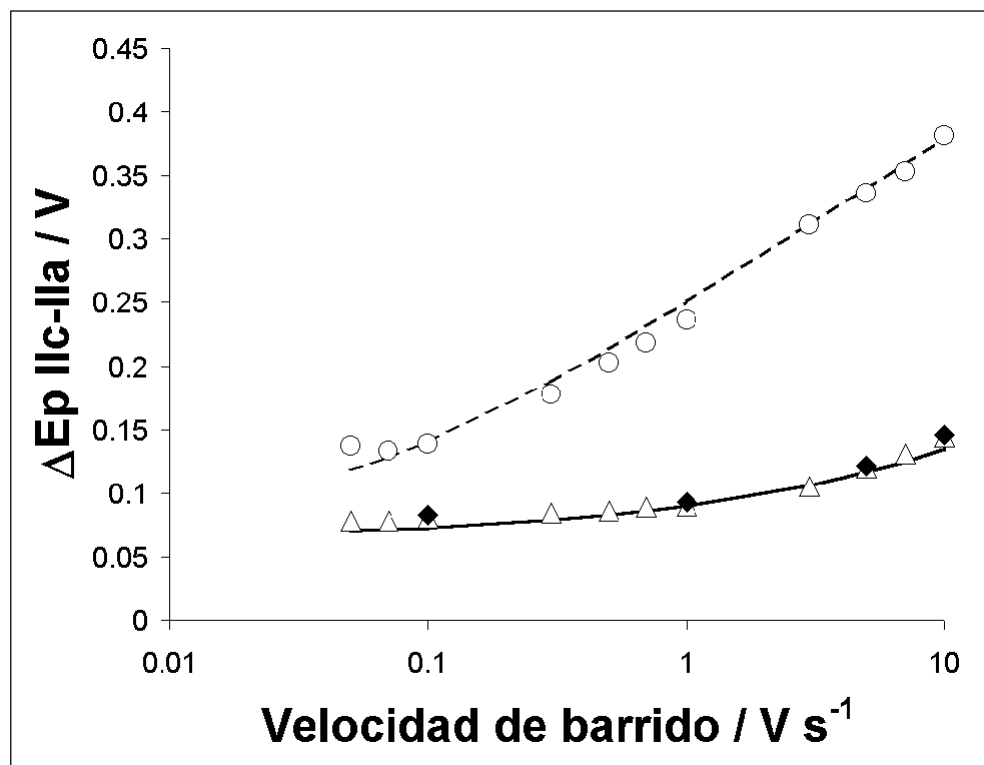


Figura 38. Diferencia de potenciales de pico para las señales IIc-IIa ($\Delta E_{p_{IIc-IIa}}$) para NQ (\blacklozenge); 5HNQ (\circ) y DHNQ (Δ), como función de la velocidad de barrido de potencial. Se indican las líneas correspondientes al mejor ajuste de los datos experimentales mediante simulación con el método de Nicholson: Línea continua: $k_s = 0.06 \text{ cm s}^{-1}$ (NQ y DHNQ), $\alpha = 0.5$; línea en segmentos $k_s = 0.004 \text{ cm s}^{-1}$ (NQ y 5HNQ). $\alpha = 0.35$

Los valores de la constante de transferencia de carga fueron evaluados a partir del análisis de las variaciones de las diferencias de picos $\Delta E_{p_{Ic-Ia}}$ y $\Delta E_{p_{IIc-IIa}}$ como función de la velocidad de barrido, empleando el método de Nicholson* [28, 29]. Para esto, se construyeron curvas de trabajo utilizando la variable adimensional:

$$\psi = \frac{\left(\frac{D_Q}{D} \right)^{\alpha/2} k^0}{\left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} \pi D_Q F v / RT} \quad (58)$$

* Es importante señalar que, aunque para el proceso Ic-Ia estos datos pueden obtenerse por análisis descrito en el Capítulo 1, el modelo difusional involucrado no es aplicable en las condiciones interfaciales presentes a nivel de las señales IIc-IIa, por lo que los datos obtenidos no serían comparables. Con el fin de evitar esto, se evalúan los datos empleando el modelo de Nicholson para ambos procesos.

El valor de k^0 se fue variando hasta lograr el mejor ajuste de la curva de trabajo con los voltamperogramas obtenidos para cada velocidad de barrido. Este ajuste se llevó a cabo empleando la simulación de los procesos difusionales con DIGISIM 3.0, considerando los valores de k^0 ensayados.

Para los casos aquí considerados, se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales obtenidos empleando valores de $\alpha = 0.5$, excepto para el segundo proceso de transferencia de carga de 5HNQ, donde se requirió ajustar el valor de $\alpha = 0.35$ (Figuras 37 y 38). Esto sugiere que, en el proceso de transferencia de carga para este último compuesto, ocurren procesos químicos asociados a la reducción electroquímica a nivel del proceso semiquinona-dianión. Debido a que tampoco en este caso se realizaron ajustes de los efectos de doble capa, los datos obtenidos corresponden a los valores de la constante aparente de transferencia de carga k_s y se informan en la Tabla 11.

Tabla 11. Valores obtenidos para los valores de constante aparente de transferencia de carga para 1,4-naftoquinona NQ; 5-hidroxi-1,4-naftoquinona 5HNQ, 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinona DHNQ.

Quinona	k_s Ic-Ia / cm s ⁻¹ *	k_s IIc-IIa / cm s ⁻¹ *
NQ	0.05	0.06
5HNQ	0.05	0.004**
DHNQ	0.10	0.06

*Obtenido por el método de Nicholson [29], empleando $D_Q \approx 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Todos los datos fueron obtenidos con $\alpha = 0.5$ excepto para ** donde α fue de 0.35.

En este contexto, los valores de k_s para los sistemas Ic-Ia correspondientes están en la secuencia NQ \approx 5HNQ<DHNQ, mientras que los datos obtenidos para k_s asociados a los sistemas IIc-IIa siguen una secuencia distinta (Figura 37), y está en el orden 5HNQ \ll NQ \approx DHNQ. Este comportamiento indica que, al igual que la termodinámica de estos sistemas, existen efectos de importancia en la cinética de transferencia de carga asociados a las diferencias estructurales que ocurren entre los compuestos y que pueden estar directamente asociadas a la presencia de IHB en su estructura, como se describió anteriormente. El hecho de que estas relaciones operen en una forma distinta para cada

=====

reacción estudiada (Figuras 37 y 38), sugiere la posibilidad de otras interacciones químicas (p. ej. asociaciones intermoleculares con moléculas de hidroxiquinona presentes en solución), relacionadas a la presencia de estos enlaces en los intermediarios tipo semiquinona, que serían las responsables de los cambios en los valores de la constante k_s .

Para poder obtener mayor información sobre como la estructura molecular de estos compuestos es afectada por la presencia de IHB, se presenta a continuación una evaluación de las propiedades electrónicas asociadas a las especies neutra y semiquinona correspondientes a la primera transferencia de carga, para las tres quinonas estudiadas.

3.2.3 Estructura Electrónica de 5HNQ y DHNQ

Para poder evaluar la forma en que afecta la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares (IHB) a los valores de potencial en cada compuesto, es necesario estudiar el efecto que tiene la presencia de estos enlaces en la densidad electrónica en la especie neutra y en la semiquinona. En el Capítulo 1 se demostró que la Afinidad Electrónica adiabática (AE_{ad}) es un parámetro útil para describir cuantitativamente los cambios en los valores de $E_{1/2}$ para diferentes quinonas sustituidas. Esto se realiza mediante la estimación de las diferencias energéticas entre la molécula neutra y el radical anión correspondiente, considerando la analogía que ocurre entre los procesos de AE y la reducción electroquímica (Sección 1.1.5.3) [30].

Desafortunadamente, debido a que la energía asociada a los enlaces tipo puente de hidrógeno es relativamente baja (cercana al orden de 2-5 kcal mol⁻¹), las estrategias de cálculo de estructura electrónica que deben emplearse para compuestos que presentan estas interacciones, requieren de procedimientos computacionales “costosos”, p. ej. aquellos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad con conjuntos de funciones de base bastante grandes [31, 32]. En este trabajo se propone como alternativa a este tipo de cálculos, el empleo de métodos semiempíricos PM3 y ZINDO/1 [33, 34]. Este último método ha probado ser de utilidad en la descripción de las características geométricas y electrónicas en las especies neutras de las α y β -hidroxiquinonas

consideradas en este trabajo [35]. Sin embargo, no se han informado sobre resultados asociados a los radicales aniones correspondientes, por lo que resultados de cálculos evaluados con este método podrían ayudar en la descripción de la estabilización electrónica del radical anión a través de IHB.

Se realizaron cálculos semiempíricos de estructura electrónica empleando los métodos ZINDO/1 y PM3 para 5HNQ y DHNQ, con objeto de evaluar los valores correspondientes de AE asociados a cada compuesto. Estos cálculos se realizaron mediante la optimización de las geometrías moleculares empleando ambos métodos, para posteriormente calcular las energías asociadas a las especies neutras y semiquinonas correspondientes para cada molécula. Se realizaron los cálculos considerando la presencia del grupo OH en dos posiciones geométricas, que difieren respecto a una orientación favorable o no para la formación de un puente de hidrógeno intramolecular (Figura 39). Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Valores de Afinidad Electrónica adiabática (AE_{ad}) para 1,4-naftoquinona NQ, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona 5HNQ y 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinona (DNHQ)

Quinona	AE_{ad} (ZINDO/1) / eV	AE_{ad} (PM3) / eV	$E_{1/2}$ / V vs Fc^+/Fc
NQ	-2.39	2.07	-1.09
5HNQ	-1.16	2.31	-0.82
DHNQ	0.39	2.49	-0.77
5HNQ sin PH	-2.41	3.15	-0.82
DNHQ sin PH	-2.43	1.86	-0.77

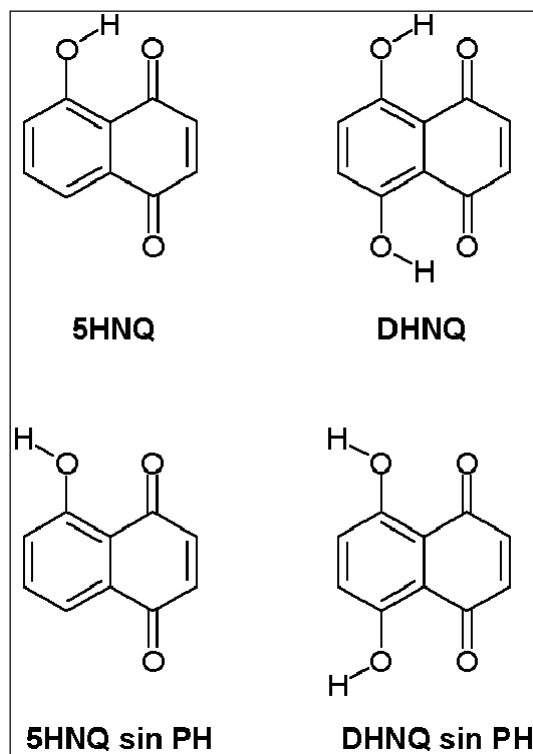


Figura 39. Estructuras de partida para la optimización de geometrías moleculares para 5HNQ (izquierda) y DHNQ (derecha). Las estructuras inferiores representan aquellas en que la orientación de grupo OH no es favorable para la formación de un puente de hidrógeno intramolecular.

Es interesante observar que los valores de AE_{ad} obtenidos por el método ZINDO/1 son negativos para dos compuestos (NQ y 5HNQ), lo cual es una situación incompatible con el comportamiento esperado para las energías de AE, por lo que el empleo de este método de cálculo es inadecuado para evaluar dichos valores. Los resultados obtenidos para AE empleando el método PM3 resultan en valores de AE positivos. Además, los datos obtenidos para el análisis de las estructuras que presentan una orientación favorable hacia la formación de IHB están en una secuencia creciente en función del número de grupos hidroxilo presentes en la estructura. En este sentido, los resultados de los cálculos semiempíricos PM3 en dichas geometrías con orientaciones del grupo hidroxilo favorables a la formación de IHB, generan resultados de AE_{ad} congruentes con los cambios en los valores de $E_{1/2}$ obtenidos experimentalmente (Tabla 12). Aunque estos resultados son acordes entre sí, esto no significa que el método PM3 describa adecuadamente la estructura electrónica de las moléculas en presencia de IHB. A pesar de ello, estos datos son utilizados

para describir de manera cualitativa el efecto que tienen los IHB en la estructura electrónica de la molécula neutra y la semiquinona correspondiente.

Es interesante resaltar que en estas geometrías las distancias de enlace entre el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo (en las posiciones 5 y 5,8 para los compuestos 5HNQ y DHNQ, respectivamente), y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo adyacente perteneciente a la función quinona, son menores a la suma de los radios de Van der Waals respectivos (1.2-1.45 Å para H y 1.5 Å para O [36]), para las moléculas neutras (Figura 40). Esto sugiere que en dichas moléculas existe la formación de IHB.

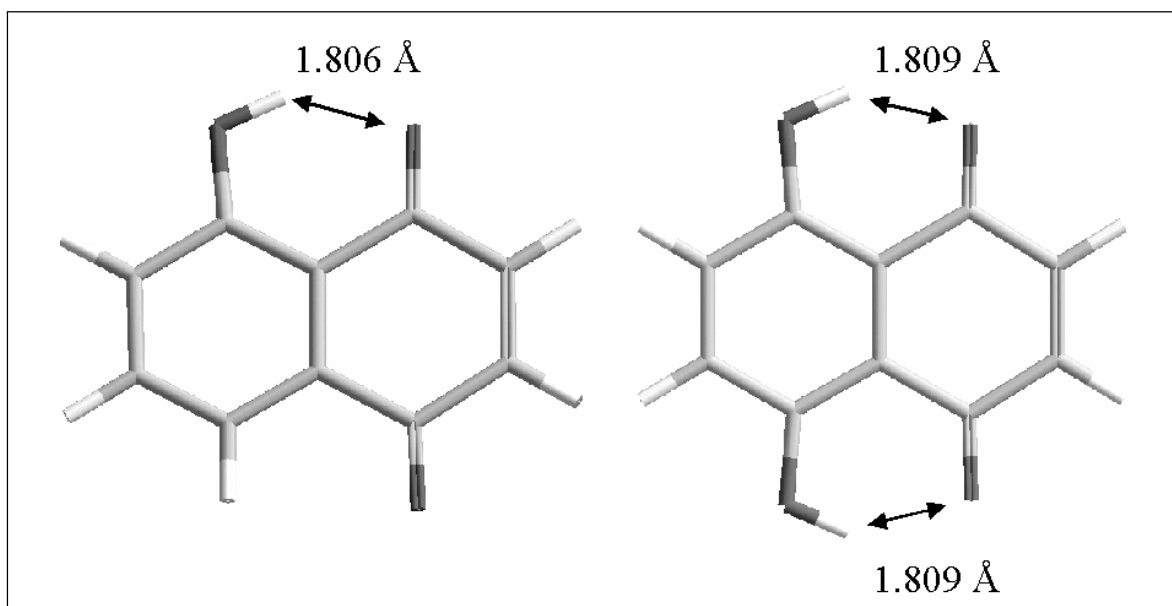


Figura 40. Estructuras optimizadas para las especies neutras de 5HNQ (izq.) y DHNQ (der.) mediante el método semiempírico PM3. Se indican las distancias relativas de los puentes de hidrógeno intramoleculares (IHB) presentes.

La formación de IHB también se observa en las correspondientes semiquinonas (Figura 41), siendo estos enlaces caracterizados por una menor distancia respecto a los que se presentan en la molécula neutra. Esto sugiere una mayor fuerza del puente de hidrógeno involucrado para dicha especie. Así, las interacciones del tipo IHB resultan de mayor importancia en el radical anión respecto a la molécula neutra. La combinación de ambos efectos parece estar asociada a los desplazamientos experimentales de potencial, lo que

confirma la importancia de estas interacciones intramoleculares en las β -hidroxiquinonas estudiadas.

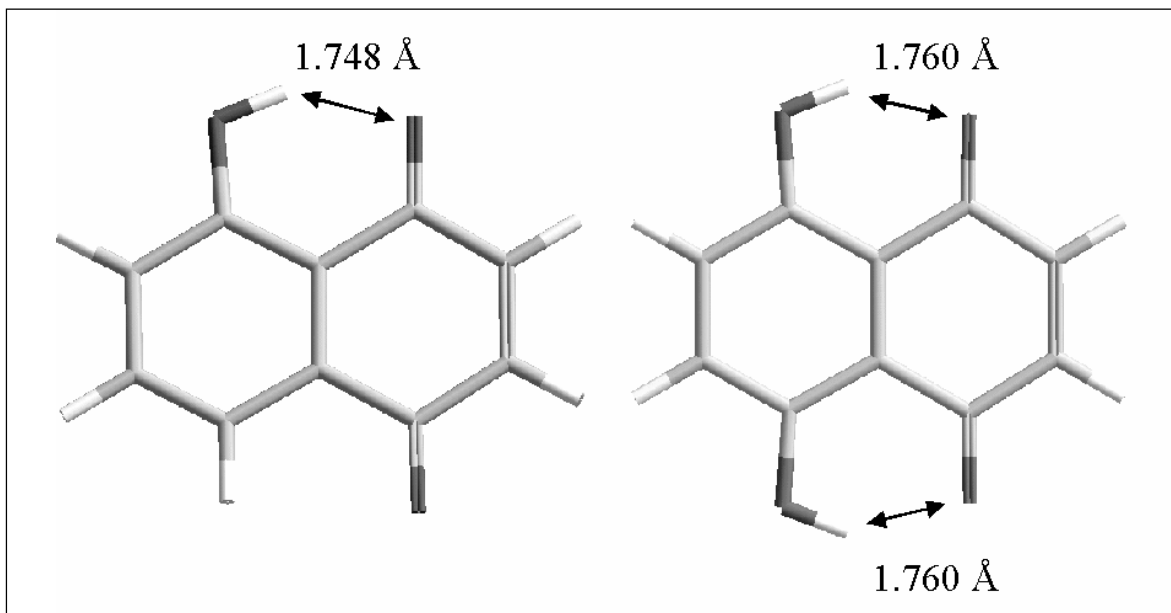


Figura 41. Estructuras optimizadas para las especies semiquinona de 5HNQ (izq.) y DHNQ (der.) mediante el método semiempírico PM3. Se indican las distancias relativas de los puentes de hidrógeno intramoleculares (IHB) presentes.

Este tipo de cálculos también permiten evaluar la magnitud en que los efectos de reorganización electrónica, afectan la cinética de transferencia de carga para el proceso de reducción quinona-semiquinona, de manera similar a los resultados analizados en el Capítulo 2. Dado que los compuestos presentan el mismo valor de coeficiente de difusión experimental (ver arriba), estos cambios estarán directamente asociados al término de reorganización interna λ_i . Estos datos se evaluaron empleando la Ec. 49, presentada en el Capítulo anterior

$$\lambda_{i,exch} = [E(N \text{ como } RA) - E(N \text{ como } N)] + [E(RA \text{ como } N) - E(RA \text{ como } RA)] \quad (49)$$

considerando que

$$\lambda_i = \lambda_{i,exch} / 2 \quad (50)$$

Con estos datos se determinaron los valores de las energías libres de activación de Gibbs internas ($\Delta G_i^\ddagger = \lambda_i/4$). Dichos valores están en el orden NQ: 0.054 eV < 5HNQ: 0.062 eV < DHNQ: 0.067 eV. Estos valores sugieren que el valor de la constante de transferencia disminuye conforme se incrementa el número de IHB presentes en el compuesto. Esto es contrario a los valores de k_s obtenidos experimentalmente (Tabla 12), ya que de hecho el valor de k_s tiende a incrementarse a medida que crece el número de grupos hidroxilo en la molécula (Tabla 12). Estos resultados sugieren que el modelo semiempírico PM3 empleado para evaluar el término λ_i , subestima las contribuciones electrónicas que ocurren en el radical anión, en donde probablemente son más significativos los cambios en densidad electrónica por la presencia de los IHB. En este sentido, resulta de utilidad contar con una metodología independiente que permita obtener información estructural sobre la densidad electrónica de los radicales aniones formados, para conocer la manera en que se localiza en estas moléculas.

3.2.4 Caracterización por ESR de las semiquinonas de 5HNQ y DHNQ.

Para poder obtener información sobre cómo las propiedades de la semiquinona cambian con la estructura asociada a la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares, se realizaron experimentos acoplados electroquímicos-ESR en la región de potencial comprendida entre los picos Ic y IIc para 5HNQ y DHNQ. El espectro de ESR de cada semiquinon revela la presencia de patrones distintivos asociados a la estructura hiperfina de acoplamiento para los compuestos estudiados (Figuras 42B y 42C), que son significativamente distintos respecto al patrón de acoplamiento de NQ (Figura 39). La estrategia de análisis para la asignación de las constantes de acoplamiento fue descrita en el Capítulo 2. Los valores de las constantes de acoplamiento hiperfino espín-núcleo asignadas mediante esta estrategia, se presentan en la Tabla 13.

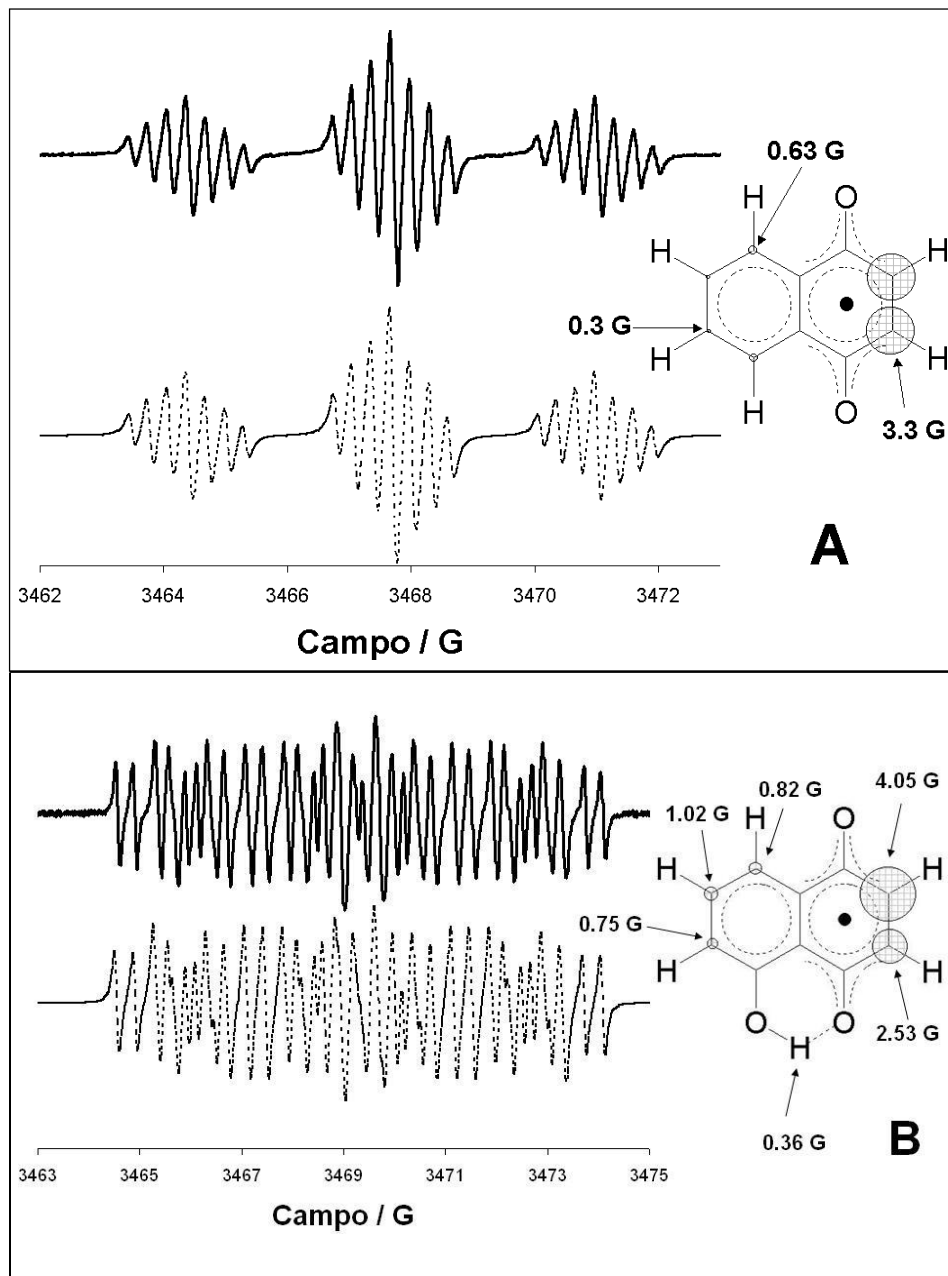


Figura 42. Espectros de ESR para las semiquinonas electrogeneradas de 1 mM (A) NQ; (B) 5HNQ y (C) DHNQ en 0.1 M Et_4NBF_4 / CH_3CN . Amplitud de modulación: 0.05 G. Las líneas sólidas superiores indican los espectros experimentales, mientras que las líneas discontinúas inferiores son los resultados de la simulación empleando los valores de a correspondientes. En la parte derecha se representa la estructura de acoplamiento basada en la comparación de los patrones experimentales y las densidades de spin calculadas por el método PM3.

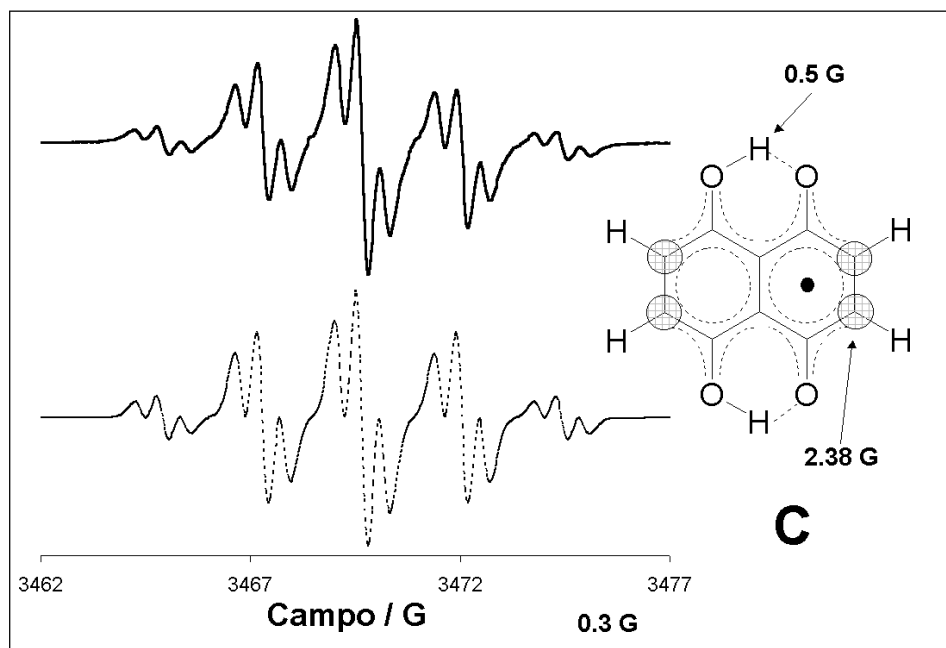


Figura 42. Continuación

Tabla 13. Constantes de acoplamiento hiperfino espín-núcleo (a) y anchos relativos de señal experimentales para las semiquinonas de NQ, 5HNQ y DHNQ.

	a_2 / G	a_3 / G	a_5 / G	a_6 / G	a_7 / G	a_8 / G	a_{OH} / G	Γ / G
NQ	3.30	3.30	0.63	0.30	0.30	0.63	NA	0.09
5HNQ	4.05	2.53	NA	0.75	1.02	0.82	0.36	0.08
DHNQ	2.38	2.38	NA	2.38	2.38	NA	0.5	0.2

Las posiciones indicadas están referidas a la numeración presentada en la Figura 33.

Es interesante evaluar la forma en que la presencia del grupo hidroxilo en la posición β modifica el patrón de deslocalización electrónica para estos compuestos. Estos patrones revelan que, en el caso de la semiquinona de 5HNQ (Figura 40B), la mayor densidad de espín está localizada sobre las posiciones C-2 y C-3 de la molécula, siendo C-3 la posición con mayor densidad, de acuerdo a la relaciones de McConnell correspondientes (Ec. 53) [37, 38]. Esto sugiere que el grupo carbonilo de la quinona en la posición C-4 fue el primer grupo reducido:

$$a = Q\rho \quad (53)$$

El caso de la semiquinona de DHNQ es completamente distinto, dado que el espectro de ESR experimental difiere del triplete observado para NQ (Figuras 42A y 42C). El espectro obtenido corresponde a un quinteto tripleteado, lo que indica que en este sistema solamente están presentes dos constantes de acoplamiento hiperfino: la primera con los núcleos de hidrógeno pertenecientes a la función quinona y la segunda con aquellos núcleos de hidrógeno que se encuentran entre las posiciones O-1 : O-8 y O-4 : O-5 (Figura 32). Este par de valores está en concordancia con los informados previamente para estudios de este compuesto en THF [23] e indican que la presencia de puentes de hidrógeno genera una semiquinona altamente simétrica, a diferencia del caso del compuesto 5HNQ, donde los patrones de densidad electrónica difieren para cada sitio.

Estos resultados indican que la presencia de IHB genera cambios significativos en la densidad de espín de las semiquinonas correspondientes. Estos cambios son de mayor importancia para la semiquinona de DHNQ donde se obtiene una alta simetría de densidad de espín, lo que puede asociarse con el valor alto de las constantes de transferencia de carga observadas para dicho compuesto ($k_s = 0.10 \text{ cm s}^{-1}$). Este efecto es compatible con los efectos descritos previamente para quinonas simétricas en el Capítulo. Esta simetría también puede asociarse con el desplazamiento del potencial de reducción de este compuesto hacia valores menos negativos respecto a los otros dos ($E_{1/2}^I \text{ DHNQ} = -0.77 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc} < E_{1/2}^I \text{ 5HNQ} = -0.82 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc} < E_{1/2}^I \text{ NQ} = -1.09 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, Tabla 11). En el caso del compuesto 5HNQ, la presencia de IHB no altera de manera importante la cinética de transferencia de carga para el primer proceso de reducción, con respecto a NQ ($k_s = 0.05 \text{ cm s}^{-1}$), pero estabiliza la estructura semiquinona de tal forma que también ocurre un desplazamiento en los valores de $E_{1/2}$ hacia regiones más positivas. A pesar de esto, los resultados no permiten comprender fácilmente el cambio en la constante aparente de transferencia de carga del segundo proceso de reducción, el cual parece estar asociado incluso a cambios importantes en la energía de reorganización para dicho proceso. El valor de k_s sugiere que los efectos de estabilización del radical anión y la formación de una estructura con densidades de espín asimétricas se contrarrestan.

Una posible explicación a este hecho proviene de un estudio electroquímico de la semiquinona de 5HNQ en diferentes concentraciones, en el cual se revela que existen cambios en los patrones de acoplamiento hiperfino para este compuesto (Figura 43) [39].

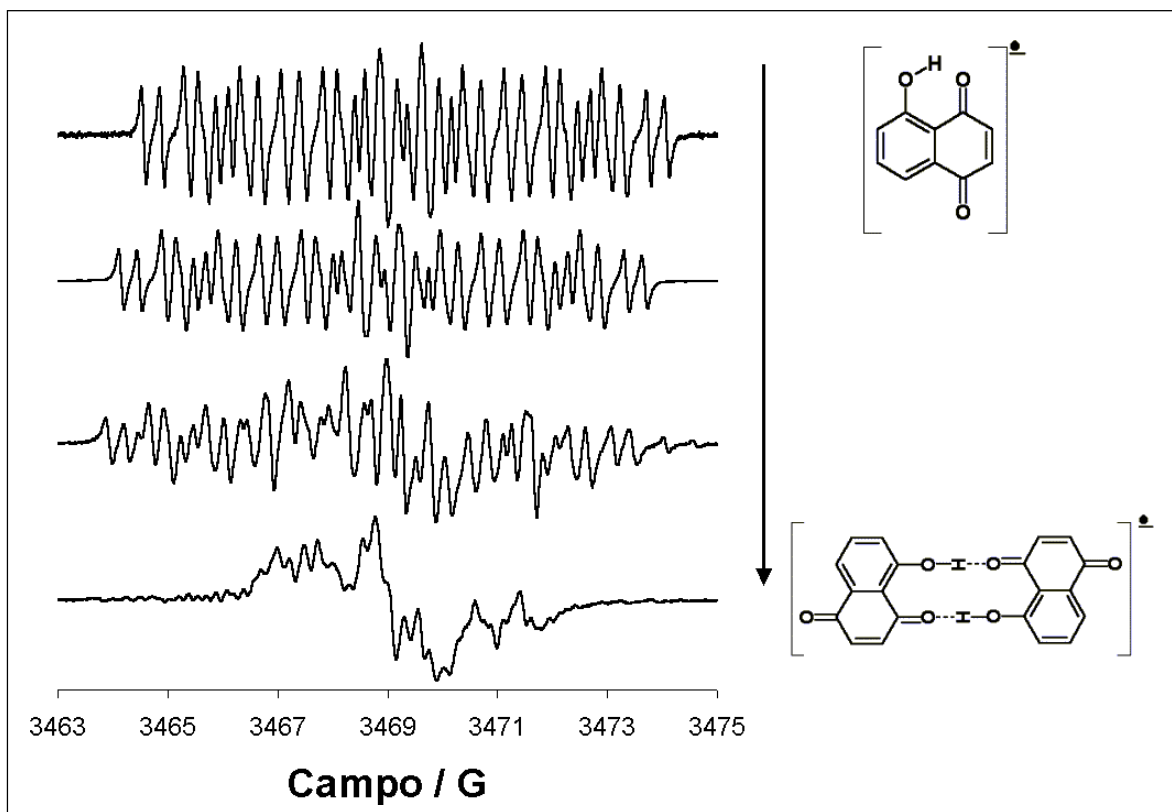


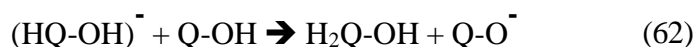
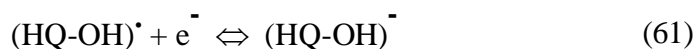
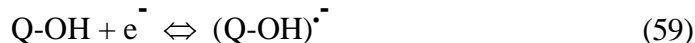
Figura 43. Espectros de ESR de las semiquinonas electrogeneradas de 5HNQ en *n*-But₄NPF₆ / DMSO. Se presentan los resultados obtenidos a diferentes concentraciones de 5HNQ. La flecha indica la dirección de incremento de concentración: 0.03, 0.3, 3 y 10 mM.

Dado el parecido del espectro informado en DMSO (Figura 43, espectro superior) con el que se obtuvo en CH₃CN, presentado en este trabajo (Figura 42B), puede concluirse que el mismo de acoplamiento opera para ambos disolventes, por lo que el análisis que se realiza en DMSO puede extenderse para CH₃CN. De estos datos se puede deducir que existen procesos de asociación intermoleculares compitiendo durante la reducción de 5HNQ, modulados por la concentración del radical anión electrogenerado en la interfase. Este proceso de asociación sería el responsable del cambio en la cinética de transferencia de carga semiquinona-dianión correspondiente (Figuras 36A y 38).

3.2.5 Estudio electroquímico de 2HNQ

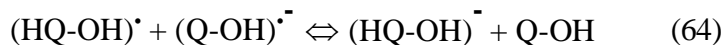
3.2.5.1 Mecanismos de reacción presentes durante la reducción de α -hidroxiquinonas

La reducción electroquímica de las β -hidroxiquinonas, presentada anteriormente, es similar al que presentan quinonas en disolventes apróticos en ausencia de donadores de protones. Sin embargo, como se señaló anteriormente, esto no ocurre para las α -hidroxiquinonas (Figura 36C), donde el nivel de acidez de la función hidroxilo es comparable con la basicidad de la semiquinona electrogenerada al nivel del primer potencial de reducción, induciendo cambios significativos en la secuencia mecanística involucrada. Como ha sido previamente descrito para las α -hidroxiquinonas (Q-OH), la primera etapa de reducción está asociada con un proceso mecanístico similar al que se ha propuesto para la reducción de hidrocarburos aromáticos [40, 41]. La secuencia de reacción involucrada se presenta a continuación



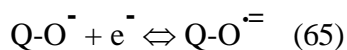
Es importante resaltar que esta secuencia implica que la semiquinona protonada $[(\text{HQ-OH})^{\cdot}]$, puede reducirse (Ec. 60) a un valor de potencial más positivo que el correspondiente a la reducción quinona-semiquinona (Ec. 1). Este hecho sugiere que es posible que dicha reacción se presente como una transferencia electrónica en solución [17, 42, 43, 44]

=====



En ambos casos, el proceso de reducción involucra la transferencia de dos equivalentes de carga por cada tres moles de quinona participantes. La secuencia general puede ser considerada como un mecanismo del tipo ECE (Ecs. 59-61) o del tipo DISP (Ecs. 59, 60, 64), dependiendo de la etapa que limite la velocidad del proceso: DISP1 Ec. 60 o DISP2 Ec. 64 [45, 46].

Varios grupos de investigación han concluido que $\text{Q-O}^{\bullet-}$ es la especie responsable por la aparición de un segundo proceso de transferencia electrónica de características cuasireversibles en las α -hidroxiquinonas (Figura 36C), pero la naturaleza de la reacción electroquímica que ocurre a este nivel de potencial es aún motivo de controversia. Algunos autores proponen que la reducción procede mediante la reducción monoelectrónica de $\text{Q-O}^{\bullet-}$ [47, 48, 49]



Por otro lado, el grupo de investigación de Goulart y colaboradores ha propuesto que este proceso de reducción ocurre mediante un mecanismo bielectrónico que puede ser del tipo EE o ECE. Esto significa que los posibles radicales aniones formados durante el proceso representado en la Ec. 65 serían inmediatamente transformados por un segundo proceso de toma de electrones [20]. Sin embargo, en estas investigaciones ha habido un cambio de las condiciones experimentales respecto a aquéllas empleadas por el primer grupo de autores (Pt, Carbón vítreo vs Hg), lo que sugiere que la naturaleza de este segundo proceso de transferencia electrónica depende del material de electrodo empleado. Es interesante notar que solamente la Ec. 65 está relacionada a la formación de una especie semiquinona estable ($\text{Q-O}^{\bullet=}$), de las cuales son escasos los reportes en cuanto a su estructura y estabilidad [50]. La confirmación de la presencia de dicha especie podría ayudar a explicar la citotoxicidad que presentan algunas α -hidroxiquinonas.

3.2.5.2 Análisis voltamperométrico de 2HNQ

El comportamiento voltamperométrico de 2HNQ se presentó en la Figura 34C. Los efectos de capa de reacción se ponen de manifiesto al comparar la respuesta electroquímica bajo diferentes condiciones de barrido de potencial. En las escalas de tiempo grandes (por ejemplo, a 0.1 V s^{-1} , Figura 44A), se observa la presencia de dos procesos de transferencia de carga principales, señalados respectivamente como los picos Ic y Iic. Esta última señal está asociada a la presencia de las señales de oxidación Iia y Iia'. Cuando la velocidad de barrido se incrementa (1 V s^{-1} , Figura 44B), la persistencia de las señales Ic y Iic se observa. La señal Iia muestra la presencia de un hombro que se resuelve mejor a medida que se incrementa la velocidad de barrido (hasta 100 V s^{-1} , Figura 44C). La señal Ia está asociada a la señal Ic pero el valor de corriente neto de Ia se incrementa cuando el barrido de potencial se invierte justo después de la señal Iic. Bajo las escalas de tiempo estudiadas, otra señal (IIIa) se vuelve visible, aún cuando el barrido de potencial se invierte justo después del pico Ic. Esta comparación indica que las especies asociadas a los picos de oxidación Ia y IIIa se generan durante los procesos de reducción y difunden a una velocidad suficientemente rápida para no ser detectados en las escalas de tiempo grandes. Estos picos deben corresponder a la oxidación de los intermediarios descritos en el conjunto de ecuaciones químicas presentado arriba. (Ecs. 59- 62). Para los efectos de este estudio, la naturaleza química de los procesos de oxidación no será discutida.

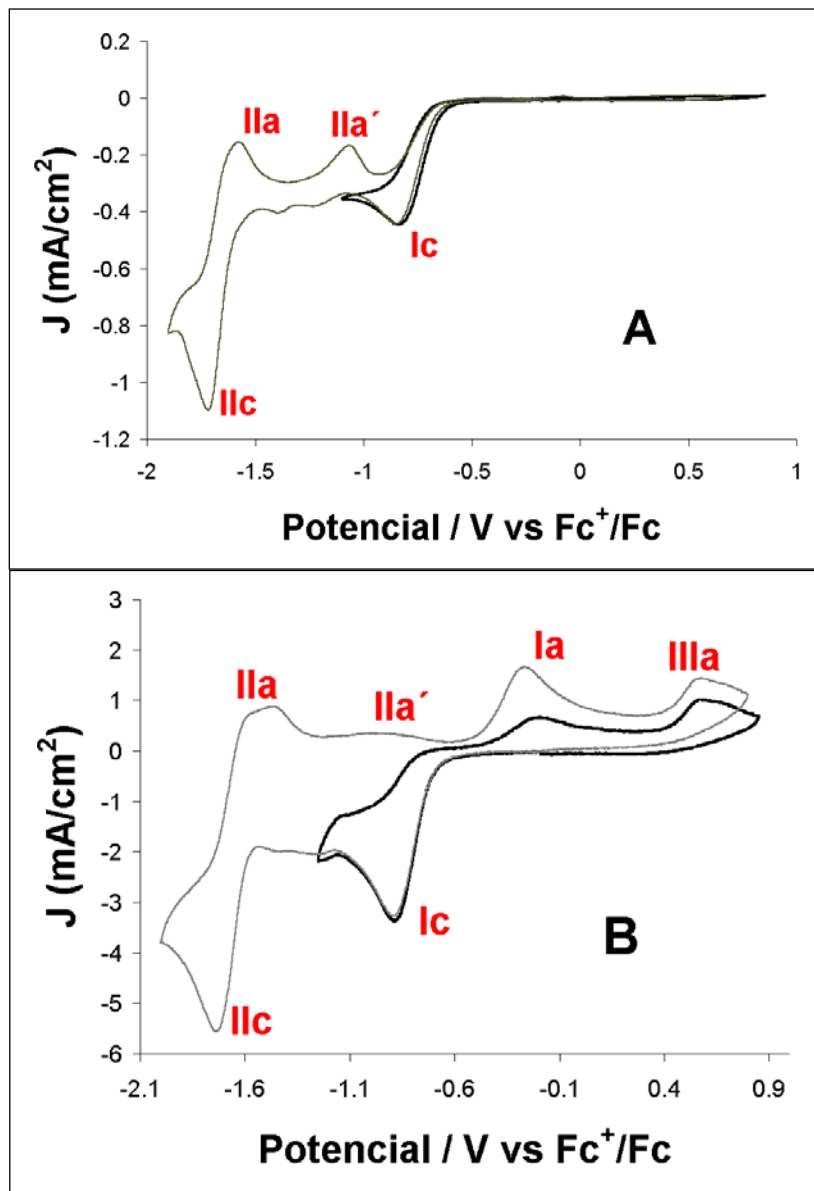


Figura 44. Voltamperogramas cíclicos típicos en diferentes condiciones de potencial de inversión para $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2HNQ obtenidos con un microelectrodo de platino (0.025 cm^2) en $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. El barrido de potencial se inició en $-0.2 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, excepto en C donde se inicia en $0 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, en dirección negativa. Se presentan las respuestas en dos velocidades de barrido, A: 0.1 Vs^{-1} ; B: 1 Vs^{-1} ; C: 100 V s^{-1} . Se indican las señales catódicas y anódicas correspondientes.

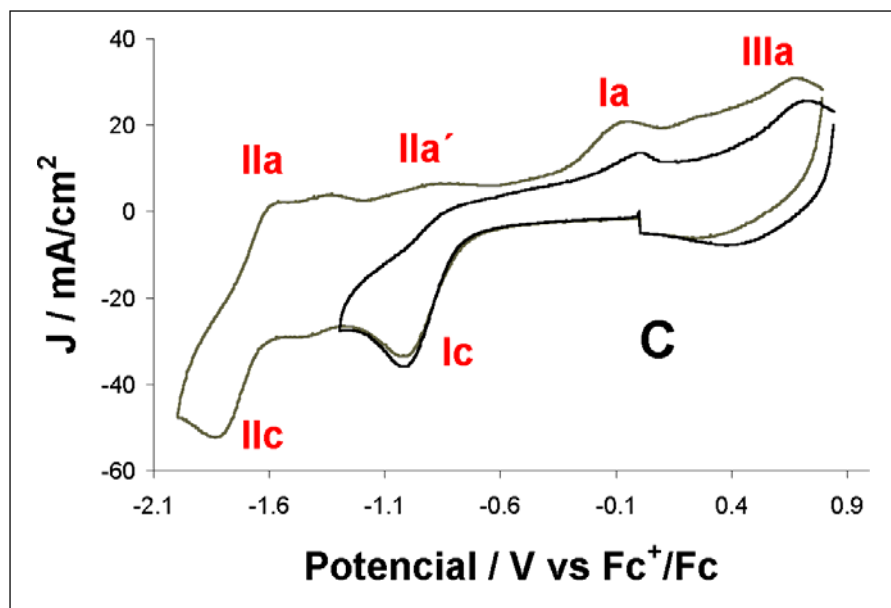


Figura 44. Continuación

El análisis voltamperométrico del pico catódico Ic para 2HNQ genera una pendiente para la función $E_{p_{Ic}} = f(\log \nu)$ de $28 \pm 2 \text{ mV dec}^{-1}$. Este valor es similar al reportado para la secuencia de autoprotonación de tipo ECE/DISP mostrada en las ecuaciones 59-61 (29.6 mV dec^{-1} [47, 51]). La carencia de un comportamiento reversible para esta señal, aún en escalas de tiempo cortas ($\nu = 100 \text{ V s}^{-1}$) sugiere que no es posible detectar la presencia del primer radical anión formado durante la reducción electroquímica del compuesto (Ecuación 59), comportamiento que difiere del típicamente observado para una transferencia monoelectrónica de quinonas -con y sin grupos β -hidroxilo- en medios apróticos.

Los resultados anteriores sugieren que el primer radical anión electrogenerado es inestable en solución, requiriéndose distinguir el tipo de proceso asociado a su reactividad en solución (Ecuaciones 61 o 64). Esto puede realizarse empleando experimentos de cronoamperometría de doble pulso de potencial en la región comprendida entre el pico Ic y la base de dicha señal, realizando el análisis en la escala de tiempo más corta posible [45, 46] (Figura 43).

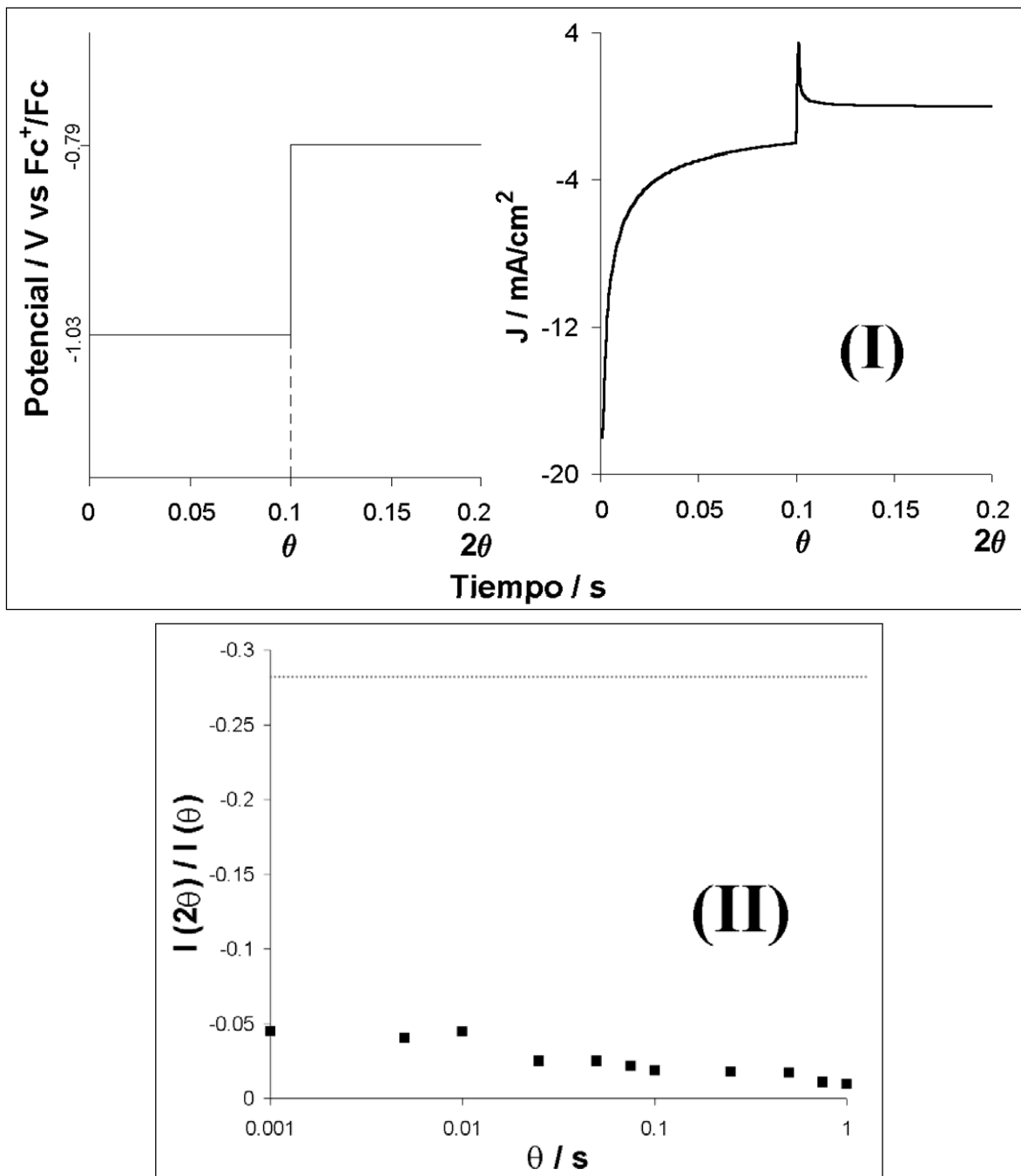


Figura 45. (I) Patrón de perturbación y respuesta tipo obtenido por cronoamperometría de doble pulso y (II) variación del cociente $I(\theta)/I(2\theta)$, para diferentes valores de tiempo de pulso (θ), para $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2HNQ. $E_{\text{pulso directo}}: -1.03 \text{ V}$, $E_{\text{pulso inverso}}: -0.79 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. La línea punteada en (II) representa el límite experimental obtenido para un sistema monoelectrónico reversible (1,4-naftoquinona: $I(\theta)/I(2\theta) = 0.277$).

Cuando se realizan experimentos de cronoamperometría de doble pulso para el 2HNQ se obtiene que, en las escalas de tiempo cortas (dimensiones menores de la capa de

difusión) y al fijar el potencial de inversión justo en un valor situado en la base del pico I_c , prácticamente no se recupera señal alguna [$I(2\theta)/I(\theta) \sim 0$, Figura 45II]. Este resultado indica que la secuencia mecanística opera mediante la ruta de dismutación y no sobre el mecanismo tipo ECE [46], lo que sugiere que la especie semiquinona dismuta a través de un proceso redox en solución [17].

Por otra parte, al fijar el potencial de inversión en un valor ligeramente más positivo (-0.38 V vs Fc^+/Fc) que el asociado al pico I_a se obtiene una recuperación de corriente importante, misma que disminuye a medida que el tiempo de pulso de incrementa [$I(2\theta)/I(\theta) \sim 0.294$, máxima recuperación, Figura 46].

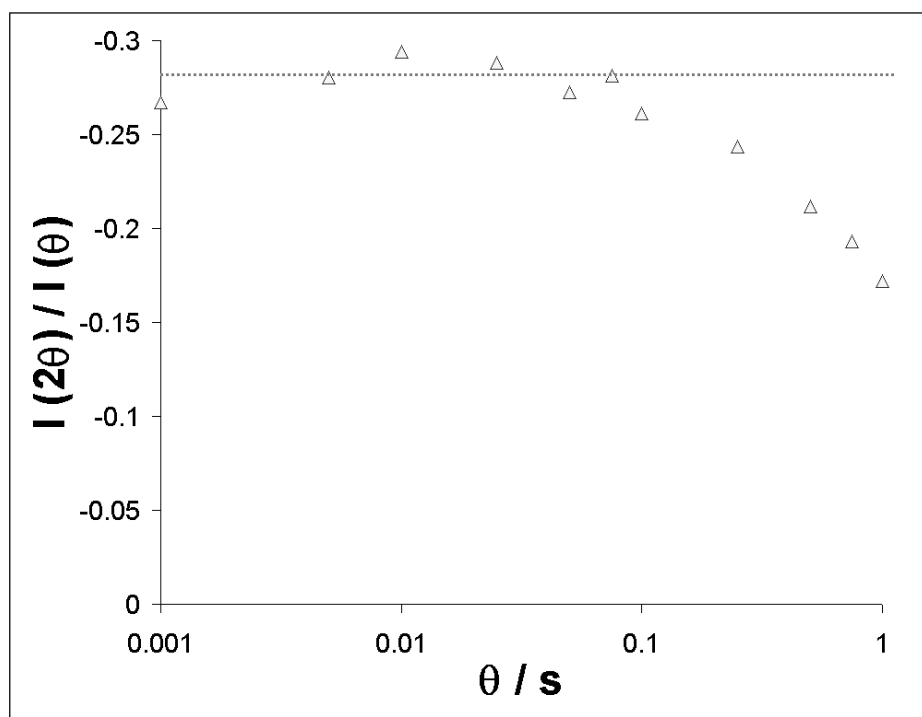


Figura 46. Variación del cociente $I(\theta)/I(2\theta)$ para diferentes valores de tiempo de pulso (θ), obtenidos por cronoamperometría de doble pulso de potencial para $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2HNQ. $E_{\text{pulso directo}}: -1.03 \text{ V}$, $E_{\text{pulso inverso}}: -0.38 \text{ V vs } Fc^+/Fc$. La línea punteada representa el límite experimental obtenido para un sistema monoelectrónico reversible (1,4- naftoquinona: $I(2\theta)/I(\theta) = 0.277$)

Esta alta recuperación para las condiciones de pulso indicadas en la Figura 46, muestra que la estequiometría electrónica de la reacción de oxidación es más alta que la

esperada por la estequiometría global asociada al proceso de reducción Ic (2/3 mol de e⁻ por mol de quinona). Una propuesta razonable para este hecho involucra la oxidación monoelectrónica de la especie hidroquinona monoprotonada (HQ-OH)⁻ [20, 52]. Estos resultados indican que no existe una semiquinona estable en el intervalo de potencial del proceso Ic, lo que contradice estudios previos donde se ha considerado que este tipo de compuestos interactúan biológicamente mediando la formación de especies radicales estables [22].

Como se comentó al inicio de este capítulo, se ha propuesto la posibilidad de que sea el proceso IIc quien esté asociado a la formación de especies radicales estables, a partir de la reducción electroquímica de la especie desprotonada (Q-O⁻, Ec. 64). Es interesante resaltar que esta señal (IIc) permanece cuando se realiza la adición de un equivalente de base –Hidróxido de tetrabutilamonio, n-But₄OH- para desprotonar la función hidroxilo correspondiente (Figura 47)

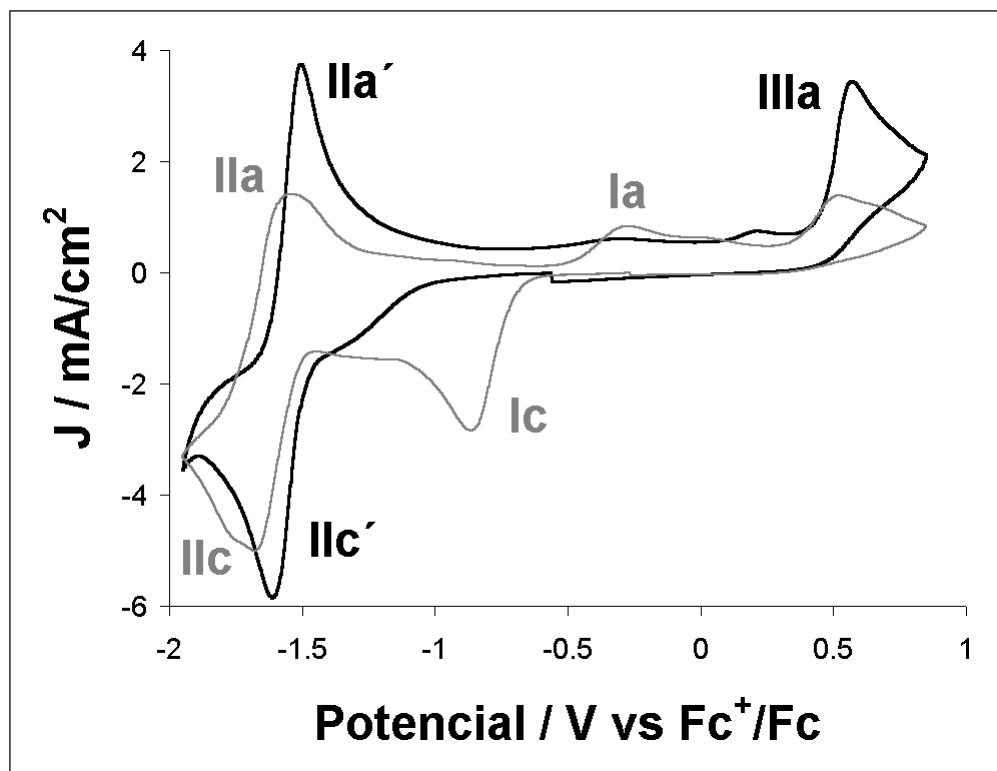


Figura 47. Voltamperogramas cíclicos típicos de $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2HNQ obtenidas con un microelectrodo de platino (0.025 cm^2) en $0.1M \text{ Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, en presencia (líneas negras), y ausencia (líneas grises) de $n\text{-but}_4\text{OH}$ (1.1 equivalentes) (0.5 V s^{-1}). Se indican los picos anódicos y catódicos correspondientes.

Al incrementar la cantidad de $n\text{-But}_4\text{OH}$ adicionado e iniciar el barrido de potencial en dirección negativa, se observó una disminución en la corriente asociada al pico Ic hasta su desaparición total al añadir un equivalente del compuesto básico. El pico IIc evoluciona hacia la señal IIc' que aparece ahora a valores de potencial menos negativos que IIc ($\Delta E_p \sim 100 \text{ mV}$), y presenta un comportamiento reversible para velocidades de barrido menores a 1 V s^{-1} (Figura 45, $I_{p\text{IIc}'}/I_{p\text{IIa}'}=1$, $\Delta E_{p(\text{IIc}-\text{IIa})} = 0.059 \text{ V}$). Este mismo resultado se obtiene al realizar experimentos de cronoamperometría de doble pulso al estudiar el sistema IIc'/IIa'. En las condiciones básicas empleadas, este análisis evita cualquier interferencia dada por la señal de reducción Ic (Figura 48).

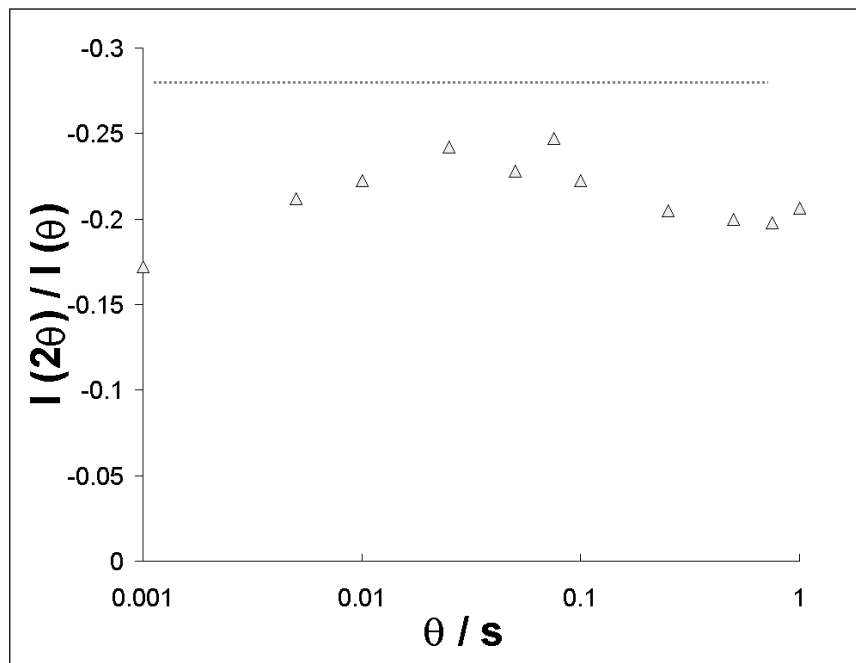


Figura 48. Variación del cociente $I(2\theta)/I(\theta)$, para diferentes valores de tiempo de pulso (θ), obtenidos por cronoamperometría de doble pulso de potencial para $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 2HNQ en presencia de 1.1 eq. de $n\text{-but}_4\text{OH}$. $E_{\text{pulso directo}}: -1.67 \text{ V}$, $E_{\text{pulso inverso}}: -1.27 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc . La línea punteada representa el límite experimental obtenido para un sistema monoelectrónico reversible (1,4-naftoquinona: $I(\theta)/I(2\theta) = 0.277$).

El análisis cronoamperométrico confirma la estabilidad del sistema **IIC'**/**IIa'** y permite asociar su comportamiento al de un proceso monoelectrónico reversible ($I(2\theta)/I(\theta) \sim 0.247$, recuperación máxima). El porcentaje de recuperación faltante se explica considerando que no toda la corriente faradaica del pulso directo está asociada a la reducción **IIC'**, sino también a la presencia del prepico irreversible (Figura 47) que disminuye el valor global del cociente $I(2\theta)/I(\theta)$. Por otro lado, el análisis de la pendiente para la función $E_{\text{pIIC}} = f(\log \nu)$ muestra un valor menor ($13.1 \pm 1 \text{ mV dec}^{-1}$) al esperado para una reacción de autoprotonación (29.6 mV dec^{-1}), lo que descarta la presencia de dicho proceso. Esto indica que efectivamente este pico está asociado a una transferencia monoelectrónica, como se sugirió en la Ecuación 64 y descarta un comportamiento en términos de mecanismos EE o ECE propuestos por otros autores [20].

Este resultado es importante, ya que pone de manifiesto la estabilidad de la especie electrogenerada al nivel del pico IIC, resultando en una reducción monoelectrónica, como lo

=====
indican los resultados de cronoamperometría de doble pulso. Así, existe la posibilidad de generar, a través de procesos electroquímicos, especies radicales estables al nivel del potencial de pico I_c, cuya presencia puede ser estudiada empleando experimentos acoplados electroquímicos-ESR.

3.2.5.3 Estudio espectroelectroquímico-ESR de 2HNQ

Considerando la rápida tasa de desaparición de la especie radical que aparece en las ecuaciones 59-61 [(Q-OH)[•], (HQ-OH)[•]] el estudio de sus propiedades requiere el uso de una técnica acoplada a su generación electroquímica. Se ha propuesto que, mediante registros de ESR bajo estas condiciones de potencial (Figura 34C, Pico I_c), se podrían obtener datos respecto a la presencia de dichas especies semiquinona [53]. Sin embargo, al imponer valores de potencial al nivel del pico I_c en la celda de ESR, no se observa señal alguna de especies radicales en la celda espectroelectroquímica, aún empleando tiempos de electrólisis largos (aprox. 15 minutos), con objeto de acumular una mayor cantidad de especie electrogenerada. Nuevamente, la rápida tasa de consumo de los intermediarios semiquinonas por la reacción de protonación presentada como ecuación 60 y la reacción de dismutación (Ec. 64), así como la facilidad de esta especie protonada de ser reducida (Ec. 61) da como resultado tiempos de vida media muy cortos para esta especie, que no son posibles de conseguir en los tiempos de adquisición del espectro de ESR.

Por otro lado, el carácter monoelectrónico de la señal I_c sugiere que a este nivel de potencial puede estabilizarse un intermediario radical suficientemente estable para detectarlo por técnicas de ESR. Al realizar dichos estudios en la región de valores de potencial más negativos que el pico I_c para 2HNQ, hacen posible identificar la presencia de una especie radical (Figura 49), en la cual pueden distinguirse la presencia de 5 constantes de acoplamiento hiperfino espín-núcleo.

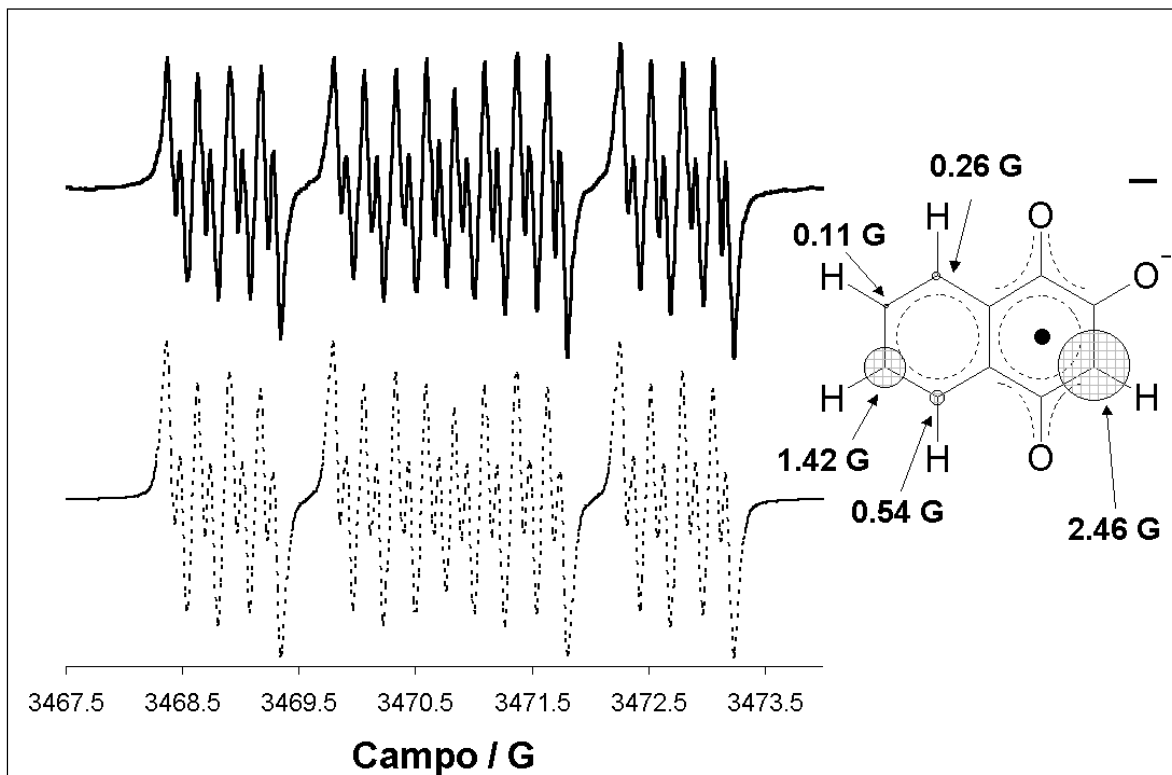


Figura 49. Espectro de ESR para la semiquinona electrogenerada de 1 mM 2HNQ a -1.8 V vs Fc^+/Fc en 0.1 M Et_4NBF_4 / CH_3CN . Amplitud de modulación: 0.01 G. Las líneas sólidas superiores indican los espectros experimentales, mientras que las líneas discontinuas inferiores son los resultados de la simulación empleando los valores de a correspondientes. En la parte derecha se representa la estructura de acoplamiento spin-núcleo basada en la comparación de los patrones experimentales y las densidades de spin calculadas por el método PM3.

La presencia de una especie del tipo radical dianión se verifica debido a la carencia de acoplamiento spin-núcleo que estaría asociado al átomo de hidrógeno presente en la función hidroxilo, dado que se está reduciendo la base conjugada del compuesto. Esto confirma que el proceso de transferencia electrónica asociado al segundo pico de reducción está asociado a la ecuación 65, siendo el radical dianión electrogenerado suficientemente estable en el medio aprótico empleado, por lo que se puede detectar con facilidad. El alto valor de la constante de acoplamiento en la posición C-3 sugiere que el primer grupo carbonilo reducido corresponde al que está en la posición C-1. Una posible explicación a este hecho está en la posible presencia de tautomerismo ceto-enol en la estructura desprotonada como lo ha propuesto Bodini [48, 49]

Las especies del tipo radical dianión son conocidas para hidroxiquinonas de importancia biológica [50] pero no existen muchos reportes asociados a la generación mediada por electroquímica de dichas especies y su detección e identificación espectroscópica simultáneas. Para poder validar la propuesta presentada en la Ecuación 64, la quinona desprotonada ($Q-O^{\cdot-}$) se generó *in-situ* mediante la adición de la base asociada a la solución conteniendo el compuesto 2HNQ. Cuando la electrólisis se realiza en valores de potencial más negativos que el potencial del pico IIc' en la celda electroquímica para 2HNQ, se obtiene un espectro más intenso, del cual es posible resolver un poco mejor los valores de constante de acoplamiento hiperfino, comparadas con los resultados obtenidos sin la adición de la base (Figura 46), lo que confirma la naturaleza dianiónica de esta especie. Es notable sin embargo que, cuando se realizan las adiciones de base correspondientes, se agrega al mismo tiempo una cantidad considerable de agua, (la base adicionada es una solución 1 mol l⁻¹ de ella en agua). La estabilidad de las señales de ESR confirman que el agua adicionada se comporta como un donador de protones extremadamente débil, de forma similar a lo que ocurre en experimentos realizados en DMSO [47]. Es interesante resaltar que el desplazamiento en los valores de potencial de la señal de reducción correspondiente (IIc', Figura 43) hacia valores más positivos cuando se adiciona la base al medio de reacción, sugiere una posible asociación entre las moléculas del agua en exceso con el radical dianión electrogenerado [2, 4, 54]. Sin embargo, el hecho de que no ocurran cambios en la estructura hiperfina de la base electrogenerada directamente de la solución conteniendo al compuesto 2HNQ y el obtenido con la base conjugada, sugiere que estas interacciones son de muy poca intensidad, por lo que podrían resolverse empleando técnicas de doble resonancia del tipo ENDOR, que no estaba disponible en el dispositivo utilizado para dichos experimentos.

Es importante resaltar la presencia del radical dianión correspondiente como una especie semiquinona estable en estos compuestos, ya que corresponde a un posible intermediario citotóxico que podría afectar el desempeño de estos compuestos. Este resultado presenta las bases generales para la caracterización de este tipo de intermediarios en α -hidroxiquinonas de origen natural, dado que comprender su estabilidad y estructura

Capítulo 3. Electroquímica de quinonas con grupos hidroxilo intramoleculares.

=====

permitiría un punto de partida interesante para la comprensión de la actividad biológica de estos compuestos.

Referencias del Capítulo 3

- ¹ Kutoh, E.; Sone, N., *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 9020
- ² Gómez, M.; González, F. J.; González, I.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E527
- ³ Schutte, C. J. H.; Paul, S. O.; Smith, R., *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, **1993**, 297, 235
- ⁴ Gupta, N.; Linschitz, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6384
- ⁵ Nishio, N. “Weak Hydrogen Bonds” en *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Atwood, J. L.; Steed, J. W. (editores), Marcel Dekker, Inc. New York, **2004**.
- ⁶ Fernández-Alonso, M. C.; Cañada, J.; Jiménez-Barbero, J.; Cuevas, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7379
- ⁷ Inbaraj, J. J.; Chignell, C. F. *Chem. Res. Toxicol.* **2004**, 17, 55
- ⁸ Assimopolou, A. N., Boskou, D.; Papageorgiou, V. P., *Food Chem.* **2004**, 87, 433
- ⁹ Rao, G. M.; Lown, J. W.; Plambeck, J. A. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 534 y 540
- ¹⁰ Schreiber, J.; Mottley, C.; Sinha, B. K.; Kalyanaraman, B.; Mason, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 348
- ¹¹ Inbaraj, J. J., Ganshisasan, R.; Murugesan, R. *Free Rad. Biol. Med.* **1999**, 26, 1072
- ¹² González, F. J.; Aceves, J. M.; Miranda, R.; González, I. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 310, 293
- ¹³ Esquivel, B.; Calderón, J.; Sánchez, A.; Ramamoorthy, T.P. *Rev.Latinoam. Quím.* **1996**, 24, 44.
- ¹⁴ Khan, M. S.; Khan, Z. H., *Spectrochim. Acta Part A*, **2005**, 61, 777
- ¹⁵ Piljac, I.; Murray, R.W. *J.Electrochem.Soc.* **1971**, 118, 1758;

- ¹⁶ Ossowski, T.; Pipka P.; Liwo, A.; Jeziorek, D. *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 3581.
- ¹⁷ Evans, D. H. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739
- ¹⁸ Vetter, K. J. Z. *Elektrochem.* **1952**, *56*, 797
- ¹⁹ Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *164*, 213
- ²⁰ Ferraz, P. A. L.; de Abreu, F. C.; Pinto, A. V.; Glezer, V.; Tonholo, J.; Goulart, M. O. F. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 275
- ²¹ Aguilar-Martínez, M.; Bautista, J.A.; Macías-Ruvalcaba, N.A.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8349.
- ²² Goulart, M.O.F.; Lima, N.M.F.; Sant, A.E.G.; Ferraz, P.A.L.; Cavalcanti, J.C.M.; Falkowski, P.; Ossowski, T.; Liwo, A. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *566*, 25
- ²³ Gendell, J.; Miller, W., R.; Fraenkel, G. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4369
- ²⁴ O'Malley, P., *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, *1411*, 101
- ²⁵ Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sandoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1815
- ²⁶ Gómez, M.; González, I.; González, F. J.; Vargas, R.; Garza, J. *Electrochem. Comm.* **2003**, *5*, 12
- ²⁷ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods. Principles and applications*. 2nd edition. John Wiley and Sons, United States of America. **2001**, 508.
- ²⁸ Rosanske, T.; Evans, D. H. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *72*, 277
- ²⁹ Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351
- ³⁰ Parker, V. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *1*, 98
- ³¹ Paizs, B.; Suhai, S. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 575.
- ³² Pranata, J.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2810

- ³³ Khan, M. S.; Khan, Z. H. *Spectrochim. Acta Part A* **2003**, 59, 1409
- ³⁴ Khan, M. S.; Khan, Z. H. *Cand. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2002**, 47, 146
- ³⁵ Khan, M. S.; Khan, Z. H. *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, 61, 777
- ³⁶ Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. 4^a edición, México, 1993
- ³⁷ McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 756
- ³⁸ McConnell, H. M.; Chesnut, D. B., *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 107
- ³⁹ Frontana, C.; Gómez, M.; González, I. "Intra vs intermolecular association processes in the radical anions of β -hydroxyquinones. Influence on the structural properties of the radical anion of juglone" 210th Meeting of the Electrochemical Society. **2006**.
- ⁴⁰ Hoijtink, G. J.; van Schooten, J. de Boer, E.; Aalbersberg, W. I. *J. Recl. Trav. Chim.* **1954**, 73, 355
- ⁴¹ Hoijtink, G. J.; van Schooten, J. *Recl. Trav. Chim.* **1952**, 71, 1089
- ⁴² Hawley, M. D.; Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3459
- ⁴³ Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2377
- ⁴⁴ Nadjo, L., Saveant, J. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1971**, 33, 419
- ⁴⁵ Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 85, 27.
- ⁴⁶ Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 353
- ⁴⁷ González, F.J. *Electroanalysis*, **1998**, 10, 638.
- ⁴⁸ Bodini, M. E.; Bravo, P. E.; Arancibia, V.; *Polyhedron* **1994**, 13, 497
- ⁴⁹ Bodini, M. E.; Arancibia, V.; *Polyhedron* **1989**, 8, 1407
- ⁵⁰ Gerson, F.; Gescheidt, G.; Häring, P.; Mazur, Y.; Freeman, D.; Spreitzer, H.; Daub, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11861.

⁵¹ Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sandoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1815

⁵² Bessard, J.; Cauquis, G.; Serve, D. *Electrochim. Acta* **1980**, 25, 1187

⁵³ Bautista-Martínez, J.A. *Tesis de maestría*, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. **2000**. pp. 112.

⁵⁴ Valle, G.; Frontana, C.; Ugalde-Saldívar, V. M.; González, I. En preparación. **2006**

**CAPÍTULO 4. EFECTOS ESTRUCTURALES EN
LA ELECTROQUÍMICA DE α -
HIDROXIQUINONAS DE ORIGEN NATURAL**

=====

4.1 Introducción

4.1.1 Actividad biológica de α -hidroxiquinonas de origen natural

Las quinonas con grupos α -hidroxilo (representadas como Q-OH), son comunes en la naturaleza [1]. La presencia de esta función hidroxilo parece estar relacionada con la actividad biológica de estos compuestos [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Por ejemplo, se ha informado que varias α -hidroxiquinonas, tales como la Avarona E, la Illimaquinona y la Hyatellaquinona (Figura 50), son potentes inhibidores de la transcriptasa inversa del VIH [8].

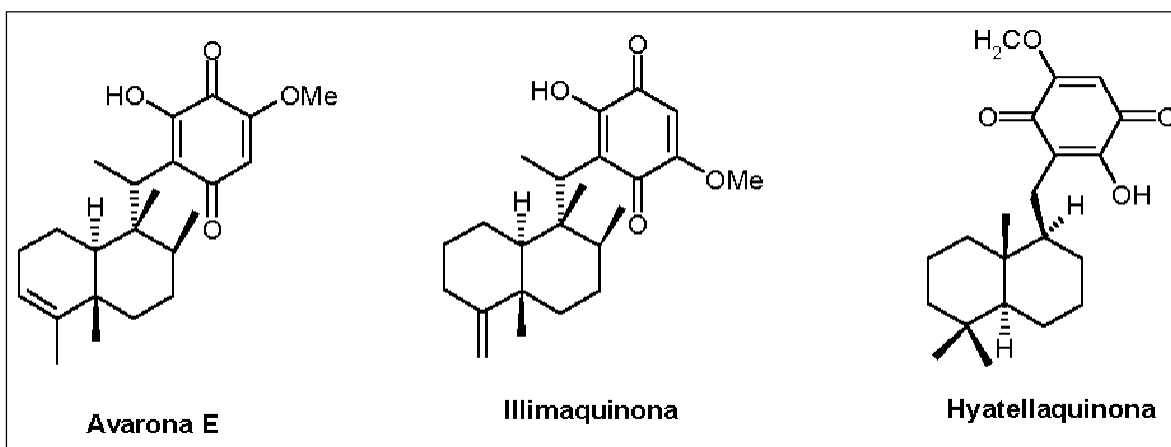


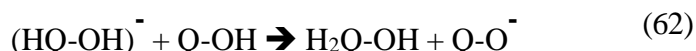
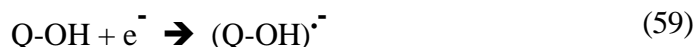
Figura 50. Estructuras de algunos compuestos α -hidroxiquinona de origen natural con actividad antiviral [8]

En el caso de México, una gran variedad de estos compuestos está presentes en plantas que han sido utilizadas de manera tradicional como insecticidas [9, 10] y en plantas empleadas en la medicina tradicional mexicana [11]. La mayor parte de estos compuestos se han encontrado asociados a las hojas y raíces de plantas del género *Salvia*. En estos compuestos se ha encontrado la presencia de diferentes quinonas con estructuras diterpénicas, como la nemorona, que presentan una importante actividad anticancerígena, particularmente contra el cáncer de seno [1].

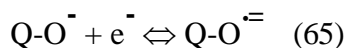
4.1.2 Factores que afectan la reactividad de α -hidroxiquinonas de origen natural

Como se discutió en el capítulo anterior, la presencia de dicho grupo funcional altera el comportamiento redox típico de la función quinona [12, 13, 14]. Esto es relevante, considerando que la mayor parte de la actividad biológica de sistemas quinoides está relacionada con su capacidad de llevar a cabo reacciones de generación de radicales libres a través de procesos redox [15,16].

Del análisis de este comportamiento se dedujo que la reducción de estos compuestos está asociada a la presencia de procesos de auto-protonación [17] y reducción involucrados en el mecanismo de transferencia electrónica para las α -hidroxiquinonas, resultando en una cantidad apreciable de quinona desprotonada como producto final de reacción ($Q-O^-$) [12-14], de acuerdo a la secuencia presentada en las ecuaciones 59-63:



También se demostró, mediante el empleo de cronoamperometría de doble pulso de potencial y experimentos electroquímicos de ESR, que la segunda etapa de transferencia de carga que ocurre para este tipo de compuestos está asociada a la reducción monoelectrónica de $Q-O^-$, como lo propusieron anteriormente varios autores [18, 19, 20]



La conjunción entre los datos experimentales obtenidos por técnicas electroquímicas y de ESR han resultado útiles para describir las características químicas de los procesos de transferencia de carga involucrados, en términos de la estructura electrónica de las especies semiquinona electrogeneradas. En este sentido, estos experimentos podrían generar información interesante para relacionar la actividad biológica de dichos intermediarios con su respuesta electroquímica. Sin embargo, en estos compuestos la estructura diterpénica permite una gran variedad de posibles sustituciones que pueden generar la presencia de diferentes interacciones moleculares (p. Ej. formación de Puentes de Hidrógeno Intramoleculares (PHI), efectos de tensión de anillo o interacciones débiles tipo π - π [21]). Para poder evaluar en términos generales cómo este tipo de efectos moleculares modifican la reactividad electroquímica de α -hidroxiquinonas de origen natural, se realizó la caracterización de los procesos electroquímicos asociados a la reducción de tres α -hidroxiquinonas: Perezona (**2**, Fig. 51), Horminona (**3**, Fig. 51) y la 7α -O-metil- Conacytona (**4**, Fig. 51), empleando la metodología descrita en el capítulo anterior. Es interesante resaltar que el mecanismo de reducción de los compuestos **2** y **3** ya ha sido previamente estudiado en medios aprótico y ácido [12, 22]. Sin embargo, a la fecha no se ha informado sobre la forma en que la estructura de la quinona induce cambios en la respuesta voltamperométrica ni se ha informado sobre la presencia de radicales dianiones en estos compuestos por lo que resultaría de utilidad intentar sistematizar el estudio para mostrar la forma en que ocurren las modificaciones y asociarlas a información estructural obtenida por ESR.

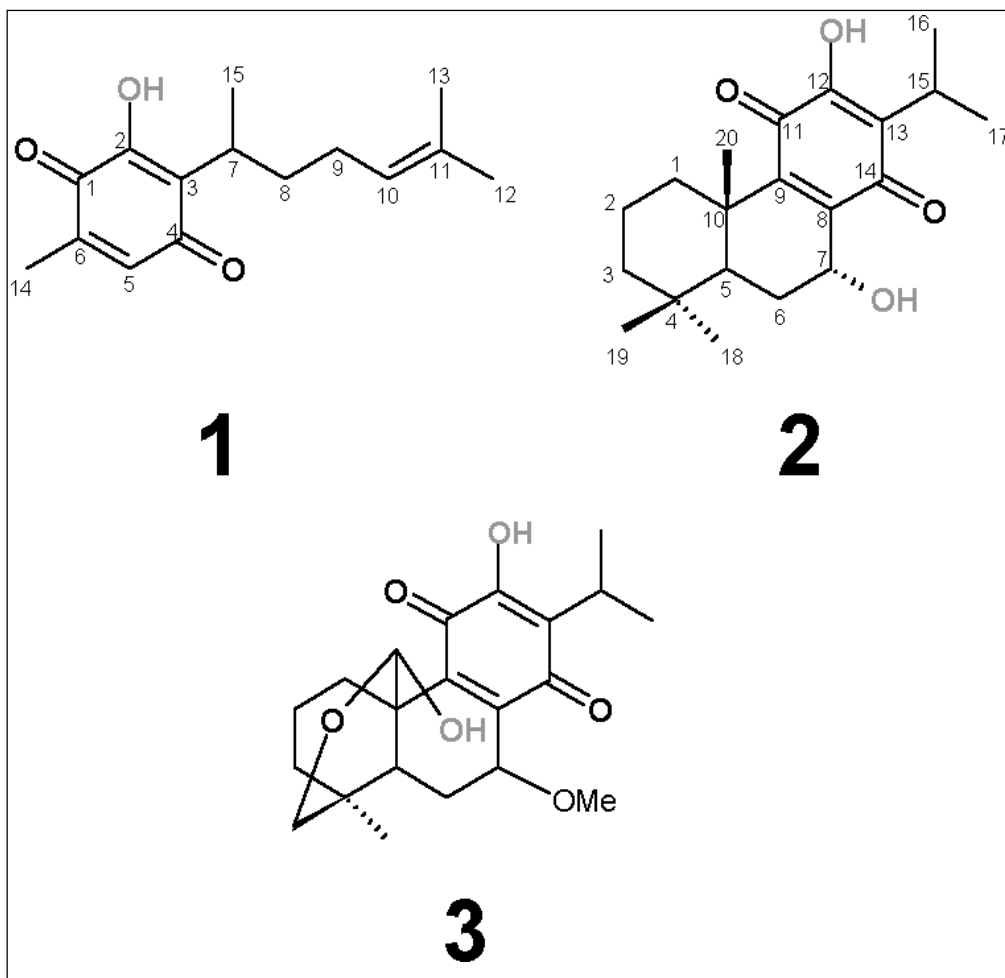


Figura 51. Estructuras químicas de las α -hidroxiquinonas estudiadas en esta sección: **1**: Perezona; **2**: Horminona; **3**: 7 α -O-metil-Conacytona. Se indican en gris los grupos hidroxilo presentes.

4.1.3 Caracterización del mecanismo de electroreducción de α -hidroxiquinonas de origen natural

3.1.3.1 Estudio electroquímico

Los voltamperogramas típicos para las α -hidroxiquinonas **1**, **2** y **3** se presentan en la Figura 52.

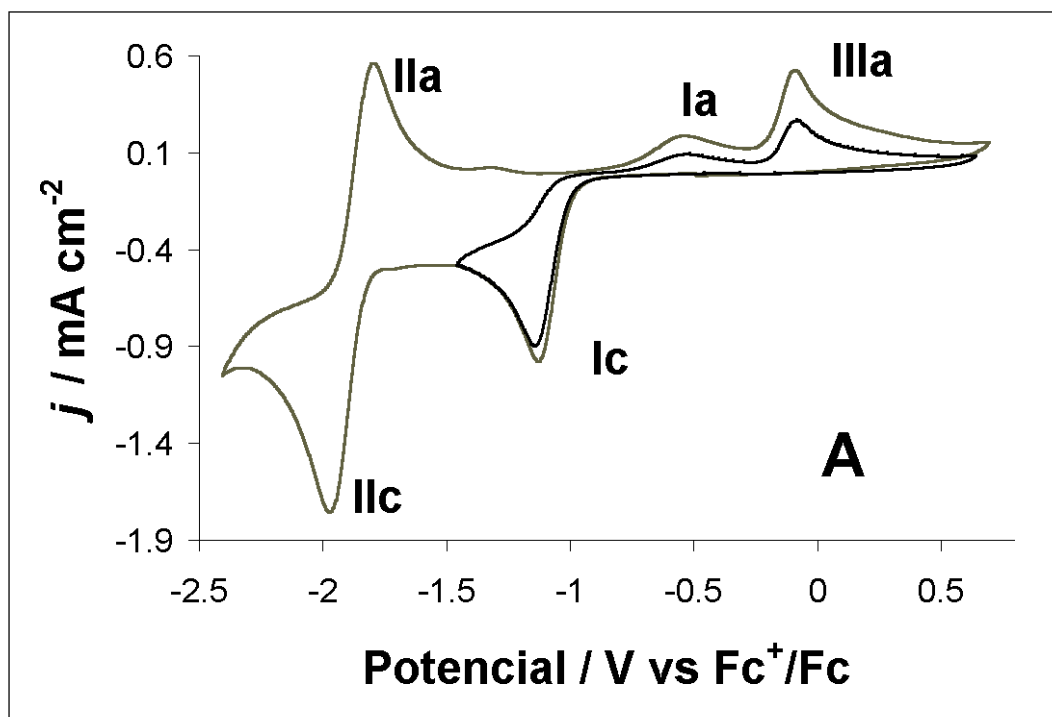


Figura 52. Voltamperogramas cíclicos típicos en diferentes condiciones de potencial de inversión para A: $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Perezona (**1**); B: $2.9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Horminona (**2**) y C: $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 7α -O-metil-Conacytona (**3**) obtenidos con un microelectrodo de platino (0.025 cm^2) en $0.1M \text{ Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Se presentan las respuestas a dos condiciones de potencial de inversión en dirección catódica. v : 100 mVs^{-1} . Se indican las señales catódicas y anódicas correspondientes

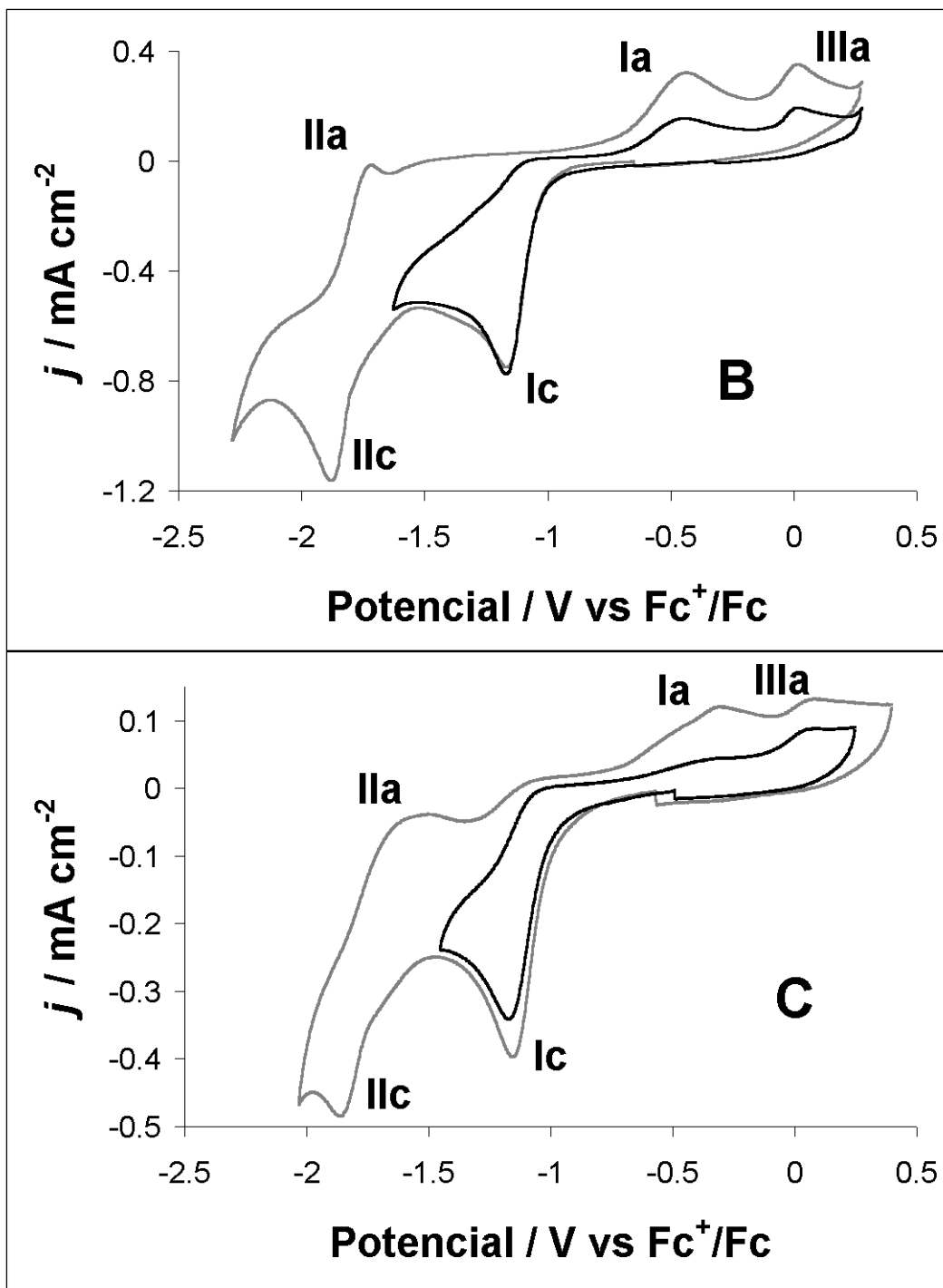


Figura 52. Continuación.

De los voltamperogramas obtenidos es posible observar que las tres quinonas presentan un comportamiento voltamperométrico en el cual se observa la presencia de dos señales principales de reducción (Ic y Iic), asociadas respectivamente con la presencia de las señales Ia/IIIa y Ila, lo cual se deduce a partir del comportamiento electroquímico

=====

obtenido en diferentes condiciones de potencial de inversión (Figura 52). La forma de las señales difiere del comportamiento descrito para la reducción de quinonas en acetonitrilo [1], como ocurrió para el caso de 2HNQ descrito en el capítulo anterior.

De la observación de los voltamperogramas obtenidos puede apreciarse una diferencia en el ancho de la señal asociada a la reducción I_{lc} , así como diferencias en las intensidades relativas de las señales de oxidación I_a y III_a entre los tres compuestos estudiados. Debido a que estos comportamientos están asociados a la señal de reducción I_c , es necesario comprender en primer lugar el comportamiento de esta señal para asociarlo a las propiedades de las señales antes mencionadas.

Es interesante resaltar el hecho de que los valores de potencial de pico I_c para las quinonas estudiadas es prácticamente independiente de la estructura química del compuesto estudiado (E_{pI_c} **1**: -1.15 V; **2**: -1.17 V; **3**: -1.18 V vs Fc^+/Fc). La forma irreversible de la señal I_c sugiere que la semiquinona electrogenerada durante este proceso de transferencia de carga es inestable. Dicha inestabilidad indica que la especie es consumida por procesos químicos acoplados a su formación. La presencia de las señales I_a y III_a resultará entonces asociada a la oxidación de los intermediarios generados durante la secuencia de reacción involucrada. Debido a la estructura de semiquinona presente, es posible proponer que la reacción química involucre una secuencia del tipo ECE/DISP [23, 24], asociada a la presencia de procesos de autoprotonación [25].

Para poder evaluar el tipo de secuencia mecanística que opera para cada compuesto estudiado (ECE o DISP1-DISP2) es necesario estudiar el comportamiento de los valores de potencial de pico a medida que se incrementa la velocidad de barrido de potencial [23]. La presencia de una secuencia mecanística determinada se pone de manifiesto al comparar los valores de las pendientes asociadas a la función E_p vs $\log v$ [23, 24] (Figura 53).

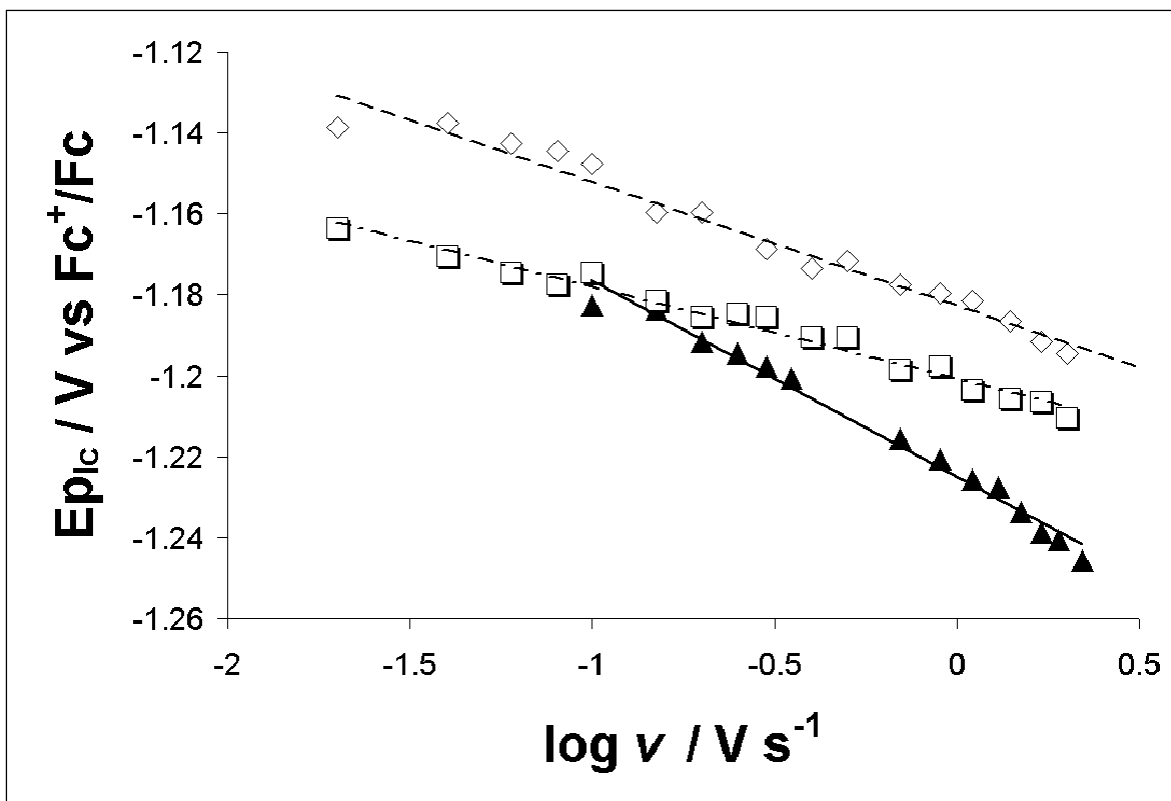


Figura 53. Variaciones experimentales del potencial de pico I_c (E_{pIc}) como función de la velocidad de barrido ($V s^{-1}$) para (\diamond) Perezona; (\square) Horminona y (\blacktriangle) 7α -O-metil-Conacytona. Se indican las líneas obtenidas por análisis de mínimos cuadrados para cada serie de datos.

Para los casos bajo estudio, se encontró que los valores de pendiente son distintos para cada compuesto estudiado. Así, para la Perezona (**1**) se obtiene una pendiente de $-30.5 \pm 1.4 \text{ mV dec}^{-1}$ ($n = 16$, $r^2 = 0.9713$), mientras que la Horminona (**2**) tiene un valor de pendiente de $-22.7 \pm 0.9 \text{ mV dec}^{-1}$ ($n = 17$, $r^2 = 0.9758$). La 7α -O-metil-Conacytona (**3**) muestra una pendiente de $-48.5 \text{ mV} \pm 1.7 \text{ dec}^{-1}$ ($n = 14$, $r^2 = 0.9848$). Los valores típicos de pendiente para los mecanismos del tipo ECE/DISP1 son de $-29.6 \text{ mV dec}^{-1}$ mientras que el mecanismo del tipo DISP2 presenta una pendiente de $-19.7 \text{ mV dec}^{-1}$. De estos datos, puede presumirse que una secuencia del tipo ECE/DISP1 opera para la primera etapa de reducción de Perezona (**1**), mientras que la Horminona (**2**) presenta un mecanismo del tipo DISP2 para la misma etapa de reducción. El valor de la pendiente de 7α -O-metil-Conacytona (**3**) es mayor a los criterios de evaluación antes mencionados. En este punto es necesario recordar que dicha secuencia puede describirse por el conjunto de ecuaciones 58- 62, presentadas arriba. Así, el comportamiento exhibido por la quinona (**3**) sugiere que la

=====

primera transferencia de carga (Ec. 59) no es suficientemente rápida y se convierte en la etapa determinante de la velocidad (un mecanismo “cinético” [26]). Así, cada compuesto parece estar asociado a la presencia de diferentes especies asociadas al paso limitante de la velocidad, por lo que se requiere de mayor información para deducir que proceso es causante de dichas diferencias.

Por otra parte, las diferencias en los valores de potencial de pico para las señales Ic y Ia ($\Delta E_{p_{Ic-Ia}}$) se incrementan a medida que aumenta el tamaño de la α -hidroxiquinona: $\Delta E_{p_{Ic-Ia}}$: (1) 0.64 V; (2) 0.73 V; (3) 0.85 V. Las diferencias entre los valores de potencial de pico asociados a las señales Ic-IIIa también presentan este comportamiento dependiente del tamaño molecular $\Delta E_{p_{Ic-IIIa}}$: (1) 1.09 V; (2) 1.18 V; (3) 1.22 V. Estas diferencias fueron evaluadas a una velocidad de 1000 mV s⁻¹ y pueden asociarse a la estructura final de la hidroquinona electrogenerada (Ecs. 61 y 62) [13, 27]. Sin embargo, es necesario recordar que la señal IIIa en el caso del compuesto 2HNQ está asociada a la oxidación de la base conjugada correspondiente. Considerando que estos compuestos presentan un comportamiento similar, la señal Ia estaría asociada a la oxidación de las hidroquinonas electrogeneradas. Así, las diferencias $\Delta E_{p_{Ia-Ia}}$ están asociadas a cambios de basicidad en las especies electrogeneradas, particularmente en la semiquinona (Ec. 59) como primer aceptor de protones en el medio. El incremento progresivo de estas diferencias sugiere que la basicidad de los intermediarios electrogenerados se incrementa a medida que aumenta el tamaño de la α -hidroxiquinona, favoreciendo progresivamente la formación de la hidroquinona protonada H₂Q-OH, sobre la hidroquinona desprotonada (HQ-OH) (Ecs. 60 y 61).

Para evaluar el tipo de mecanismo operando para la Perezona (1) y 7 α -O-metil-Conacytona (3), es posible emplear la técnica de cronoamperometría de doble pulso de potencial en la región delimitada por la señal Ic, como se empleó en la sección 3.2.4.2. Así, se realizaron experimentos de inversión de potencial aplicando un pulso directo más negativo que la correspondiente señal Ic para estos compuestos estudiados, mientras que el

pulso inverso se aplicó en una región de potencial sobre la base de la señal Ic, sin llegar al pico Ia. Los valores de recuperación de corriente obtenidos se presentan en la Figura 54.

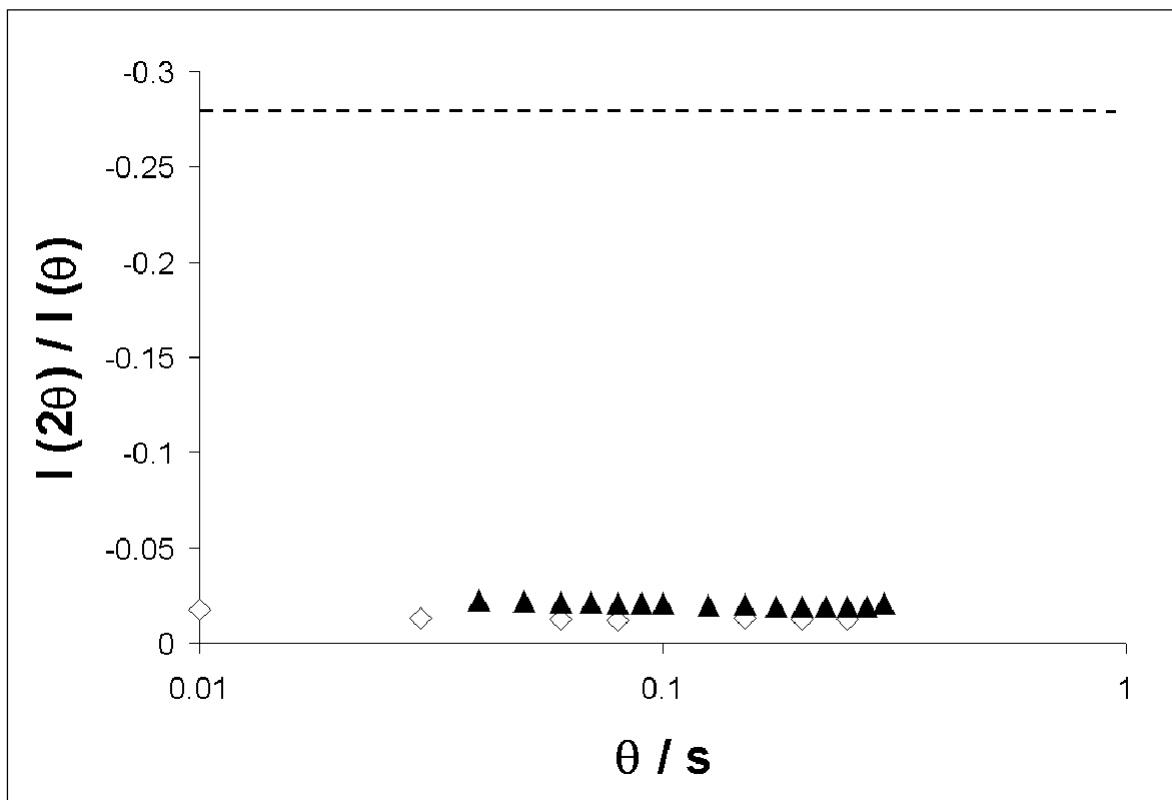


Figura 54. Variación del cociente $I(\theta)/I(2\theta)$, para diferentes valores de tiempo de pulso (θ), obtenidos por cronoamperometría de doble pulso de potencial para \diamond : $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Perezona (**1**) y \blacktriangle : $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 7α -O-metil-Conacytona (**3**) obtenidos con un microelectrodo de platino (0.02563 cm^2) en $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. \diamond : $E_{\text{pulso directo}}: -1.25 \text{ V}$, $E_{\text{pulso inverso}}: -0.90 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. \blacktriangle : $E_{\text{pulso directo}}: -1.25 \text{ V}$, $E_{\text{pulso inverso}}: -0.85 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. La línea punteada representa el límite experimental obtenido para un sistema monoelectrónico reversible (1,4-naftoquinona: $I(\theta)/I(2\theta) = 0.277$).

De los datos presentados puede apreciarse que en el caso de las quinonas Perezona (**1**) y 7α -O-metil-Conacytona (**3**), la recuperación de corriente es pequeña respecto a lo esperado para un sistema monoelectrónico reversible, por lo que estos datos son compatibles con un mecanismo del tipo DISP (DISP1 para la Perezona **1**). Esto indica que la semiquinona electrogenerada no es suficientemente estable en solución, ya que se reduce mediante un mecanismo de transferencia electrónica en solución [26, 28].

=====

En el caso de los procesos de transferencia de carga I_c-II_a, asociados con la formación de un radical dianión (Ec. 65), la separación experimental entre ambas señales ($\Delta E_{p_{I_c-II_a}}$), se incrementa conforme aumenta el tamaño de la quinona (**1**) 0.17 V; (**2**) 0.19; (**3**) 0.24. A diferencia del caso de 2HNQ, discutido en el capítulo anterior, los datos obtenidos no son compatibles con una reducción monoelectrónica de características reversibles, debido a que son mayores al valor esperado (0.057 V). Esto indica que este proceso de transferencia de carga está asociado a cambios significativos en la reorganización electrónica que ocurren entre la especie desprotonada de la quinona y el correspondiente radical anión electrogenerado. En este sentido, es necesario evaluar en forma aproximada los cambios que ocurren en la reorganización molecular entre estas especies, lo que puede realizarse analizando la estructura de los radicales dianiones correspondientes, empleando técnicas espectroelectroquímicas de ESR.

4.1.3.2 Estudio espectroelectroquímico ESR de las α -hidroxiquinonas estudiadas

De forma similar al estudio realizado con la quinona 2HNQ (Secc. 2.2.4.3), se realizó un estudio espectroelectroquímico de ESR de las quinonas **1-3**. Un resultado común presentado por todos los compuestos fue la ausencia de especies radicales electrogeneradas al nivel del primer pico de reducción I_c para todos los compuestos. Este resultado es compatible con la baja estabilidad de las semiquinonas electrogeneradas, como se dedujo a partir de los resultados de voltamperometría cíclica y cronoamperometría de doble pulso de potencial presentados anteriormente.

Al realizar la reducción electroquímica al nivel del segundo proceso de reducción (Pico II_c), se detectó la presencia de especies radicales para todos los compuestos analizados. En el caso de la Perezona, se obtuvo la siguiente estructura espectral (Figura 55).

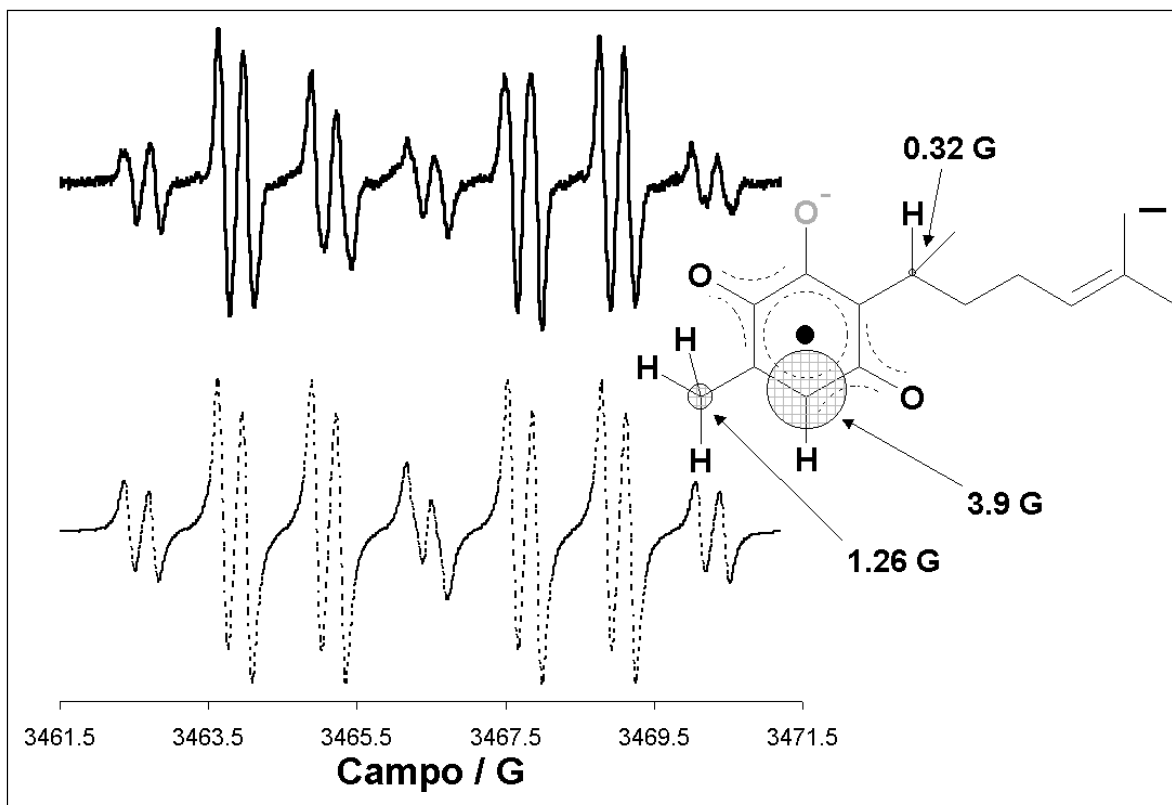


Figura 55. Espectro de ESR para la semiquinona electrogenerada de 1 mM Perezona (**1**) a -2.1 V vs Fc^+/Fc en 0.1 M Et_4NBF_4 / CH_3CN . Amplitud de modulación: 0.05 G. Las líneas sólidas superiores indican los espectros experimentales, mientras que las líneas discontinuas inferiores son los resultados de la simulación empleando los valores de a correspondientes. Se presenta a la derecha el patrón de deslocalización correspondiente a la semiquinona electrogenerada a partir del análisis de las constantes de acoplamiento espín-núcleo experimentales.

El espectro experimental del radical dianión de la Perezona (**1**) muestra una estructura compatible con los átomos de hidrógeno adyacentes a la función quinona reducida. La estructura hiperfina muestra que el acoplamiento espín-núcleo más importante (3.9 G) ocurre con el átomo de hidrógeno opuesto a la función hidroxilo desprotonada, lo que genera la forma dobleteada de la señal de ESR. Esto sugiere que la primera función carbonilo en ser reducida corresponde a la que se encuentra adyacente a la función hidroxilo presente en C-4. La presencia de los átomos de hidrógeno del grupo metilo es evidente a partir del acoplamiento en forma de cuarteto observado, teniendo estos átomos de hidrógeno una densidad de espín mayor (1.26 G) al que presenta el átomo de hidrógeno en el grupo metino colocado en la posición C-7 (0.32 G). Esto indica que la densidad

electrónica desapareada está localizada en mayor proporción en la región opuesta al grupo hidroxilo desprotonado.

Estos resultados son compatibles con el cálculo de la correspondiente estructura de espín asociada al radical dianión, evaluada con el método semiempírico PM3 (Figura 56).

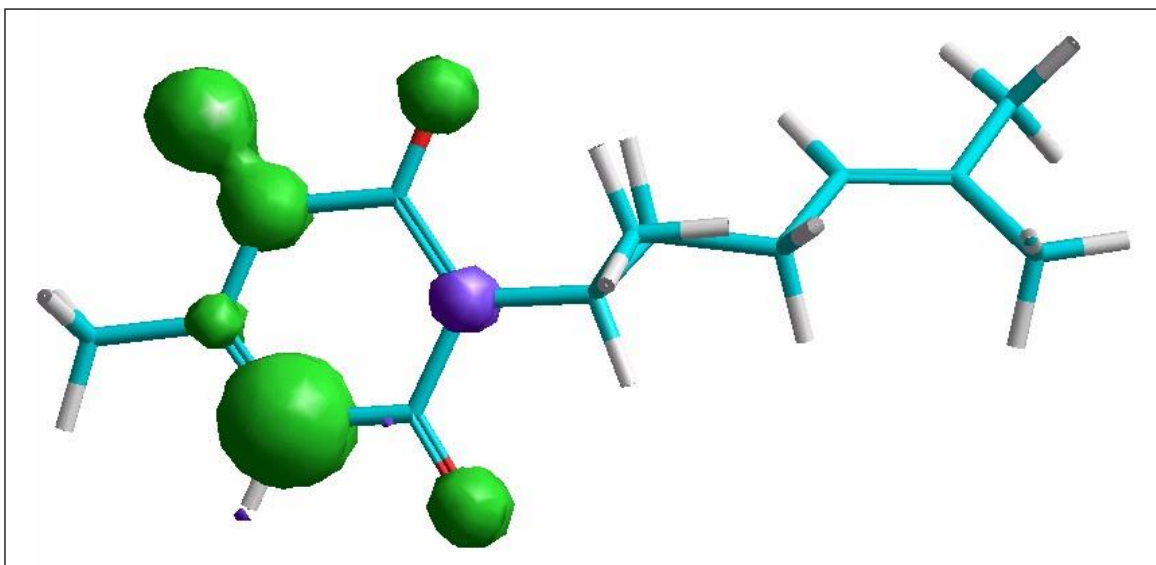


Figura 56. Isosuperficie de densidad de espín calculada para el radical dianión de Perezona (I), con el método PM3. Se muestra la isosuperficie calculada a 0.005.

Es interesante recordar que el uso de métodos semiempíricos no es recomendado para calcular las propiedades electrónicas de especies químicas con alto grado de correlación e intercambio electrónico, como es el caso de estas especies radicales dianiónicas. Sin embargo, la estructura electrónica calculada por este método es compatible con los resultados experimentales y permite validar el patrón de acoplamientos arriba presentado. Este resultado es interesante, considerando que el método PM3 omite factores importantes en el proceso de formación de una especie de este tipo (no consideración de estados excitados, no hay términos asociados a la presencia de funciones difusas, etc.). La reacción de transferencia de carga asociada a este proceso no es de naturaleza reversible ($\Delta E_{p_{IIc-IIa}} = 0.17$ V), lo que sugiere que existen complicaciones cinéticas en este proceso. Una propuesta asociada a dicha complicación considera la interacción débil tipo π - π que existe entre la función quinona y la olefina colocada en las posiciones C-11 y C-12. La naturaleza de esta interacción se puso en evidencia considerando los cambios en la

=====

respuesta electroquímica, de RMN ^1H y al comparar los espectros de ESR del radical dianión electrogenerado de la Perezona (Figura 55) y un derivado hidrogenado en la función olefina correspondiente [21].

En el caso de la Horminona, el espectro de ESR muestra el patrón de acoplamientos presentado en la Figura 57.

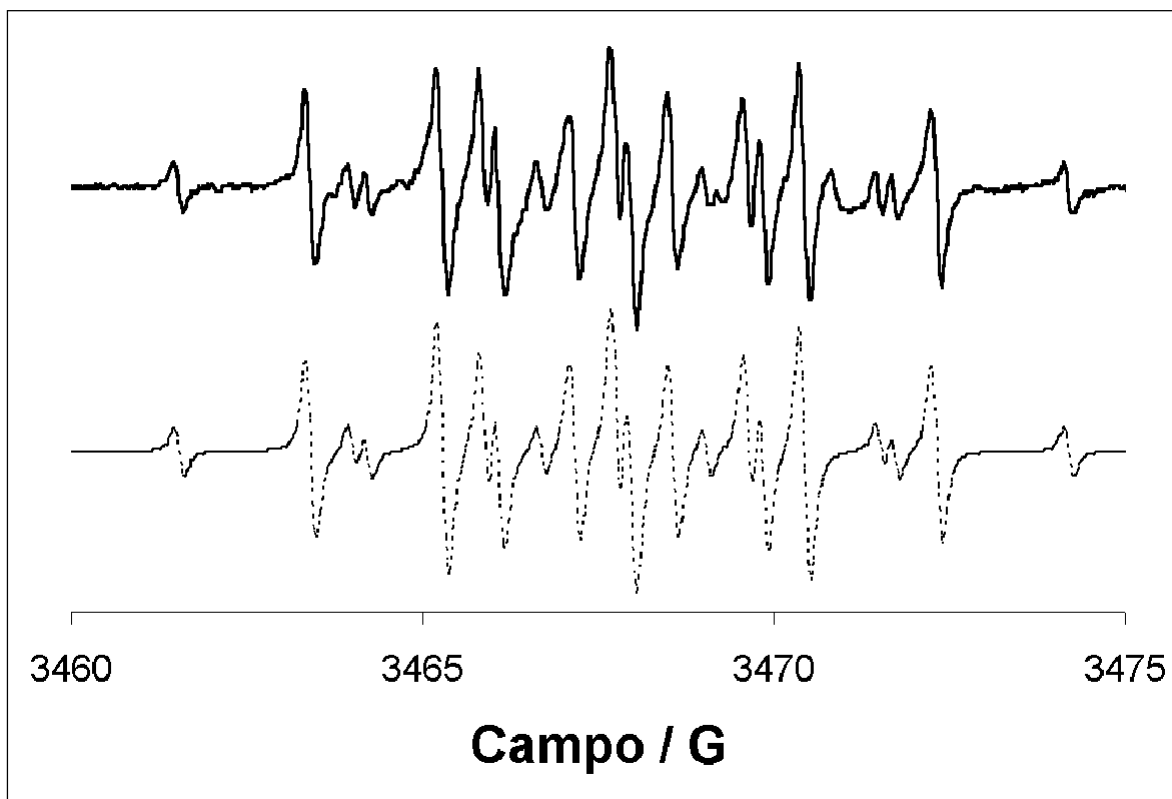


Figura 57. Espectro de ESR para la semiquinona electrogenerada de 1 mM Horminona (2) a $-2\text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ en $0.1\text{ M Et}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$. Amplitud de modulación: 0.05 G . Las líneas sólidas superiores indican los espectros experimentales, mientras que las líneas discontinúas inferiores son los resultados de la simulación empleando los valores de a correspondientes.

El patrón de estructura hiperfina del radical dianión de Horminona muestra ser compatible con la presencia de cinco constantes de acoplamiento espín-núcleo: 2.68 G (1 núcleo); 2.47 G (1 núcleo), 1.92 G (1 núcleo), 1.86 G (3 núcleos) y 0.06 G (1 núcleo). Es importante resaltar que la densidad de espín no muestra un acoplamiento importante con los 6 protones equivalentes del grupo isopropilo colocado en la posición C-13. La asignación

de estos acoplamientos no puede ser entonces realizada en términos de la estructura electrónica presente, por lo que se evaluó la densidad de espín a partir de cálculos de estructura electrónica como los realizados para el radical dianión de la Perezona presentados anteriormente. El perfil de densidad de espín calculado con el método semiempírico PM3 se muestra en la Figura 58.

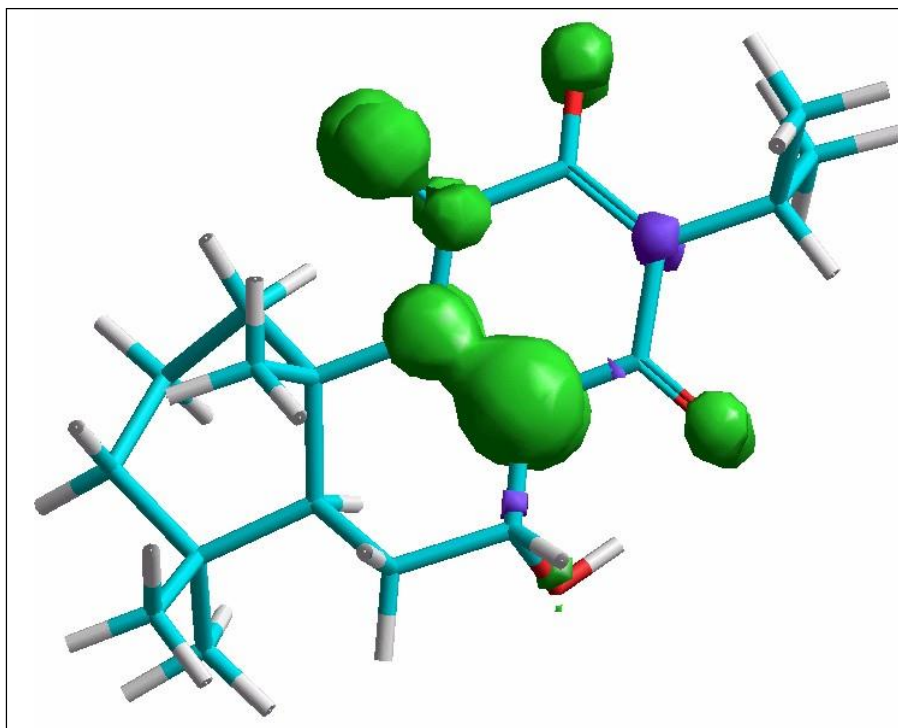


Figura 58. Isosuperficie de densidad de espín calculada para el radical dianión de Horminona (2), con el método PM3. Se muestra la isosuperficie calculada a 0.005.

El patrón de densidad de espín calculada muestra una alta densidad en la posición C-11 de la quinona, lo que sugiere que el grupo carbonilo adyacente a la función hidroxilo desprotonada es el primero en ser reducido, de forma similar al anión de la Perezona (1). El patrón de densidades de espín indica que el grupo metilo colocado en la posición C-20 es el responsable de la constante de acoplamiento experimental de 1.86 G. La distancia entre el grupo hidroxilo en la posición C-7 y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo en la posición C-4 es de 2.4 Å, menor a la suma de los radios de Van der Waals de los átomos involucrados (Ver Capítulo 3), lo que sugiere la formación de un puente de hidrógeno intramolecular, que estaría asociado a la constante de acoplamiento de 0.06 G observada. La magnitud de la constante de acoplamiento experimental es menor a la observada para

átomos de hidrógeno participantes en la estabilización de puentes en β -hidroxinaftoquinonas (cerca de 0.5 G, Capítulo 3), lo que indica que el puente de hidrógeno presente en esta estructura presenta una menor energía de interacción en el sistema. Esto puede explicarse considerando que dicho puente tendría que formarse a partir de una interacción entre el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo en C-7, que está fuera del plano del átomo de oxígeno en C-14. Las constantes de acoplamiento restantes estar asociadas a los átomos de hidrógeno presentes en las posiciones C-5, C-7 y el presente en la posición C-15. La magnitud de estas tres constantes de acoplamiento es similar para los átomos mencionados, por lo que la estructura de densidad de espín, basada en los acoplamientos espín-núcleo experimentales, del radical dianión de la Horminona (**3**), sería la siguiente (Figura 59)

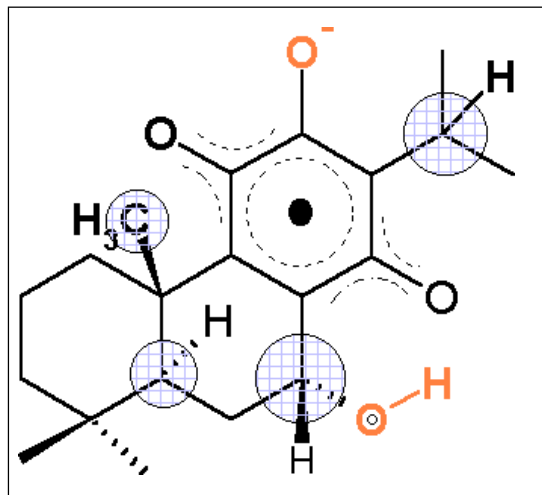


Figura 59. Estructura de densidad de espín a partir de la magnitud de las constantes de acoplamiento hiperfino experimentales para el radical dianión de la Horminona (**3**).

El acoplamiento presentado con el átomo de hidrógeno en la posición C-5 resulta interesante, ya que parece estar asociado a un efecto regioselectivo dado por la estructura de la molécula. Este efecto es más importante que la posición relativa del átomo respecto al grupo quinona, lo que lo hace susceptible de presentar una densidad de espín importante. Este efecto regioselectivo parece estar asociado a procesos de reordenamiento estructural entre las estructuras del anión y el radical anión correspondientes, como se muestra en la Figura 60.

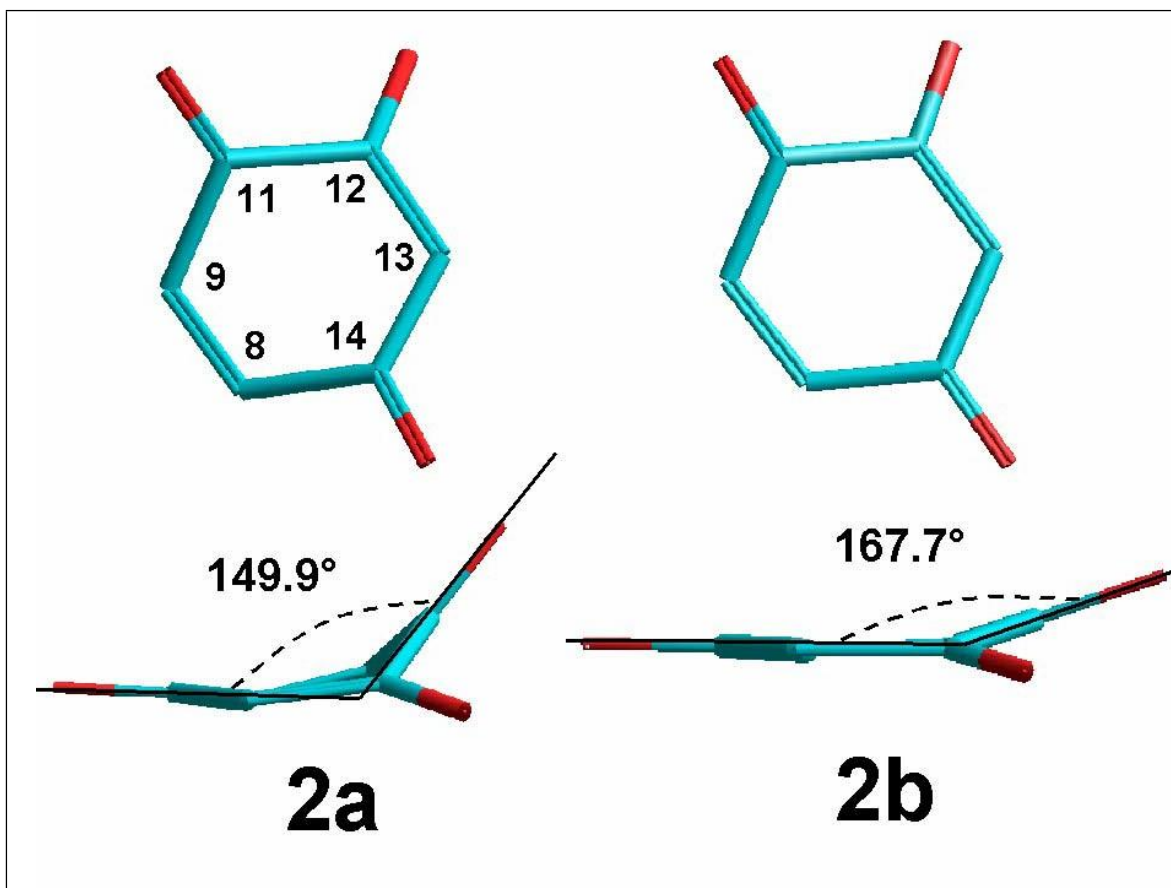


Figura 60. Estructuras optimizadas por PM3 para el anión de la Horminona (**2a**) y el radical dianión correspondiente (**2b**). Se indican en la parte inferior las vistas transversales de la función quinona correspondiente.

Las estructuras optimizadas por el método PM3 para las especies aniónica y radical aniónica correspondientes para la Horminona (**2**) (Figura 60), muestran que existen cambios en el ángulo de torsión entre los planos de los grupos carbonilos de la función quinona, disminuyendo este ángulo para el radical dianión. Este reordenamiento estructural importante parece estar asociado a la presencia de una menor velocidad en la transferencia de carga de este compuesto, lo que se evaluó al considerar las diferencias de potencial de pico en las señales IIc-IIa del voltamperograma correspondiente ($\Delta E_{p_{IIc-IIa}} = 0.19$ V). Sin embargo, es necesario considerar que la estrategia de cálculo electrónico empleando el método PM3 podría presentar problemas para la optimización en la geometría de las moléculas, por lo que la explicación presentada arriba es una hipótesis que requiere ser validada mediante estrategias de cálculo de estructura electrónica más refinadas.

El espectro experimental del radical dianión de la 7 α -O-metil-Conacytona muestra el patrón de acoplamientos presentado en la Figura 61.

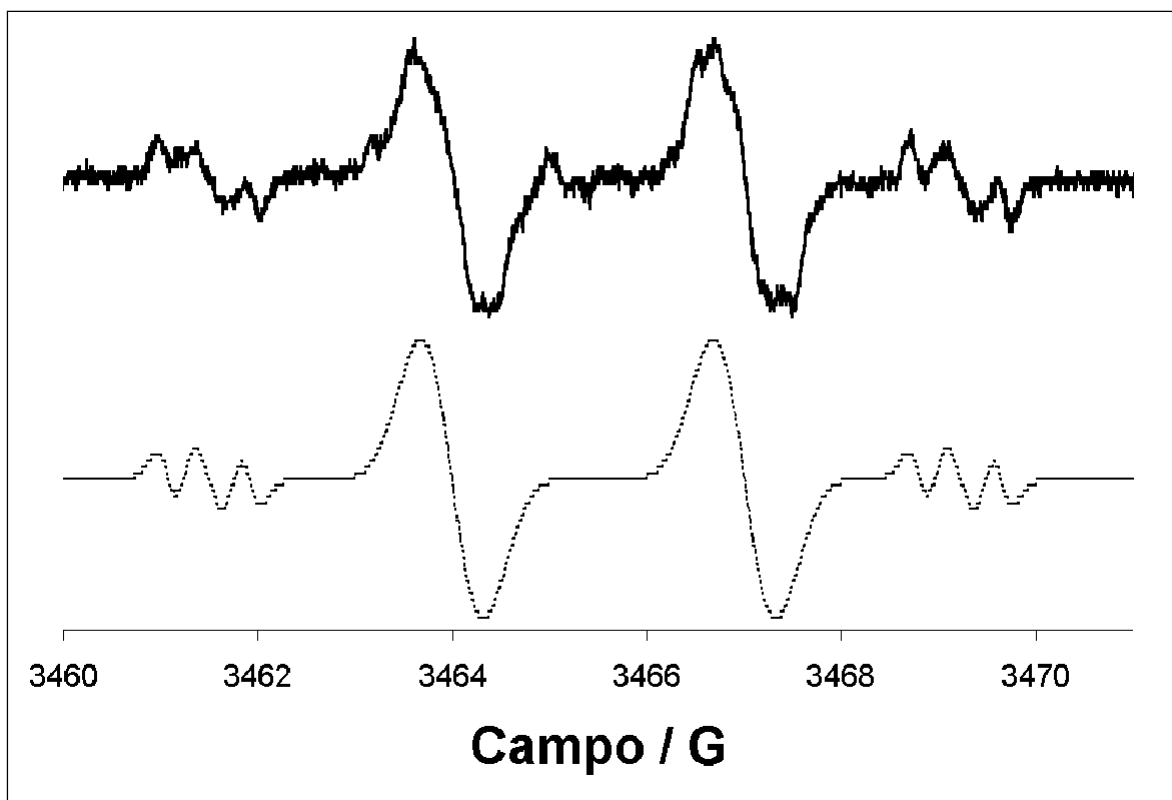


Figura 61. Espectro de ESR para la semiquinona electrogenerada de $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 7 α -O-metil-Conacytona (3) a $-1.9 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ en $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$. Amplitud de modulación: 0.05 G . Las líneas sólidas superiores indican los espectros experimentales, mientras que las líneas discontinúas inferiores son los resultados de la simulación empleando los valores de a correspondientes.

A diferencia de los espectros obtenidos para los radicales dianiones de las quinonas **1** y **2**, el espectro experimental del radical dianión de la 7 α -O-metil-Conacytona muestra una mucho menor intensidad, como se observa a partir de una mayor proporción de ruido en la señal obtenida. También es importante señalar que el espectro simulado correspondiente (Figura 61, espectro inferior), sólo puede realizarse considerando la presencia de dos especies radicales presentes simultáneamente durante el experimento. La primera de ellas genera los acoplamientos pequeños laterales, mientras que la segunda especie radical estaría asociada a las señales centrales presentes en el espectro, con intensidades relativas 1:8. Este hecho sugiere que el radical dianión de la quinona 3

presenta la posibilidad de reaccionar en solución para generar otro radical. Esto puede ser explicado considerando la estructura del radical dianión calculada por métodos semiempíricos tipo PM3 (Figura 62).

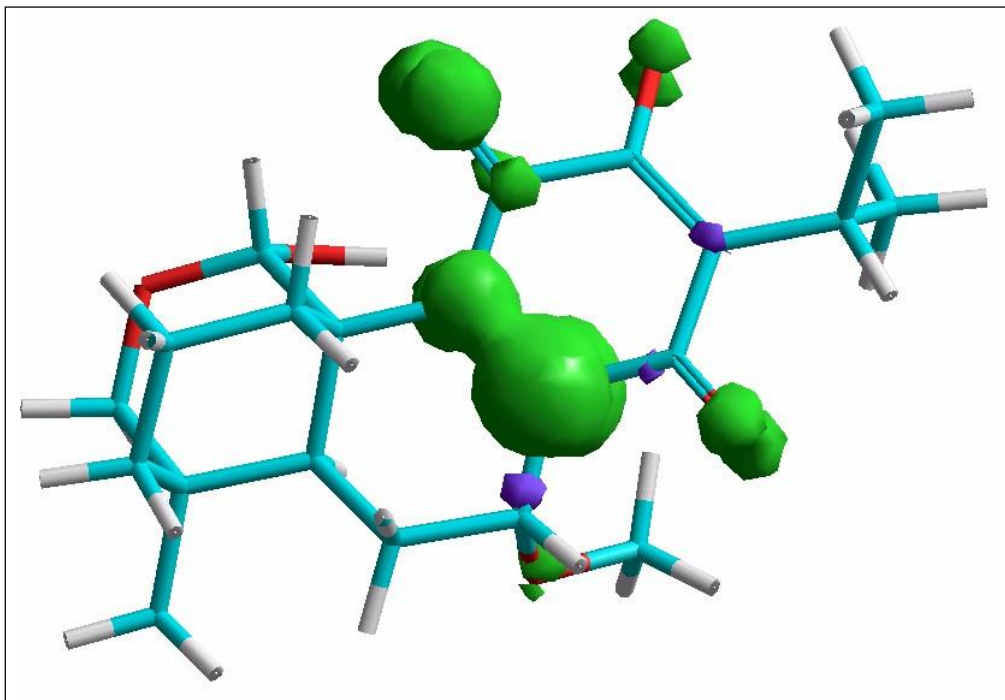


Figura 62. Isosuperficie de densidad de espín calculada para el radical dianión de 7 α -O-metil-Conacytona (3), con el método PM3. Se muestra la isosuperficie calculada a 0.005.

De la Figura 62 y al igual que en los casos anteriores, puede apreciarse que la densidad de espín está localizada sobre la región de la molécula opuesta a la posición ocupada por el grupo hidroxilo desprotonado. Es interesante resaltar el hecho de que existe una alta densidad de espín localizada en la posición C-7 (donde se encuentra soportado el grupo OCH₃) para esta molécula.

Una forma de estudiar estos efectos consiste en proteger químicamente las funciones hidroxilo presentes en la molécula, mediante reacciones de mutilación que generan la molécula 7 α , 12, 20-O-Trimetil-Conacytona (Figura 63). El estudio electroquímico de esta molécula permite analizar la reactividad del radical anión formado por la electroreducción de este compuesto, evitando las complicaciones dadas por la presencia de procesos de autoprotónación [29].

4.1.4 Estudio electroquímico de la 7 α ,12,20-O-Trimetil-Conacytona

La 7 α ,12,20-O-Trimetil-Conacytona (**2**, Figura 63), al carecer de la presencia de funciones ácidas en su estructura, se esperaba presentara un comportamiento típico para las quinonas en disolventes apróticos. Sin embargo, esta predicción resultó errónea como se aprecia en el voltamperograma típico de este compuesto (Figura 64). Se observa la presencia de dos procesos principales de reducción, el primero de ellos (Pico Ic) asociado a la oxidación Ia, ($\Delta E_{p\text{ Ic-Ia}}=0.18\text{ V}$) y un segundo proceso de reducción (Iic), que se asocia a la presencia de un pico de oxidación poco definido (IIa, $\Delta E_{p\text{ Iic-IIa}}\approx 0.5\text{ V}$). Las asociaciones entre ambas señales se realizaron mediante un estudio de inversiones de potencial.

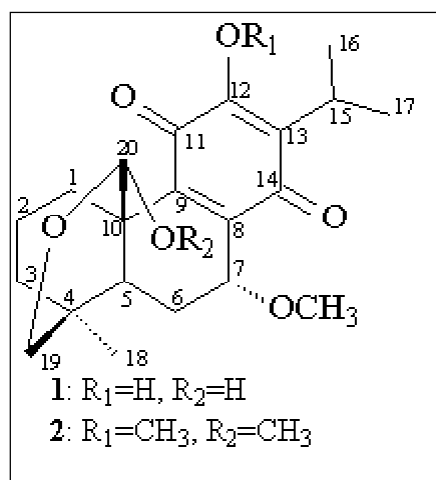


Figura 63. Estructuras químicas de: **1**, 7 α -O-Metil-Conacytona; **2**, 7 α ,12,20-O-Trimetil-Conacytona

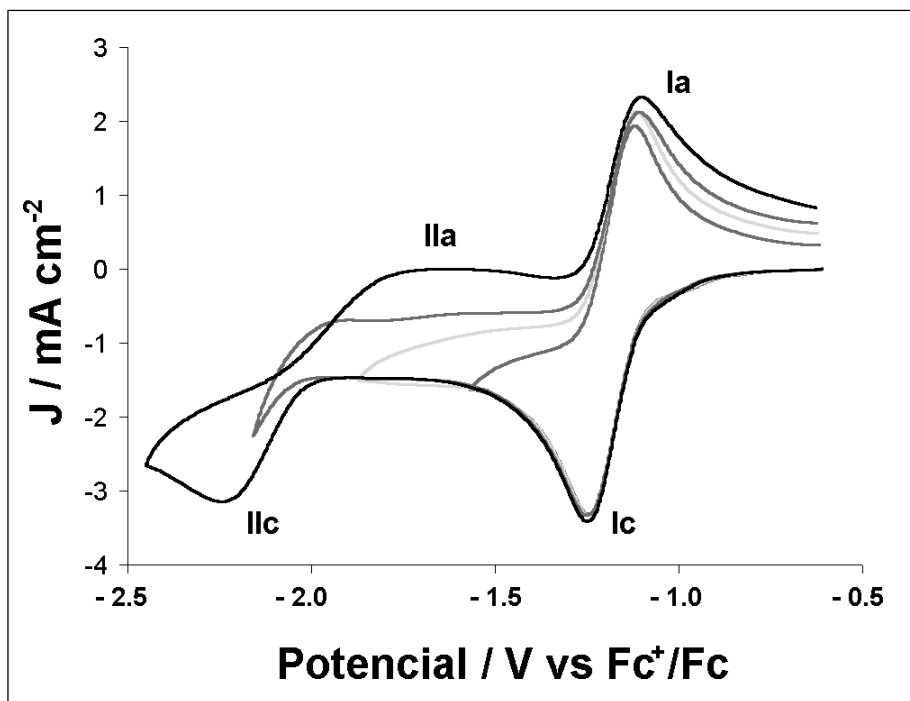


Figura 64. Voltamperogramas cíclicos típicos de $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ $7\alpha,12,20\text{-O-Trimetil-Conacytona}$ obtenido con un microelectrodo de platino (0.026 cm^2) en $0.1\text{M } n\text{-But}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Los barridos de potencial se iniciaron a partir de $-0.61 \text{ V vs Fc/Fc}^+$, en dirección negativa (0.4 Vs^{-1}) variando el potencial de inversión. Se indican las señales catódicas y anódicas observadas.

Este comportamiento anómalo motivó un estudio electroquímico más detallado del derivado trimetilado **2**. Los valores de la función corriente ($I_{pc} \cdot v^{-1/2} \cdot C^{-1}$) para el pico Ic (Figura 65B) son mayores que los experimentalmente obtenidos para la 1,4-naftoquinona (NQ), empleado como un compuesto patrón de comportamiento monoelectrónico reversible (Figura 65A). Esto sucede a pesar de la diferencia experimental entre los valores respectivos de coeficiente de difusión (**2**: $1.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and 1,4-NQ $\approx 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [30]).

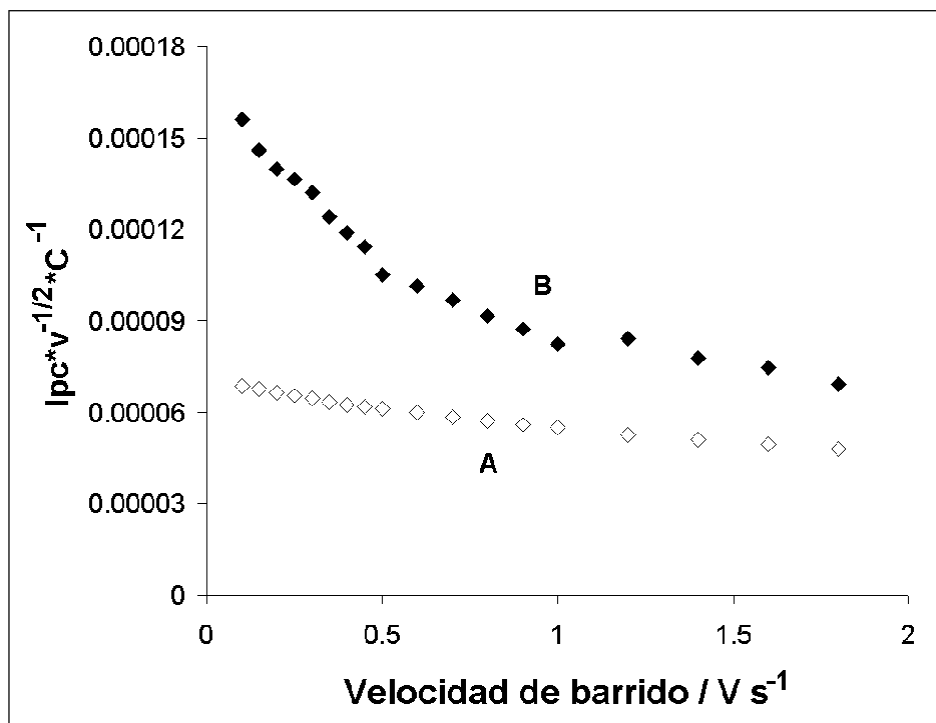


Figura 65. Variación de la función corriente voltamperométrica ($I_{pc} v^{-1/2} C^{-1}$) para la primera señal de reducción de (A) $0.67 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 1,4-naftoquinona, NQ y (B) $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 7 α , 12, 20-O-Trimetil-Conacytona con la velocidad de barrido de potencial ($V s^{-1}$).

Los valores observados para NQ fueron prácticamente constantes para todo el intervalo de velocidades de barrido estudiado, siendo el valor obtenido cercano al esperado empleando la ecuación de Randles-Sevcik para un proceso monoelectrónico reversible ($RS = 24.06$; Valor experimental ≈ 20). A las velocidades de barrido más bajas, se observa que la función corriente asociada al pico I_c de la quinona **2** es alrededor de dos veces mayor que los datos observados para NQ, lo cual pone en evidencia la naturaleza multielectrónica del proceso para la 7 α ,12,20-O-Trimetil-Conacytona. Cuando se incrementa la velocidad de barrido, este valor disminuye y tiende al del compuesto patrón. Así, se pone en evidencia que existe un proceso químico acoplado a la transferencia electrónica, de forma similar a los comportamientos informados para mecanismos del tipo ECE [31].

La variación de la función E_{pc} vs $\log v$ para la señal I_c (Figura 66) mostró la presencia de dos pendientes asociadas a diferentes intervalos de velocidad de barrido. Este comportamiento difiere del que presenta el estándar monoelectrónico reversible (1,4-naftoquinona, Figura 66A). Los valores de pendiente observados para el comportamiento

electroquímico de la 7α , 12, 20-O-Trimetil-Conacytona son mucho más altos que los informados para el mecanismo del tipo ECE (30 mV dec^{-1}) [31, 32]. Por lo tanto, este tipo de mecanismo no permite explicar por completo la transformación electroquímica presente, lo que sugiere la presencia de un proceso químico más complicado que la transformación química simple intermedia (paso C). La especie química generada a partir de la primera transferencia electrónica y la secuencia de reacción química involucrada se reduce en el mismo valor de potencial que el compuesto original, resultando en un proceso bielectrónico para la señal I_c . Esta especie puede ser oxidada de la misma forma que la observada para intermediarios del tipo semiquinona, lo que explicaría el comportamiento reversible observado para los sistemas I_c - I_a (Figura 64).

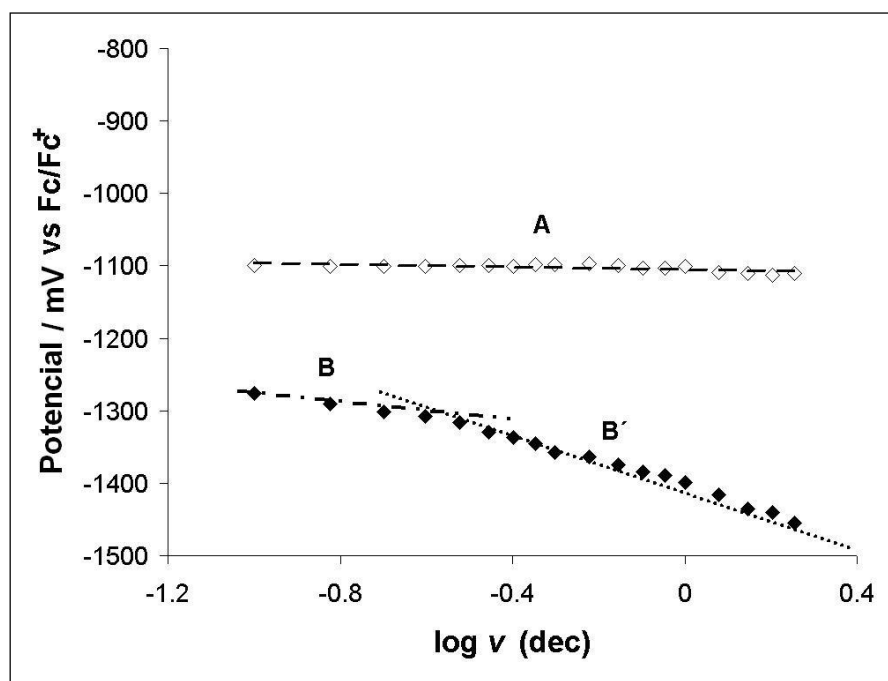


Figura 66. Variación del potencial del primer pico de reducción con la velocidad de barrido para diferentes compuestos quinoides: (A) $0.67 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 1,4-naftoquinona y (B) $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ $7\alpha,12,20\text{-O-Trimetil-Conacytona}$. Los valores de pendiente para la función en las regiones indicadas son: (A) -9 mV dec^{-1} ; (B) -82 mV dec^{-1} ; (B') -171 mV dec^{-1}

Para poder dilucidar la escala de tiempo en que dichas reacciones químicas ocurren, se realizaron experimentos de cronoamperometría de doble pulso de potencial. La selección de los valores de potencial aplicados en dichos experimentos se realizó considerando las respuestas obtenidas por voltamperometría cíclica, generando el siguiente programa de

pulsos: Pulso directo: -1.6 V vs Fc/Fc⁺, Pulso inverso: -0.75 V vs Fc/Fc⁺. El tiempo de duración del pulso directo (θ) se varió en el intervalo de 10 a 1000 ms. Con los experimentos realizados, se evaluó el cociente $I(2\theta)/I(\theta)$ empleando nuevamente la primera reducción monoelectrónica reversible de NQ como el patrón de reactividad (Figura 1, Capítulo 1). El comportamiento observado mostró que, en el caso de la 7 α , 12, 20-O- Trimetil-Conacytona, el cociente $I(2\theta)/I(\theta)$ registra un valor constante de 0.15 sobre la mayor parte de la escala de tiempos estudiada (entre 15 y 500 ms). Este valor es prácticamente la mitad del observado para la reducción monoelectrónica de NQ ($I(2\theta)/I(\theta) \approx 0.277$). En las escalas de tiempo superiores, este valor disminuye gradualmente de la misma forma para ambos compuestos. Estos resultados muestran que la secuencia química de reacciones presente en la primera etapa de reducción de la 7 α , 12, 20-O-Trimetil- Conacytona es muy rápida y no es posible desacoplarla aún estudiando la respuesta en las escalas de tiempo cortas estudiadas.

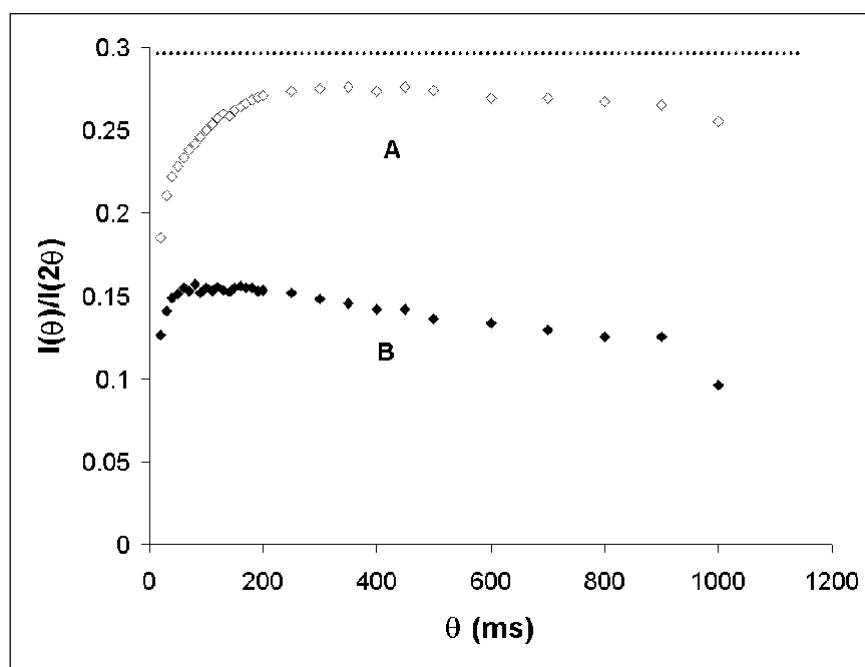


Figura 67. Variación del cociente $I(\theta)/I(2\theta)$, para diferentes valores de tiempo de pulso directo (θ), para los compuestos siguientes compuestos quinoides: (A) $0.67 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 1,4-naftoquinona y (B) $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 7 α ,12,20-O-Trimetil-Conacytona. Los valores de potencial aplicado corresponde a condiciones de límite difusional para las reacciones de reducción y oxidación correspondientes para el primer proceso de transferencia de carga. La línea punteada representa el límite teórico esperado para un proceso monoelectrónico reversible (0.293).

Con estos resultados, es posible proponer una secuencia de reacciones asociada a las respuestas electroquímicas discutidas (Figura 68).

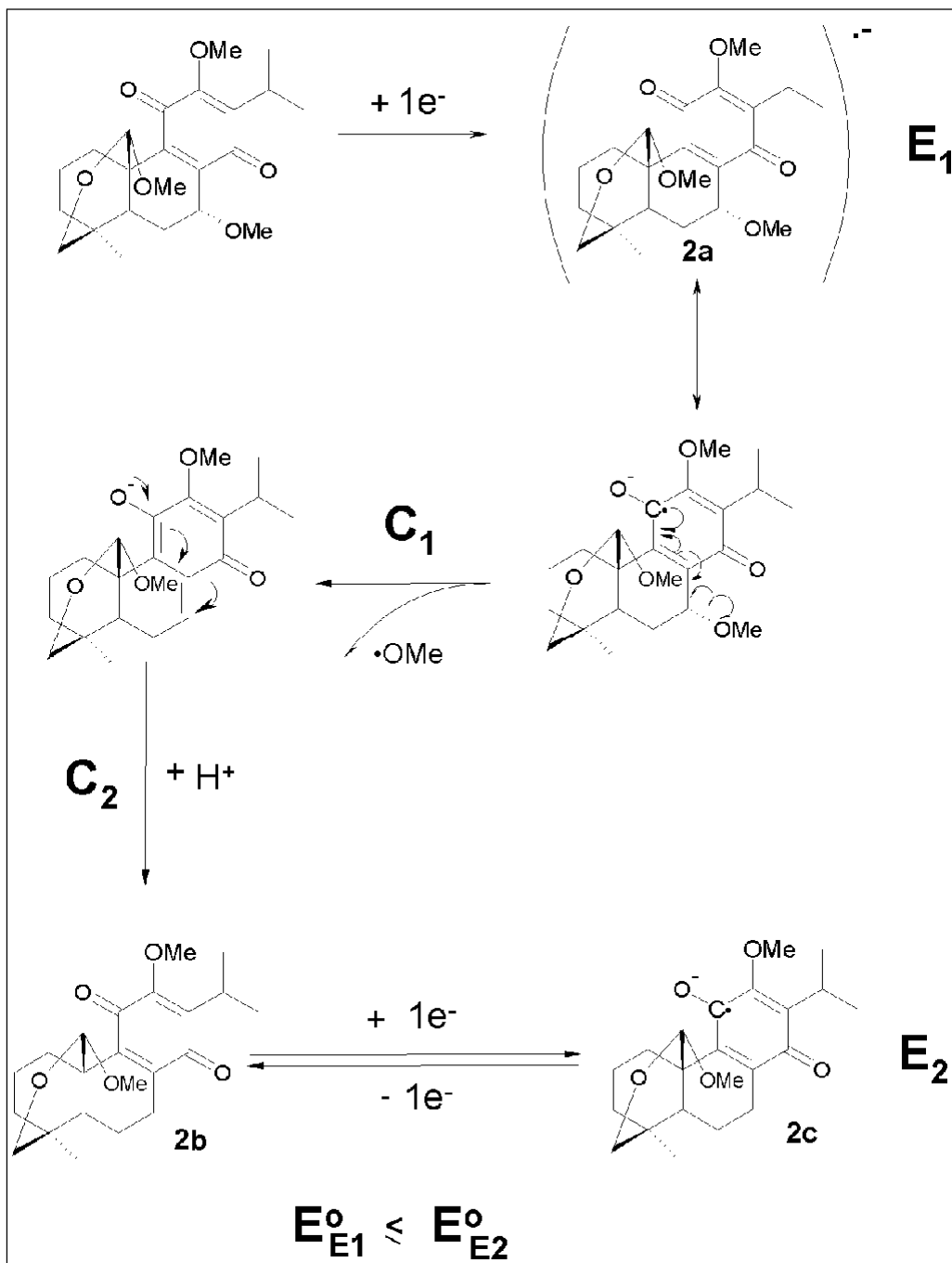


Figura 68. Secuencia de transformación propuesta para 7 α ,12,20-O-Trimetil-Conacytona durante la primera etapa de reducción.

Esta secuencia involucra un rearrreglo estructural de la molécula asociado a la primera etapa de transferencia electrónica (E_1). Este rearrreglo elimina el grupo metoxilo en la posición C-7 como un radical del tipo $MeO\bullet$ (C_1) y regenera como consecuencia a la función quinona (C_2). Este tipo de reacciones ha sido observado durante la reducción de quinonas en medios acuosos, siendo el resultado global la formación de un producto desoxigenado capaz de ser reducido nuevamente [33, 34]. En medios apróticos, este comportamiento ha sido también informado para la reducción de ω -N-quinonil aminoácidos [35], en los que la pérdida del radical ocurre en la posición orto-sustituida de la quinona (en este caso en la posición C-12, Figura 60). Este tipo de comportamientos de ruptura inducidos por reducción electroquímica no solo están restringidos a procesos de reducción, sino que también se han informado para la electrooxidación de fenoles metoxi sustituidos en medio acuoso [36].

La especie quinona electrogenerada (**2b**) presenta una estructura muy similar a la quinona de partida **2**, por lo que se puede proponer que este intermediario **2b** es reducido al mismo valor de potencial que el primero, lo que explica la presencia de un proceso bielectrónico presente en el pico I_c . El proceso parece ser favorecido por el hecho de que el primer proceso químico acoplado es muy rápido. Así, el mecanismo asociado al mecanismo de reducción de la señal I_c (Figura 64) corresponde a la secuencia $E_1C_1C_2E_2$, donde las reacciones C_1 y C_2 ocurren muy rápido.

Sobre la base de esta propuesta mecanística, es posible interpretar las respuestas electroquímicas obtenidas como sigue: La señal de oxidación I_a estaría asociada a la oxidación del producto final de la secuencia $E_1C_1C_2E_2$, es decir, a la semiquinona **2c** (Figure C. 6), para regenerar a la quinona **2b**. La naturaleza de esta reacción explica la similitud de la respuesta voltamperométrica de los picos I_c - I_a respecto a un mecanismo de reducción reversible en bajas velocidades de barrido. Al incrementar dicha velocidad de barrido, es posible demostrar la influencia de las etapas químicas presentes, dada la disminución de los valores de la función corriente asociada que ocurre por la transición de la secuencia bielectrónica $E_1C_1C_2E_2$ (a tiempos largos) a la monoelectrónica E_1 (en tiempos cortos). Asimismo, en los experimentos de cronoamperometría de doble pulso, mientras

=====

que en el pulso directo ocurre la secuencia completa $E_1C_1C_2E_2$, en los pulsos inversos solo se detecta la presencia de la reacción E_2 . Esto explica el cociente experimental de 0.15 obtenidos para las escalas de tiempo analizadas (Figura 67).

Es necesario sin embargo enfatizar el hecho de que el radical anión **2c** también está involucrado con la presencia de procesos químicos acoplados a su formación electroquímica. Esto se pone en evidencia al analizar el comportamiento voltamperométrico de la 7 α , 12, 20-O-Trimetil-Conacytona en condiciones de barridos voltamperométricos sucesivos (Figura 69B), para velocidades de barrido menores a 0.05 Vs⁻¹. Estos resultados muestran que los valores de la corriente de reducción asociada al pico I_c disminuyen a medida que se incrementa el número de ciclos sucesivos aplicados, lo que prueba la reactividad del radical anión **2c** en estas condiciones experimentales. Al incrementar la velocidad de barrido, la corriente de reducción permanece constante. El comportamiento electroquímico presentado contrasta con el del estándar de NQ dado que las respuestas voltamperométricas obtenidas son iguales independientemente de la velocidad de barrido empleada (Figura 69A). A pesar de estas descripciones, no es posible deducir con facilidad la naturaleza de las reacciones químicas asociadas con la inestabilidad del radical anión **2c**, asociado también al mecanismo de reducción presente en el pico I_{Ic} . El mecanismo previamente descrito podría ser la razón para el comportamiento anómalo del sistema I_{Ic} - I_{IIa} .

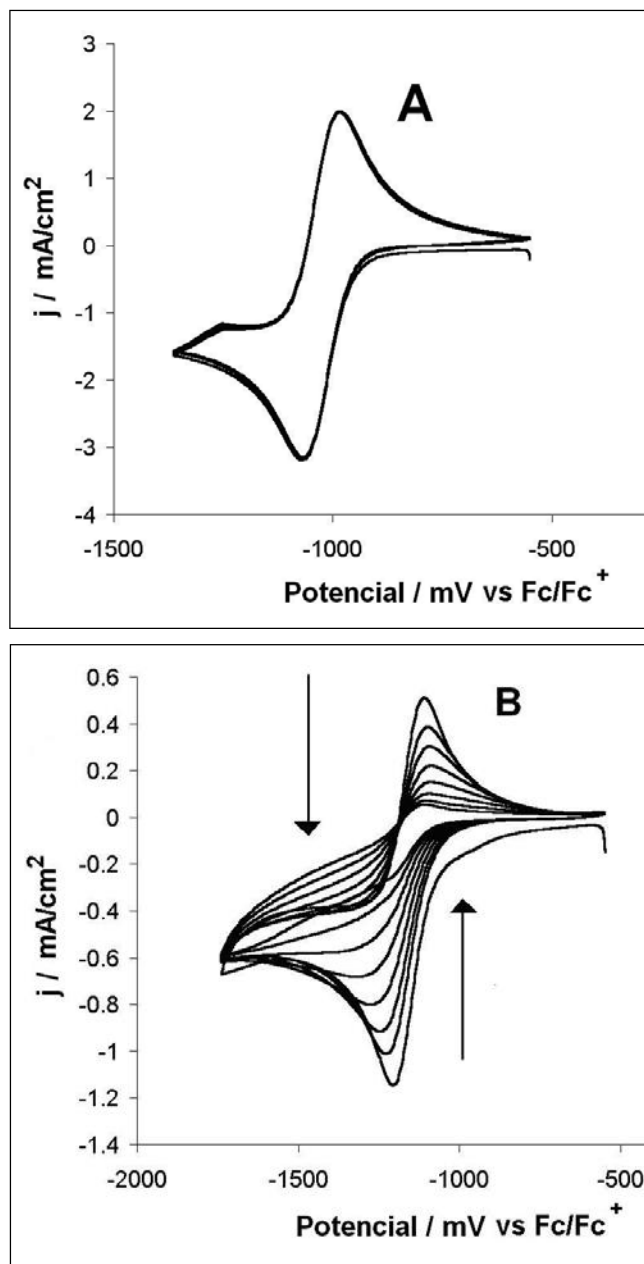


Figura 69. Voltamperogramas cíclicos típicos para la primera señal de reducción de (A) $0.67 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 1,4-naftoquinona y (B) $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 7 α ,12,20-O-Trimetil- Conacytona en 0.1M n-But₄NClO₄/CH₃CN. El barrido de potencial se inició a partir del potencial de circuito abierto en dirección negativa ($v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$). Se muestran los datos de ocho ciclos voltamperométricos consecutivos.

Estos resultados son compatibles con experimentos de electrólisis realizados a valores de potencial más negativos que la señal de reducción IIc para la 7 α -O-metil- Conacytona (**1**), para poder analizar los productos electrogenerados. Debido a la inestabilidad de la formación de la dihidroquinona en las condiciones experimentales de

electrólisis preparativa [37, 29], los intermediarios reducidos se atrapan empleando un agente metilante ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$), el cual genera *in situ* a la 7 α , 12, 20-O-Trimetil-Conacytona, por lo que la respuesta de estos experimentos puede asociarse al comportamiento de este último compuesto. Al realizar la electrólisis del compuesto **1** en las condiciones descritas, se genera el compuesto **5** como el producto más estable (Figura 67), con un rendimiento del 75%. La formación del compuesto **5** apoya el hecho de que la pérdida del radical metoxilo en la posición C-7 juega un papel importante en la reducción del derivado trimetilado, como se propuso en la Figura 68.

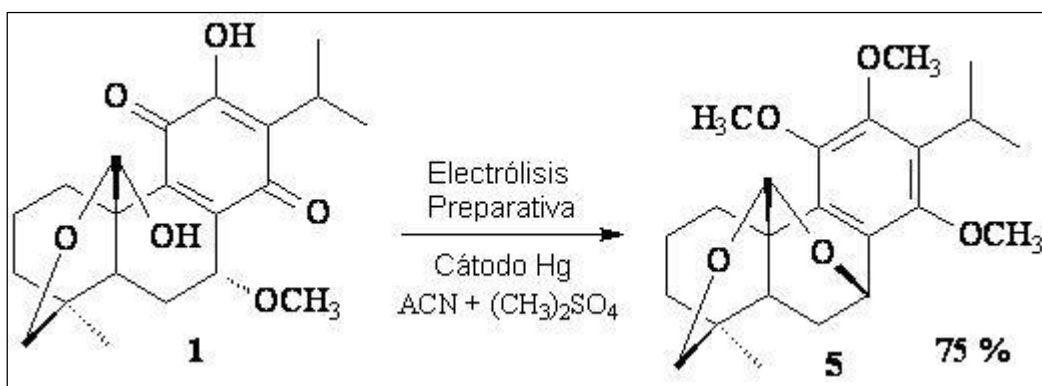


Figura 70. Compuesto obtenido por electrólisis reductiva de 7 α -O-metil-Conacytona en presencia de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ en CH_3CN . La electrólisis se realizó a un potencial constante aplicado de $-2.5 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$.

Este estudio permite establecer pautas para comprender la mezcla de especies radicales observada durante la reducción electroquímica al nivel del potencial de pico IIc para la 7 α -O-metil-Conacytona ya que las reacciones química acopladas determinadas para la reducción Ic en la 7 α ,12,20-O-trimetil-Conacytona, sugieren la formación de dos especies radicales. Estas reacciones químicas están relacionadas con un proceso de desoxigenación, generado por la salida del grupo OCH_3 en la posición C-7 de la molécula y la posterior regeneración de una función quinona que se reduce al mismo nivel de potencial que la primera. Considerando estos efectos, el ensanchamiento experimental de la señal voltamperométrica IIc-IIa para la 7 α -O-metil-Conacytona estaría determinado por la presencia de estas dos especies radicales.

Referencias del capítulo 4

- ¹ Esquivel, B.; Calderón, J. S.; Sánchez, A. A.; Ramamoorthy, T. P.; Flores, E. A.; Domínguez, R. M. *Rev. Latinoamer. Quím.* **1996**, 24, 44
- ² Inbaraj, J.J; Ganghidasan, R.; Murugesen, R. *Free Rad. Biol. Med.* **1999**, 26, 1072.
- ³ Frigaard, N.V.; Tokita, S.; Matsuura, K. *Biochem. Biophys. Acta* **1999**, 1413, 108.
- ⁴ Inbaraj, J.J; Krishna, M.C.; Ganghidasan, R.; Murugesen, R. *Biochem. Biophys. Acta* **1999**, 1472, 462.
- ⁵ Watanabe, N.; Forman, H.J. *Arch. Biochem. Biophys.* **2003**, 411, 145
- ⁶ Bachur, R.N.; Gordon, S.L.; Gee, M.V. *Cancer Res.* **1978**, 1745.
- ⁷ Ashnagar, A.; Bruce, J.M.; Dutton, P.L.; Prince, R.C. *Biochem. Biophys. Acta* **1984**, 801, 351
- ⁸ Matthée, G.; Wright, A. D.; König, G. M., *Planta Medica* **1999**, 65, 493
- ⁹ Arnason, J. T.; Philogene, B. J. R.; Donskov, N.; Kubo, I, *Entomol. Exp. & Appl.* **1987**, 43, 221
- ¹⁰ Champagne, D. E.; Koul, O.; Isman, M. B.; Scudder, G. G. E.; Towers, G. H. N. *Phytochem.* **1992**, 31, 377
- ¹¹ Ramamoorthy, T. P.; Elliot, M. “Mexican Lamiaceae: Evolution, distribution and endemism” en *Biological Diversity of Mexico: Origins and Distribution*. Ramamoorthy, T. P.; Bye, R.; Lot, A. Fa, J. (editores) Oxford University Press, New York, **1993**.
- ¹² González, F.J.; Aceves, J.M.; Miranda R.; González I. *J. Electroanal. Chem.* 1991, 310, 293.

- ¹³ Aguilar-Martínez, M.; Bautista, J.A.; Macías-Ruvalcaba, N.A.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8349.
- ¹⁴ Ferraz, P.A.L.; Abreu, F.C.; Pinto, A.V.; Glezer, V.; Tonholo, J.; Goulart, M.O.F. *J. Electroanal. Chem.* 2001, 507, 275.
- ¹⁵ A. Brunmark and Cadenas E.; *Free Radicals Biol. Med.* **1989**, 7, 435
- ¹⁶ O.S. Ksenzhek, S.A. Petrova, M.V. Kolodyazhny and S.V. Oleinik, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1977**, 4, 335.
- ¹⁷ Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sandoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1815
- ¹⁸ González, F.J. *Electroanalysis*, **1998**, 10, 638.
- ¹⁹ Bodini, M. E.; Bravo, P. E.; Arancibia, V.; *Polyhedron* **1994**, 13, 497
- ²⁰ Bodini, M. E.; Arancibia, V.; *Polyhedron* **1989**, 8, 1407
- ²¹ G. Roura-Pérez, B. Quiróz, M. Aguilar-Martínez, C. Frontana, A. Solano, I. González, J.A. Bautista-Martínez, J. Jiménez-Barbero, G. E. Cuevas, **2006** en preparación
- ²² Ortiz, J. L.; Delgado, J.; Baeza, A.; González, I.; Sanabria, R.; Miranda, R. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 411, 103
- ²³ Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 85, 27.
- ²⁴ Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 353
- ²⁵ Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sandoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1815
- ²⁶ Amatore, C.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 102, 21
- ²⁷ Bessard, J.; Cauquis, G.; Serve, D. *Electrochim. Acta.* **1980**, 25, 1187
- ²⁸ Evans, D. H. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 739

- ²⁹ Frontana Uribe, B. A. *Tesis de maestría. Facultad de Química*, Universidad Nacional Autónoma de México, **1995**, pp.70-72.
- ³⁰ Rosanske, T. W.; Evans, D. H.; *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 72, 277
- ³¹ Rossiter, B. W.; Hamilton, J. F. (editores). *Physical Methods of Chemistry*. Volumen II. John Wiley, **1986**, 334.
- ³² Amatore, C.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 85, 27
- ³³ Rao, G. M.; Lown, J. W.; Plambeck, J. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125, 534
- ³⁴ Malatesta, V.; Penco, S.; Sacchi, N.; Valentini, L.; Vigevani, A.; Arcamone, F. *Can. J. Chem.*, **1984**, 62, 2845.
- ³⁵ Bittner, S.; Gorohovsky, S.; Paz-Tal, O.; Becker, J. Y. *Amino Acids* **2002**, 22, 71
- ³⁶ Zuman, P.; Holthuis J. J. M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1988**, 107, 403
- ³⁷ Frontana-Uribe, B. A.; Cárdenas, J.; Rodríguez-Hahn, L.; Baeza, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 469

**CONCLUSIONES GENERALES Y
PERSPECTIVAS**

El diseño de nuevas moléculas conteniendo grupos quinoides debe considerar el efecto que tiene la estructura molecular en la reactividad de este tipo de compuestos. Este efecto estará determinado por la naturaleza de los sustituyentes que se encuentren en la estructura química del compuesto y que puedan interactuar con la función quinona. En este trabajo se considera al valor de potencial de media onda ($E_{1/2}$), del primer proceso de transferencia de carga, como un parámetro fisicoquímico que evalúa la reactividad de estas moléculas. Con el fin de establecer una relación cuantitativa entre el efecto de los sustituyentes sobre los valores de $E_{1/2}$, se evaluó el comportamiento de diferentes modelos. A este respecto, se encontró que el modelo clásico de reacción basado en el formalismo de Hammett-Zuman no permite describir con la misma ecuación la reactividad de las 28 aquí quinonas estudiadas (del tipo 1,4-benzoquinona, 1,4-naftoquinona y 9,10-antraquinona). Por esta razón, fue necesario recurrir a una estrategia de cálculo de estructura electrónica fundamentada en la estimación de la Afinidad Electrónica (AE) y su comparación con los valores de $E_{1/2}$ experimentales sobre la base de una misma reacción de transferencia de carga. Esto permitió generar un modelo mediante el cual, pueden asociarse adecuadamente los valores de $E_{1/2}$, con los parámetros calculados de AE, con un error promedio del 6.8% para las 28 quinonas estudiadas. La evaluación de AE fue llevada a cabo empleando los métodos de cálculo de estructura electrónica PM3 y BHLYP/6-31++G**. La magnitud de los errores asociados al par quinona-semiquinona, pareció estar determinada preponderantemente por las características de la semiquinona correspondiente. De esta manera, surgió la necesidad de evaluar el efecto de los sustituyentes en la cinética de transferencia de carga, con el fin de mejorar los modelos que permiten describir la reactividad de quinonas.

Los parámetros cinéticos (k_s : constante aparente de transferencia de carga; α : coeficiente de transferencia), asociados al proceso de transferencia electrónica quinona-semiquinona, fueron evaluados a partir de un procedimiento novedoso empleando el método de Transformadas de Laplace, con el cual se realizó la determinación independiente del coeficiente de transferencia de carga (α) para las quinonas estudiadas. Dichos parámetros presentaron diferencias notables en el comportamiento de los compuestos, al comparar los resultados entre diferentes familias de quinonas (1,4-benzoquinona vs 1,4-

Conclusiones generales y perspectivas

=====
naftoquinona vs 9,10-antraquinona). De los datos de la constante aparente de transferencia de carga $-k_s-$ se estimaron los valores de energía libre de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger), encontrándose que estos valores están influidos por el efecto de los sustituyentes presentes en cada familia de quinonas bajo estudio. La estimación de los términos de reorganización interna (λ_i) y externa (λ_o) se realizó para evaluar sus contribuciones a los valores de ΔG^\ddagger . El término λ_i mostró estar presente en una proporción importante (cerca del 25% de la energía de reorganización total en promedio para las 28 quinonas estudiadas), y determina el comportamiento cinético de los compuestos estudiados. Asimismo, este término disminuye a medida que el carácter inductivo de los sustituyentes presentes cambia de electrodonador a electroatractor. Mediante estudios de la estructura electrónica de la especie electrogenerada (semiquinona) empleando técnicas espectroelectroquímicas de ESR, fue posible observar que las diferencias de reactividad entre las diferentes quinonas estudiadas, están determinadas por las propiedades de localización de la densidad de espín experimental que estos compuestos presentan. Este efecto de localización de densidad de espín está altamente relacionado con la simetría de los radicales aniones formados y también con la energía de reorganización total. Estos efectos de redistribución de la densidad de espín en forma asimétrica son de gran importancia en el diseño de moléculas con actividad biológica, lo que se demostró evaluando la respuesta experimental de la quinona biológicamente activa Coenzima Q0 (2,3-dimetoxi-5-metil-1,4-benzoquinona).

La presencia de puentes hidrógeno intramoleculares (IHB) es otro tipo de modificación estructural de importancia en el diseño de las quinonas. El estudio de un grupo selecto de α y β -hidroxiquinonas (2-hidroxi-1,4-naftoquinona [α ; 2HNQ]; 5-hidroxi-1,4-naftoquinona [β ; 5HNQ] y 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinona [β , β ; DHNQ]), demostró que tanto los procesos de formación y estabilidad de puentes de hidrógeno intramoleculares (IHB), como reacciones químicas acopladas que ocurran durante los procesos de transferencia de carga, modifican la energía asociada a la reducción electroquímica de las hidroxiquinonas estudiadas, así como la cinética de transferencia de carga. En el caso de las energías de reducción asociadas, la presencia de IHB favorece energéticamente a la primera transferencia de carga, para todas las quinonas consideradas. Mediante cálculos de la Afinidad Electrónica con el método PM3 del proceso quinona-semiquinona, para los

Conclusiones generales y perspectivas

=====

compuestos del tipo β -hidroxiquinona estudiados, se obtuvieron valores de AE compatibles con los desplazamientos experimentales en $E_{1/2}$, para cálculos realizados sobre estructuras con los grupos hidroxilo en orientaciones favorables a la formación de IHB.

En el caso particular del estudio de la cinética de transferencia de carga asociada a los procesos de reducción monoelectrónicos de las β -hidroxiquinonas estudiadas se puso en evidencia que la presencia de IHB no afecta de manera significativa la cinética del primer proceso de reducción pero tiene consecuencias importantes para el segundo proceso de transferencia electrónica. Estos efectos no fueron compatibles con los cambios en energía de reorganización interna calculados por el método PM3, lo que sugiere que el método no es útil para realizar dichos cálculos sobre el proceso quinona-semiquinona, a diferencia de los valores de AE previamente calculados. La estabilidad experimental de las semiquinonas electrogeneradas de β -hidroxiquinonas, evaluada por experimentos de espectroelectroquímicos-ESR, sugiere que dichas especies tienen comportamientos químicos dependientes de la simetría en la distribución de la densidad de espín experimental. Así, las estructuras simétricas (p. ej. en la semiquinona del compuesto DHNQ) están asociadas con altos valores de la constante de transferencia de carga, mientras que las estructuras asimétricas (p. ej. en la semiquinona del compuesto 5HNQ), presentan un comportamiento opuesto. En el caso de 5HNQ, la presencia de IHB induce a la reducción favorable del grupo carbonilo colocado en la posición C-4, que forma el IHB mencionado, como se deduce a partir de los patrones de densidad de espín de la semiquinona correspondiente.

Por otra parte, el análisis electroquímico por voltamperometría cíclica y cronoamperometría de doble pulso de potencial de la α -hidroxiquinona 2HNQ en CH_3CN , revela que al primer proceso de transferencia electrónica ocurren procesos de autoprotónación. Uno de los productos de esta etapa de reducción es la quinona original desprotonada. Este último intermediario es reducido en un proceso monoelectrónico que ocurre a nivel del segundo pico de reducción observado para este compuesto, generando un radical dianión. El radical dianión generado puede ser detectado por experimentos espectroelectroquímicos de ESR y su estructura espectral sugiere que el primer grupo en ser

Conclusiones generales y perspectivas

reducido corresponde al carbonilo situado en la posición C-1, adyacente a la posición hidroxilo desprotonada. Esta estrategia de análisis permitió establecer una metodología para caracterizar la reactividad de los radicales dianiones formados durante la reducción electroquímica de α -hidroxiquinonas de origen natural (Perezona, Horminona y 7α -O-metil-Conacytona), relacionando los datos estructurales de ESR con las propiedades de transferencia de carga asociada a la formación de dichos intermediarios. En el caso particular de la 7α -O-metil-Conacytona, se encontró que la formación del radical dianiónico estable, al segundo proceso de reducción voltamperométrica, está en realidad relacionada a la presencia de dos especies radicales. Este comportamiento es compatible con el que se obtiene al realizar el estudio electroquímico de un derivado metilado en el grupo α -hidroxilo de esta quinona (7α , 12, 20-O-trimetil-Conacytona). El estudio de este último compuesto reveló que durante el primer proceso de reducción electroquímica, el primer radical anión electrogenerado es reactivo, por lo que la señal voltamperométrica representa a un proceso de transferencia de dos electrones.

Los resultados presentados en este trabajo permiten establecer algunas relaciones útiles en el diseño de quinonas sobre la base de modificaciones estructurales en ellas. Asimismo, la detección de especies del tipo radical dianión para las α -hidroxiquinonas naturales estudiadas ha permitido establecer estrategias experimentales novedosas, basadas en la implementación de técnicas espectroelectroquímicas-ESR, para determinar este tipo de especies en otros compuestos, donde procesos de autoprotónación se encuentren involucrados en los procesos de reducción (p. ej. reducción de nitrofenoles). También estos resultados han sido de utilidad para comprender la manera en que la reactividad de las α -hidroxiquinonas es modulada por interacciones del tipo metal-ligando, lo cual es motivo actual de investigación.

Conclusiones generales y perspectivas

=====

**ANEXO A. ANÁLISIS DE RESULTADOS
ELECTROQUÍMICOS EMPLEANDO EL
MÉTODO DE TRANSFORMADAS DE
LAPLACE**

=====

A-1. Introducción

El estudio de la cinética de transferencia de carga asociado a reacciones con altas velocidades ha sido objeto de estudios recientes, debido principalmente a la implementación y mejora de técnicas capaces de medir la rapidez del proceso en la escala de tiempo de microsegundos. En este sentido, el uso de ultramicroelectrodos [1] (μm^2) y técnicas empleando flujos de alta velocidad en sistemas de canales [2] ha permitido una mejora significativa respecto a los trabajos existentes empleando electrodos de escala convencional (cm^2) [3]. Sin embargo, este tipo de estrategias requieren dispositivos experimentales muy sofisticados que no permiten evaluar de manera directa los parámetros cinéticos. En este sentido, existen otras alternativas para obtener dichos datos a partir de ajustes numéricos de los datos experimentales, por ejemplo empleando el método de Nicholson [4], o mediante procesos de simulación voltamperométrica [3,5]. A pesar de que estas metodologías permiten contar con métodos más fáciles para evaluar parámetros cinéticos, se basan en muchas ocasiones en suposiciones que no son siempre válidas para los sistemas electroquímicos estudiados. Por tanto, la precisión de los parámetros cinéticos puede estar limitada en las escalas de tiempo cortas en las cuales las desviaciones se vuelven significativas.

Los compuestos del tipo quinonas representan un grupo de estudio muy importante, dado que varias moléculas biológicamente activas presentan esta función [6, 7], siendo la actividad biológica comúnmente relacionada a la capacidad de dicho grupo de generar y estabilizar especies radicales a través de procesos de transferencia electrónica. En estos términos, los estudios electroquímicos son de utilidad para analizar las propiedades de esta transferencia electrónica, con objeto de relacionar dichos datos con la estructura química del compuesto estudiado. Esto ha permitido establecer que, en medios apróticos, la transferencia de carga quinona-semiquinona ocurre de forma rápida, caracterizada por constantes de velocidad k_s en el orden de 0.1 cm s^{-1} [3]. Debido a este valor grande en la constante k_s , es necesario emplear técnicas de análisis útiles para evaluar las respuestas electroquímicas en escalas de tiempo cortas.

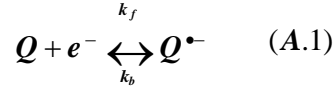
Existen alternativas no convencionales para obtener datos cinéticos, basadas en la transformación de las respuestas en estado no estacionario (transitorias) que se presentan en este tipo de experimentos electroquímicos (p. ej., para voltamperometría cíclica [8, 9, 10]). Estos métodos transforman los datos a respuestas parecidas a las obtenidas por métodos estacionarios, con las cuales el análisis cinético puede ser fácilmente realizado. La característica más importante de este tipo de análisis consiste en la posibilidad de determinar de forma independiente algunos parámetros cinéticos, lo que mejora el desarrollo del análisis.

Estas metodologías de análisis pueden ser también aplicadas al análisis de las respuestas obtenidas empleando voltamperometría de corriente muestreada. [11]. Dado que en este tipo de experimentos la corriente se muestrea en un tiempo determinado (denominado τ), se alcanza un estado pseudo-estacionario, con lo que es posible analizar la respuesta voltamperométrica completa en una forma más precisa que la que suponen otros métodos basados en el análisis de unos cuantos puntos experimentales, como el método de Nicholson [4].

De esta forma, es importante realizar determinaciones experimentales adecuadas de los parámetros cinéticos involucrados, como los términos k_s y E^0 . Para esto se puede emplear una estrategia de transformación de los datos experimentales obtenidos mediante experimentos de voltamperometría de corriente muestreada $[i(\tau)-E]$ construidos a partir de las respuestas corriente-tiempo en diferentes valores de potencial aplicado. Empleando un análisis combinado de las respuestas experimentales corriente-tiempo, transformadas en el espacio de Laplace, y empleando procedimientos de simulación de la respuesta pseudo-estacionaria, es posible obtener valores precisos de k_s y de los coeficientes de transferencia de carga α . Este método permite realizar el análisis sin utilizar dispositivos experimentales complejos y emplea el concepto de estado estacionario de una manera práctica. A continuación se describe el método a detalle.

A-2. Modelo de análisis para un proceso electroquímico cuasireversible

El proceso cuasi-reversible de reducción electroquímica para quinonas en medios apróticos puede representarse mediante la siguiente ecuación:



donde Q y Q^{•-} representan a las especies quinona y semiquinona, respectivamente. Para este tipo de procesos, la velocidad global de transformación está controlada por las velocidades de los procesos de reducción (k_f) y oxidación (k_b) presentes. Para poder evaluar la respuesta en términos de parámetros electroquímicos, es necesario resolver las ecuaciones difusionales de Fick para la solución adyacente al electrodo. Para un electrodo plano, se aplican las condiciones de difusión lineal, por lo que la segunda ley se expresa como:

$$\frac{\partial C_Q(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_Q(x,t)}{\partial x^2} \quad \frac{\partial C_{Q^{\bullet-}}(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{Q^{\bullet-}}(x,t)}{\partial x^2} \quad (A.2)$$

Para resolver esta ecuación se consideran las siguientes condiciones de frontera

$$C_Q(x,0) = C_Q^* \quad C_{Q^{\bullet-}}(x,0) = 0 \quad (A.3)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_Q(x,t) = C_Q^* \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_{Q^{\bullet-}}(x,t) = 0 \quad (A.4)$$

$$\frac{i}{FA} = D_Q \left(\frac{\partial C_Q(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_f C_Q(0,t) - k_b C_{Q^{\bullet-}}(0,t) \quad (A.5)$$

Las ecuaciones A.3 y A.4 expresan las condiciones iniciales y de difusión semiinfinita, para las especies quinona y semiquinona, que son siempre aplicables a los experimentos de microelectrólisis. La ecuación A.5 es necesaria para resolver este esquema dado que la velocidad total de transformación involucrada en un proceso cuasi-reversible está controlada tanto por el consumo de la quinona y la generación de la semiquinona en la superficie del electrodo. En el caso de un experimento potencioestático [11], esta ecuación cinética puede ser resuelta empleando el método de transformadas de Laplace, generando la siguiente ecuación

$$\bar{i}(s) = \int_0^{\infty} i(t) \exp^{-st} dt = \frac{s^{1/2} F A k_f C_Q^*}{H + s^{1/2} D_Q} \quad (A.6)$$

Donde s es la variable de Laplace, $i(s)$ es la corriente en el espacio de Laplace definido por el término intermedio de la Ecuación A.6 y el término H es

$$H = \frac{k_f}{D_Q^{1/2}} + \frac{k_b}{D_Q'^{1/2}} \quad (A.7)$$

siendo D_Q y D_Q' los coeficientes de difusión de las especies quinona y semiquinona. La transformada inversa de la Ec. A.6 genera el comportamiento en el espacio corriente- tiempo

$$i(t) = F A k_f C_Q^* \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(H t^{1/2}) \quad (A.8)$$

La solución explícita de una reacción electroquímica cuasi-reversible, considerando el potencial aplicado se obtiene considerando que

$$\frac{k_b}{k_f} = \theta = \exp \frac{RT}{F} (E - E^0) \quad (A.9)$$

Por lo tanto, el término H se transforma en:

$$H = \frac{k_f}{D_Q^{1/2}} (1 + \xi \theta) \quad (A.10)$$

El comportamiento global de la curva corriente-tiempo para la técnica de voltamperometría de corriente muestreada se puede escribir como

$$i = \frac{F A D_Q^{1/2} C_Q^*}{\pi^{1/2} t^{1/2} (1 + \xi \theta)} [\pi^{1/2} H t^{1/2} \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(H t^{1/2})] \quad (A.11)$$

Empleando la Ec. A.11 es posible analizar la influencia de los parámetros cinéticos en las respuestas voltamperométricas de corriente muestreada $[i(\tau)-E]$. Para realizar este análisis, se escribió un programa simple empleando Mathematica® Ver. 4.0 [12], con el

=====

cual se evalúa la respuesta del proceso cuasi-reversible arriba descrita. La Figura A.1 muestra las curvas i - E voltamperométricas en diferentes tiempos de muestreo (τ) calculadas empleando tres valores diferentes de constante de velocidad (Figuras A.1A, B y C).

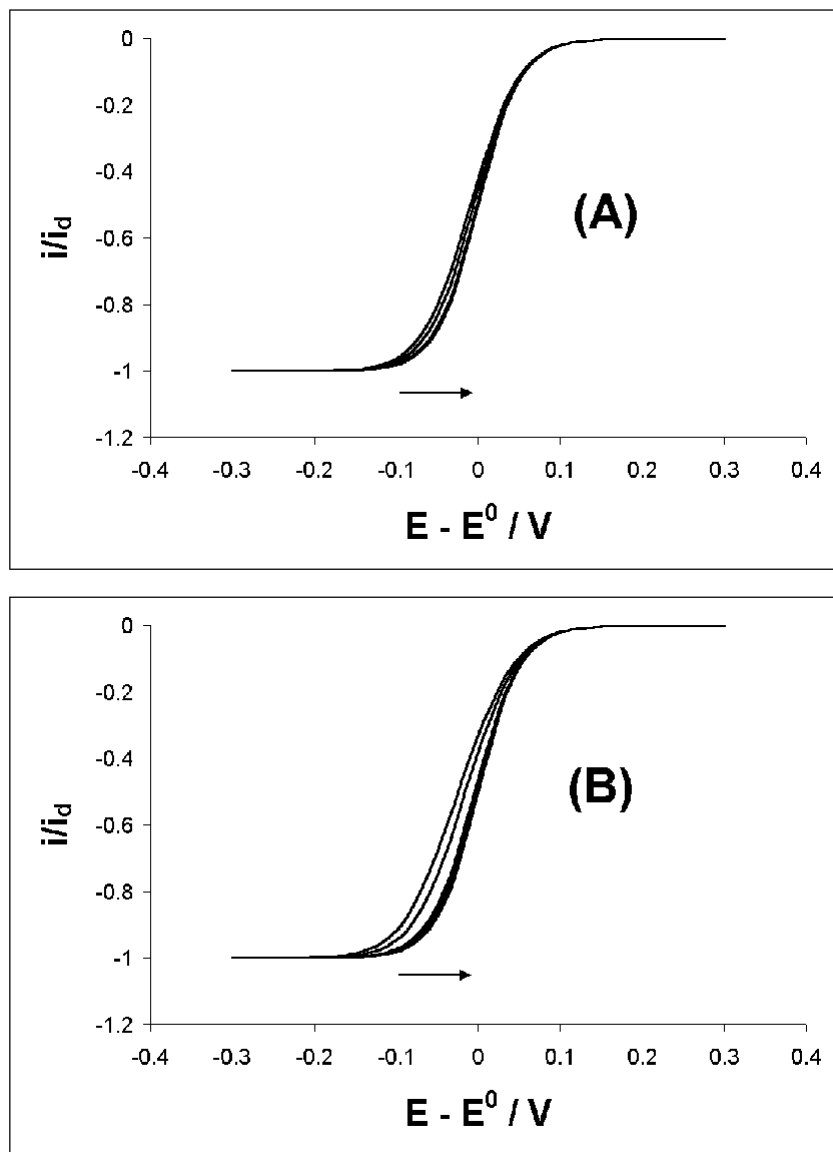


Figura A.1. Respuestas voltamperométricas i - E para un proceso cuasi-reversible empleando la Ec. A.11. Se consideran los siguientes parámetros $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\alpha = 0.5$, $E^0' = 0$, y se presentan las curvas obtenidas a diferentes tiempos de muestreo (τ). Los datos presentados corresponden a A: $k_s = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$; B: $k_s = 0.05 \text{ cm s}^{-1}$; C: $k_s = 0.01 \text{ cm s}^{-1}$. Las flechas indican la dirección de incremento en los valores de τ .

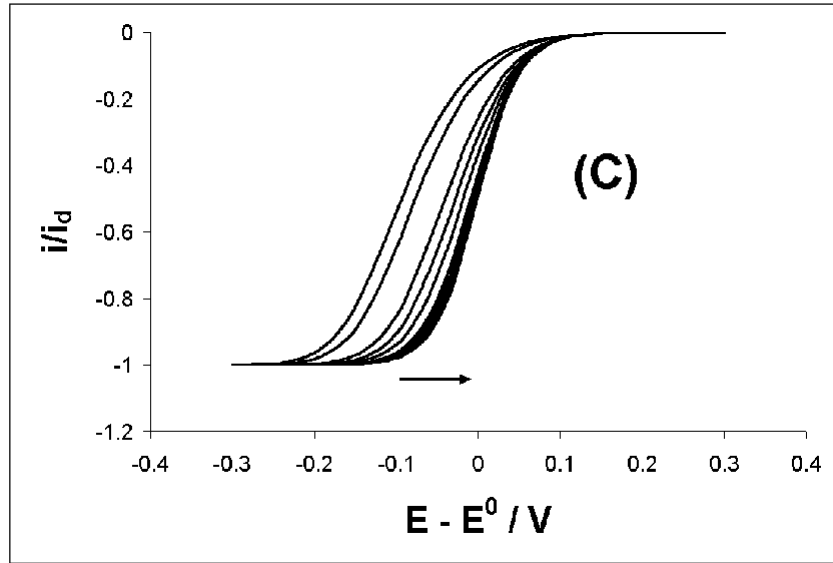


Figura A.1. Continuación.

La Figura A.1 muestra que las diferencias entre las respuestas voltamperométricas se encuentran en la parte creciente de los registros voltamperométricos, mismos que dependen del tiempo de muestreo (τ) de cada voltamperograma. Esto ocurre hasta alcanzar un cierto tiempo de muestreo, cuyo valor está determinado por la constante de transferencia de carga k_s , definida como

$$k_f = k_s \exp \frac{-\alpha F (E - E^0)}{RT} \quad (A.12)$$

Este efecto está relacionado con el cambio en el proceso que limita la corriente: a tiempos de muestreo cortos, es el proceso de transferencia electrónica, mientras que a tiempos de muestreo largos se determina por un control difusional. Por tanto, para poder realizar determinaciones precisas de este parámetro cinético es necesario emplear datos experimentales obtenidos en el menor tiempo de muestreo posible y que no sea afectado por los fenómenos de carga de la doble capa eléctrica.

Aún cuando este régimen cinético tiene una solución analítica (Ec. A.11), mucho del análisis asociado con la respuesta de estos experimentos depende del análisis asociado a unos cuantos puntos de la curva, empleando el método de Mirkin y Bard [13] o mediante la simulación de las respuestas experimentales con la Ec. A.11. El método de Mirkin y Bard permite determinar parámetros cinéticos a partir de las relaciones existentes entre tres puntos

=====

de la curva voltamperométrica: $E_{1/4}$, $E_{1/2}$, y $E_{3/4}$, que representan los valores de potencial en los cuales la corriente representa la cuarta parte, la mitad y tres cuartas partes de la corriente límite difusional, respectivamente. Aunque este método provee de una estrategia de análisis fácil de aplicar para evaluar las respuestas electroquímicas, la precisión de los datos cinéticos está comprometida con el número de puntos empleado y la exactitud con que los mismos se obtienen.

Por otro lado, la aproximación basada en la simulación de la curva voltamperométrica empleando la Ec. A.11 generalmente requiere de un ajuste multivariable, dado que involucra la presencia de varios parámetros experimentales (E^0 , k_s , α , D) [14]. Esta aproximación parece ser más adecuada para la obtención de datos cinéticos, pero usualmente se requiere disminuir el número de variables a ajustar mediante suposiciones de reactividad. (p. ej. α es igual a 0.5 y permanece constante para todos los valores de potencial aplicados; igualdad de D_Q y $D_{Q\bullet}$, etc.). Sin embargo, en varios casos experimentales estas suposiciones no son aplicables al sistema electroquímico estudiado. De esta forma, es necesario disminuir el número de variables, definiendo una estrategia que permita obtener el mayor número de parámetros cinéticos de forma independiente.

A-3. Evaluación del coeficiente de transferencia de carga α y el coeficiente de difusión D

Es por tanto necesario desarrollar una estrategia de análisis que permita la determinación independiente del mayor número posible de parámetros cinéticos. El valor del coeficiente de transferencia de carga es uno de esos parámetros, ya que puede ser determinado a partir del análisis de los cambios en la constante de velocidad del proceso de reducción (k_f) que ocurren para diferentes valores de potencial aplicados en dirección negativa. [11]. Existe sin embargo un problema importante relacionado con la determinación de los valores de k_f empleando la Ec. A.8, dado que la función involucrada no permite la evaluación simple de este parámetro. En lugar de emplear la Ec. A.8, resulta más conveniente realizar el análisis de los datos en el espacio de Laplace (Ec. A.6), dado que resulta en relaciones numéricas más simples de evaluar.

Para conseguir este propósito es necesario transformar los datos experimentales obtenidos a partir de las relaciones corriente-tiempo en datos basados en la variable laplaciana s y la corriente así determinada. Estos valores pueden obtenerse al evaluar la transformada de Laplace correspondiente a la corriente empleando la siguiente ecuación

$$\bar{i}(s) = \int_0^{\infty} i(t) \exp^{-st} dt \quad (A.13)$$

Por otro lado, el rearrreglo de la Ec. A.6 permite obtener

$$\frac{1}{\bar{i}(s)s^{1/2}} = \frac{H}{FAk_f C^*} + \frac{s^{1/2}}{FAk_f C^*} \quad (A.14)$$

Para poder obtener el valor de k_f en cada potencial aplicado, se realiza un análisis lineal de la función $1/\bar{i}(s)s^{1/2}$ vs $s^{1/2}$ dado que el valor correspondiente de k_f se determina a partir de la pendiente (Ec. A.14). Para realizar este análisis, los datos experimentales corriente-tiempo deben ser transformados en valores $i(s)$ vs s . Esto se efectúa mediante la evaluación de la integral explícita contenida en la Ec. A.16 empleando para ello diferentes valores para la variable s . Para este propósito, se emplean valores de s enteros positivos. Mediante la integración numérica de la Ec. A. 14 usando los datos experimentales $i(t)$, se obtienen los valores correspondientes de $\bar{i}(s)$ para cada valor de s empleado. Es importante resaltar el hecho de que dicho tipo de análisis ya ha sido propuesto en la literatura por Macdonald [15], pero que existe muy poca información disponible sobre su uso para análisis.

La variación experimental de los datos de k_f así obtenidos en función del potencial aplicado permite la determinación del coeficiente de transferencia de carga α [11]. Mientras que otras estrategias experimentales [2, 3, 4, 13] suelen determinar el valor de α como resultado de un proceso de ajuste multiparamétrico, la estrategia aquí presentada permite una determinación directa de este parámetro. Esto es importante, dado que los valores de α están directamente relacionados con la naturaleza química de las especies participantes en el proceso de transferencia electrónica [16]. En el caso del ajuste multivariable no resulta claro distinguir sobre la interpretación del valor obtenido, dado que es solo el producto del

mejor ajuste posible, por lo que no necesariamente estará relacionado con las propiedades químicas mencionadas.

Los valores del coeficiente de difusión pueden ser obtenidos evaluando el comportamiento de la función H (Ec. A.10) con el sobrepotencial aplicado ($E-E^0$). A valores muy negativos de sobrepotencial ($E \ll E^0$), H se convierte en

$$H = \frac{k_f}{D_0^{1/2}} \quad (\text{A.18})$$

A partir del valor correspondiente de k_f , es posible determinar los valores de D. De forma alternativa estos valores pueden obtenerse mediante una gráfica de $it^{1/2}$ vs t para los transitorios de corriente obtenidos en potenciales donde ocurra una limitación de la corriente por difusión. La extrapolación de dicha función a tiempos largos se aproxima al comportamiento limitado por la ecuación de Cottrell, y de su empleo es posible determinar el valor de D correspondiente [17].

A-4. Consideraciones experimentales para obtener datos precisos

Para poder obtener datos experimentales útiles en la realización de análisis cinéticos, es necesario realizar algunas consideraciones experimentales. En el caso de la caída óhmica, esta debe ser corregida empleando procedimientos de compensación electrónica que permitan hacer su ajuste durante los experimentos a realizar. La corrección de efectos capacitivos requiere por otra parte de procesos de ajuste adecuados. Se ha informado sobre la presencia de una metodología que ha resultado muy útil con este propósito, basada en el empleo de experimentos cronoamperométricos de doble pulso de potencial [18]. Esto se debe al hecho de que, al realizar un experimento con un solo pulso de potencial, la corriente capacitiva residual tiene un efecto importante y la precisión de los datos obtenidos en las escalas de tiempo corta es baja [18]. Al realizar inversiones de potencial periódicas, los datos experimentales obtenidos muestran una disminución de este efecto, por lo que son de utilidad para el análisis cinético. El número de ciclos periódicos y el periodo (T) de duración de los mismos dependen de las propiedades difusionales de la

reacción bajo estudio. Para poder evaluar el número mínimo de ciclos necesarios para disminuir la contribución de la capacitancia de doble capa en los datos de corriente, es posible emplear el análisis del cociente IR : $i(2\theta)/i(\theta)$ obtenido a partir de experimentos de cronoamperometría de doble pulso de potencial (siendo θ el tiempo del pulso directo). Este ratio tiene un valor determinado de 0.293 [11] para un proceso monoelectrónico reversible. Para cumplir con las condiciones necesarias para obtener dicho cociente es necesario realizar experimentos de pulso de potencial en que el sistema electroquímico estudiado sea reducido (y oxidado para el caso de los pulsos inversos), en condiciones limitadas por la difusión. Para obtener dichos datos es necesario analizar la respuesta voltamperométrica de los compuestos a estudiar. Como ejemplo de ello se presenta la respuesta voltamperométrica de la 1,4-benzoquinona (BQ, Figura A.2).

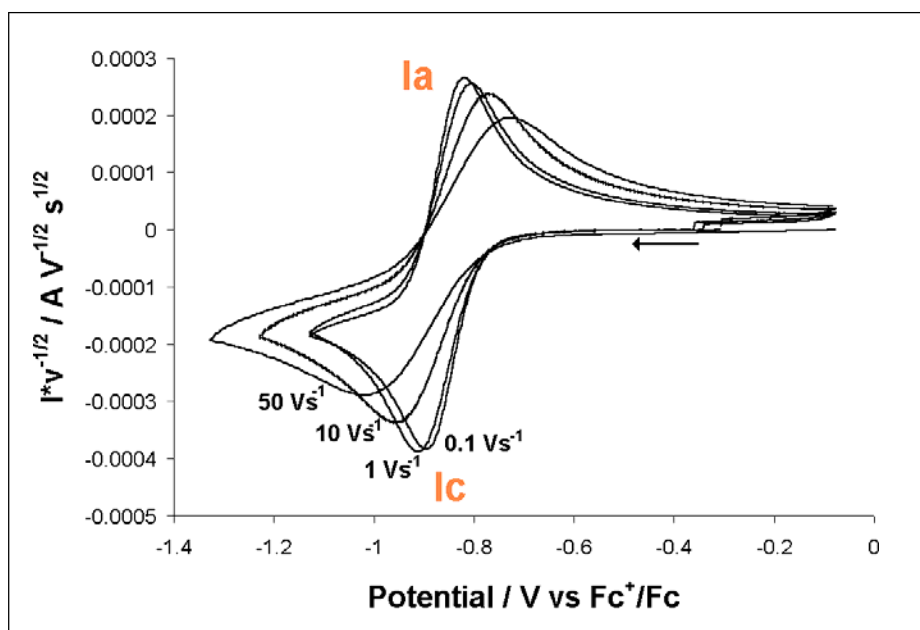


Figura A.2. Voltamperogramas cíclicos típicos para la primera etapa de reducción obtenidos en un electrodo de Pt (0.025cm^2) de 0.01 mol l^{-1} 1, 4-benzoquinona en 0.1 mol l^{-1} $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ a diferentes velocidades de barrido. La flecha indica la dirección del barrido inicial.

Además del ensanchamiento significativo que ocurre para la señal voltamperométrica a velocidades de barrido superiores a 1 Vs^{-1} (asociado con la cinética del proceso de transferencia de carga), es posible determinar de estos experimentos las condiciones de potencial a aplicar durante los pulsos propuestos. En este caso de determina

un valor de potencial de pulso directo: -1.2 V vs Fc^+/Fc donde la reducción de la BQ está limitada por la difusión y un potencial de pulso inverso de -0.5 V vs Fc^+/Fc , donde la oxidación del radical anión electrogenerado de BQ está también limitada por difusión. Con estas condiciones se realizaron cinco ciclos periódicos de pulsos, variando los tiempos de pulso directo (θ) de 0.001 a 1 s, aplicando al correspondiente pulso inverso un tiempo igual a 10 veces θ ($T = 11 \theta$). De esta forma, se permite una renovación efectiva de la solución adyacente al electrodo (Figura A.3)

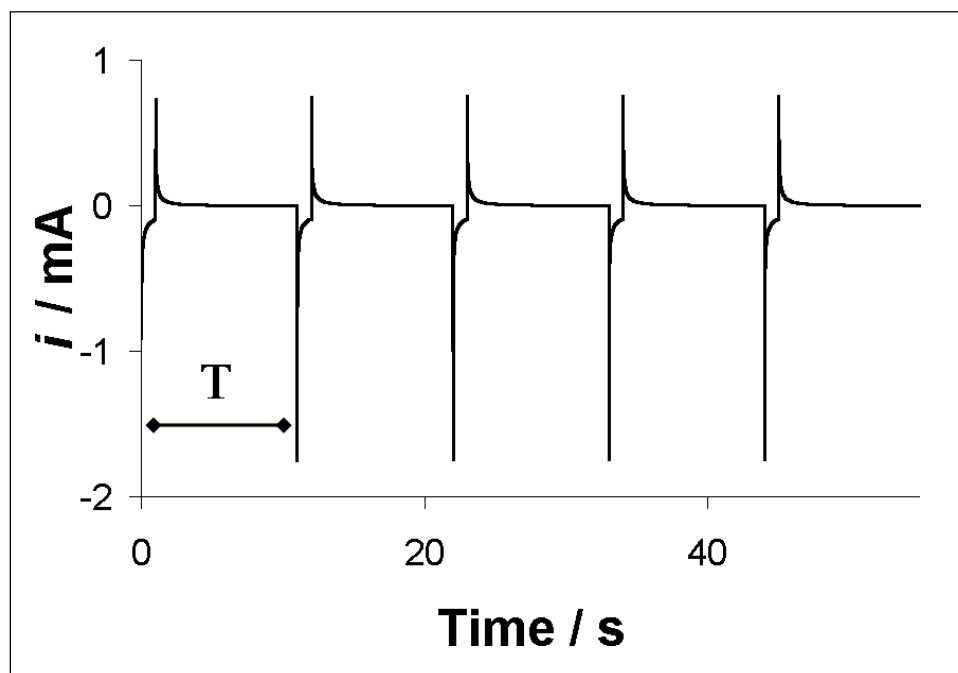


Figura A.3. Cronoamperogramas de doble pulso periódicos obtenidos en un electrodo de Pt (0.025 cm^2) de 0.01 mol l^{-1} BQ en 0.1 mol l^{-1} Et_4NBF_4 / CH_3CN . Los valores de potencial aplicado fueron los siguientes: Pulso directo -1.2 V vs Fc^+/Fc ; Pulso inverso -0.5 V vs Fc^+/Fc . Duración del periodo total (T): 11 segundos. Se muestran las respuestas de cinco ciclos consecutivos.

De los experimentos realizados empleando BQ, fue relevante el cambio que presenta el cociente IR del primer ciclo de pulsos respecto a los siguientes (0.23 -1er ciclo-; 0.27 -2do ciclo-; 0.277 -3er ciclo-; 0.278 -4to ciclo-, 0.278 -5to ciclo-, $\theta = 1 \text{ s}$, $T = 11 \text{ s}$). Este resultado es una consecuencia de la presencia de una importante proporción de corriente capacitiva durante el primer pulso de potencial aplicado (Figura A.4A). El efecto de la corriente capacitiva es aún más importante para las escalas de tiempo cortas, donde se obtienen mayores valores experimentales de corriente (Figura A.4B). Por ejemplo, cuando

=====

$\theta = 10$ ms, el cociente IR varía de la siguiente manera: -0.204 [1er ciclo]; -0.263 [2do ciclo]; -0.281 [3er ciclo]; -0.291 [4to ciclo]; -0.296 [5to ciclo]. Por lo tanto el cociente de corriente asociado al primer ciclo de potenciales aplicados está subestimado. Este efecto disminuye en los siguientes pulsos periódicos, y para el tercer pulso ciclo, el cociente IR presenta un valor constante. Así, es necesario llevar a cabo al menos tres ciclos periódicos de pulsos de potencial para evitar efectos de doble capa en los datos de corriente. En el caso de las quinonas estudiadas en el Capítulo 1, se obtuvieron cinco pulsos consecutivos para cada potencial aplicado, de los cuales sólo se emplearon los datos correspondientes al quinto ciclo. La reproducibilidad de estos experimentos bajo estas condiciones de renovación de la interfase puramente difusionales (Figura A.4), muestra que los efectos de adsorción de reactivos son despreciables comparados con las respuestas farádicas obtenidas.

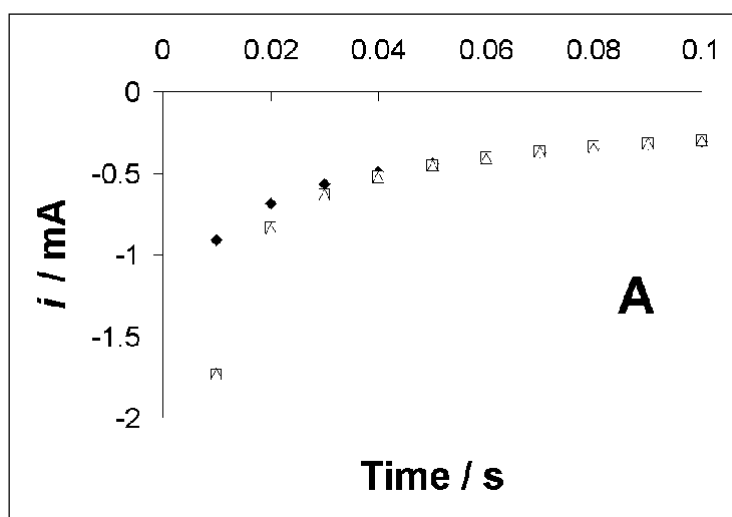


Figura A. 4. Detalle de las respuestas cronoamperométricas superpuestas para los pulsos directos (-1.2 V vs Fc^+/Fc) en diferente duración de tiempo de pulso para 0.01 mol l^{-1} BQ en Et_4NBF_4/CH_3CN . (A) $\theta = 1$ segundo; (B) $\theta = 0.01$ segundos. Los datos obtenidos del primer ciclo se muestran como puntos sólidos (♦)

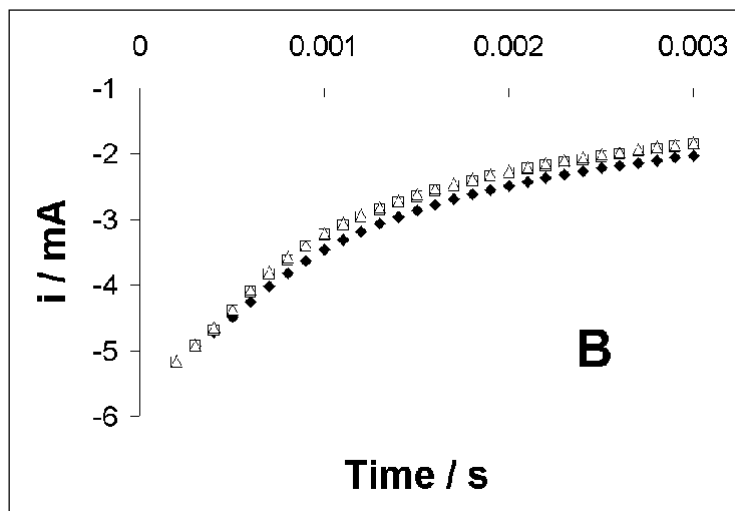


Figura A. 4. Continuación.

A-5. Determinación de parámetros cinéticos para una familia de quinonas

Como se comentó en la sección anterior, es notorio de los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido el ensanchamiento de la señal voltamperométrica (Figura A.2). Dado que el proceso de reducción I_c está relacionado con la toma de un electrón por parte de la función quinona es posible concluir que, en el intervalo de velocidades empleado, es notable la influencia de la cinética de transferencia de carga. Para las velocidades de barrido empleadas, fue posible observar que este ensanchamiento entre las señales I_c/I_a inicia a partir de 1 Vs^{-1} . Esto es consistente con una escala de tiempo experimental de un segundo. Por lo tanto, para poder obtener información precisa para la evaluación de los parámetros cinéticos, fue necesario programar los experimentos cronoamperométricos a tiempos más cortos.

Bajo estas condiciones, se emplearon pulsos periódicos de potencial para cada valor aplicado en dirección negativa, resultando en las respuestas cronoamperométricas presentadas en la Figura A.5

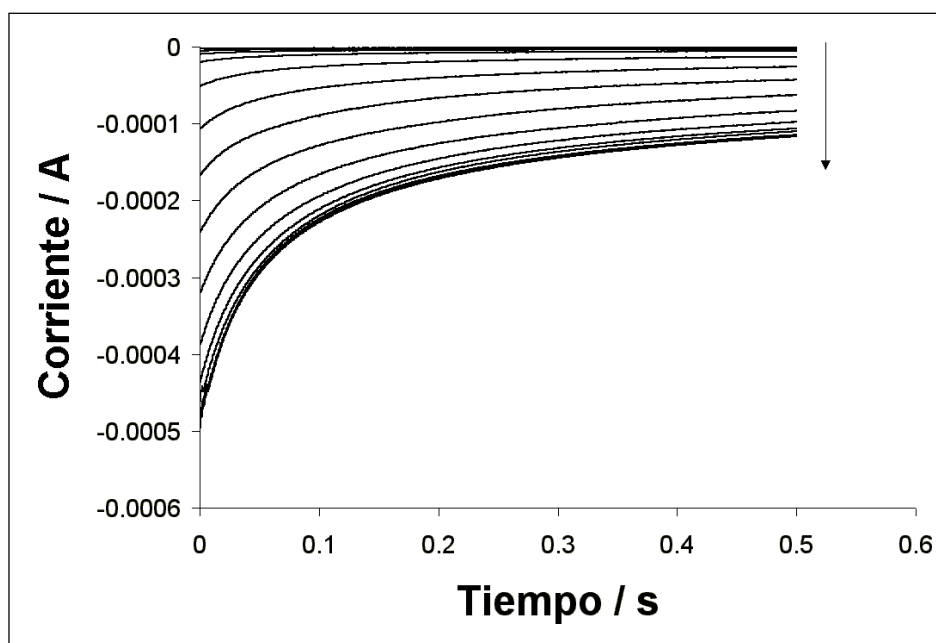


Figura A.5. Cronoamperogramas típicos obtenidos sobre un electrodo de Pt (0.026 cm^2) para una solución 0.01 mol l^{-1} BQ en 0.1 mol l^{-1} $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ a diferentes valores de potencial aplicado. La flecha indica la dirección en que se hacen más negativos los pulsos de potencial aplicado. Los cronoamperogramas corresponden al segmento de reducción del quinto ciclo de un experimento cronoamperométrico de pulsos periódicos.

Empleando estos datos, se construyeron voltamperogramas de corriente muestreada $[i(\tau)\text{-E}]$ graficando el valor de corriente a un tiempo de muestreo (τ) dado para los cronoamperogramas obtenidos respecto al potencial aplicado en cada uno de ellos, como se sugiere en la literatura [11]. Un ejemplo de dichas gráficas se presenta en la Figura A.6. Dado que en cada experimento cronoamperométrico la capa de difusión crece a la misma velocidad para todos los valores de potencial aplicados, la forma de la curva $i\text{-E}$ construida para cada tiempo de muestreo semeja la forma de un voltamperograma en estado estacionario. De esta manera, es posible realizar análisis de estas curvas empleando métodos descritos para métodos en estado estacionario [13, 14].

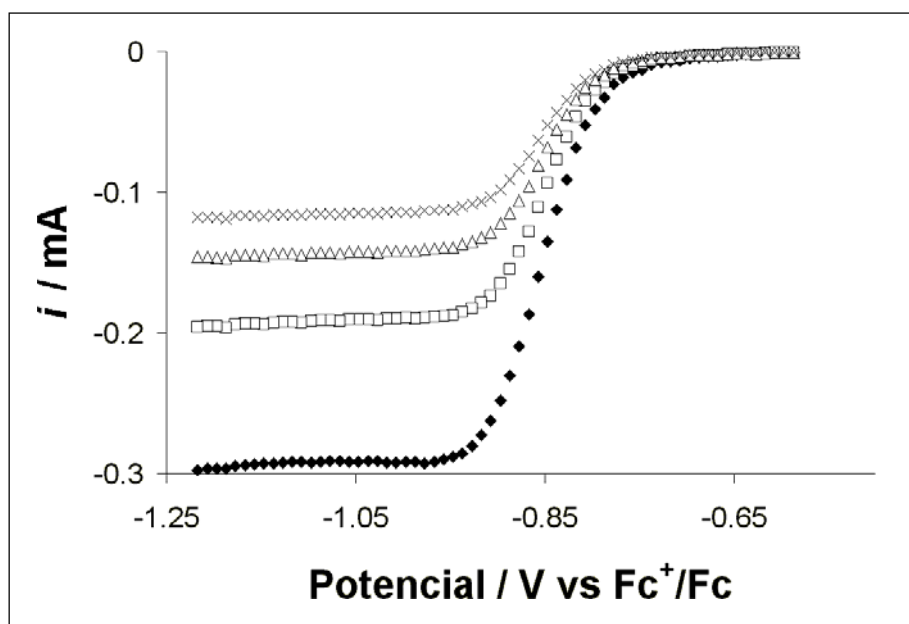


Figura A.6. Voltamperogramas de corriente muestreada típicos obtenidos para 0.01 mol l^{-1} BQ in 0.1 mol l^{-1} $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ para diferentes tiempos de muestreo (τ): (\blacklozenge) 0.0005 s , (\square) 0.005 s , (\triangle) 0.05 s , (\times) 0.5 s .

Como primera aproximación para evaluar los valores del parámetro E^0 , se realizó un análisis tipo Ilkovic-Levich para las curvas $i(\tau)$ -E experimentales, donde

$$E = E_{1/2} + \frac{0.06 \text{ V}}{n} \log \left(\frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \right) \quad (\text{A.19})$$

Dado que el valor de $E_{1/2}$ se vuelve constante a medida que se incrementa el tiempo de muestreo (para valores experimentales de τ mayores de 0.25 s , Figura 4, Capítulo 1), este valor puede tomarse como la primera aproximación al valor de E^0 . Sin embargo, la Ec. A.19 no será necesariamente válida para todos los sistemas estudiados, dado que el término E^0 está relacionado con el valor de la constante de transferencia de carga k_s por la Ec. A.14

Así, para poder evaluar ambos parámetros, es necesario simular el comportamiento de las curvas $i(\tau)$ -E presentadas en la Fig. A.6. Esto puede ser realizado empleando la Ec. A.11 y los valores experimentales para los coeficientes de difusión (D) y de transferencia de carga (α) previamente determinados.

Estos dos parámetros pueden ser obtenidos de la siguiente manera: Como se describió arriba, la determinación de α depende de la evaluación de las variaciones del

=====

término $\ln k_f$ vs E , donde los valores de k_f pueden ser obtenidos empleando la Ec. A.17. Por lo tanto, los datos experimentales $i(t)$ data (Fig. A.5) deben ser transformados en datos $\bar{i}(s)$, lo que puede lograrse al multiplicar los datos de corriente de la gráfica $i-t$ por el término $\exp(-st)$ para varios valores determinados del parámetro s . Las curvas $i(t)*\exp(-st)$ vs t (Figura A. 7) se integran numéricamente para obtener los valores experimentales de $\bar{i}(s)$ correspondientes. El procedimiento se repite empleando valores de s enteros positivos comprendidos entre 10 a 50, con lo que se consigue un conjunto de datos $\bar{i}(s)$ vs s para cada valor de potencial aplicado.

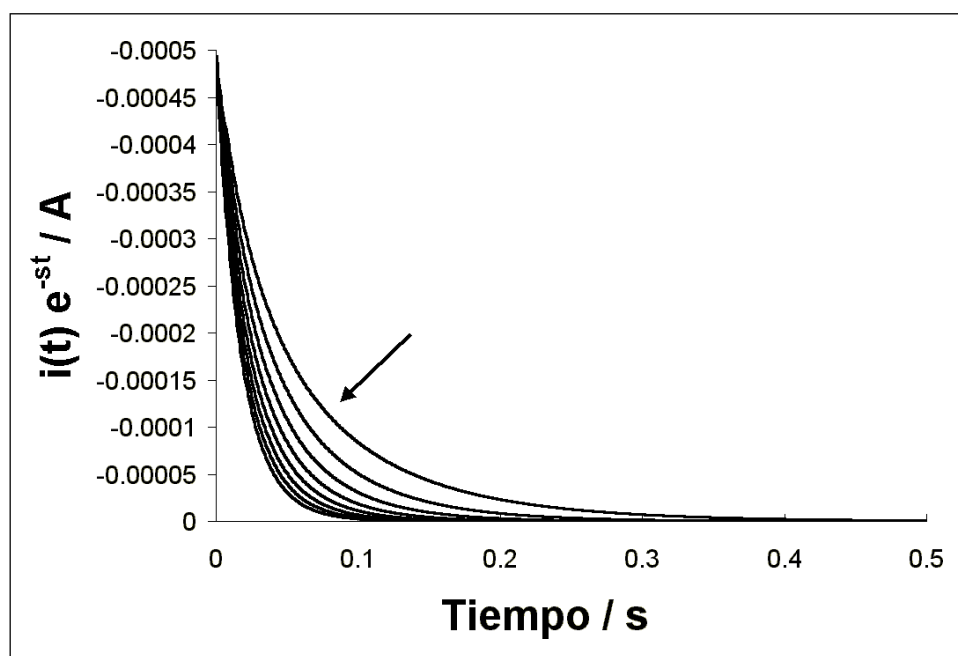


Figura A. 7 Gráficas experimentales $i(t)*\exp(-st)$ vs t para la reducción electroquímica de $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ BQ}$ en $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. La flecha indica la dirección de incremento en los valores de s . Se presentan las gráficas correspondientes a la variable s en el intervalo de 10 a 50.

Con el procedimiento antes descrito, se obtienen las gráficas $1/\bar{i}(s)s^{1/2}$ vs $s^{1/2}$ útiles para la determinación de los datos de k_f de acuerdo a la Ec. A.17 (Figura A.8) Es importante hacer notar que aún cuando el valor de potencial aplicado alcanza una condición en que el proceso de difusión limita el paso de corriente (-0.977 V vs Fc^+/Fc), la relación presentada con los datos de $\bar{i}(s)$ se mantiene. Esto indica que, en la escala de tiempo elegida, el comportamiento en cualquier punto de potencial aplicado está determinado por la cinética de transferencia de carga. Esto sugiere que el empleo de la ecuación de Cottrell

para obtener los valores de D no puede ser generalizado, dado que en el caso de procesos de transferencia electrónica con valores de k_s bajos, las desviaciones se harían más significativas. En estos términos, el método para obtener los valores de D a partir de la Ec. A. 17 es de empleo general.

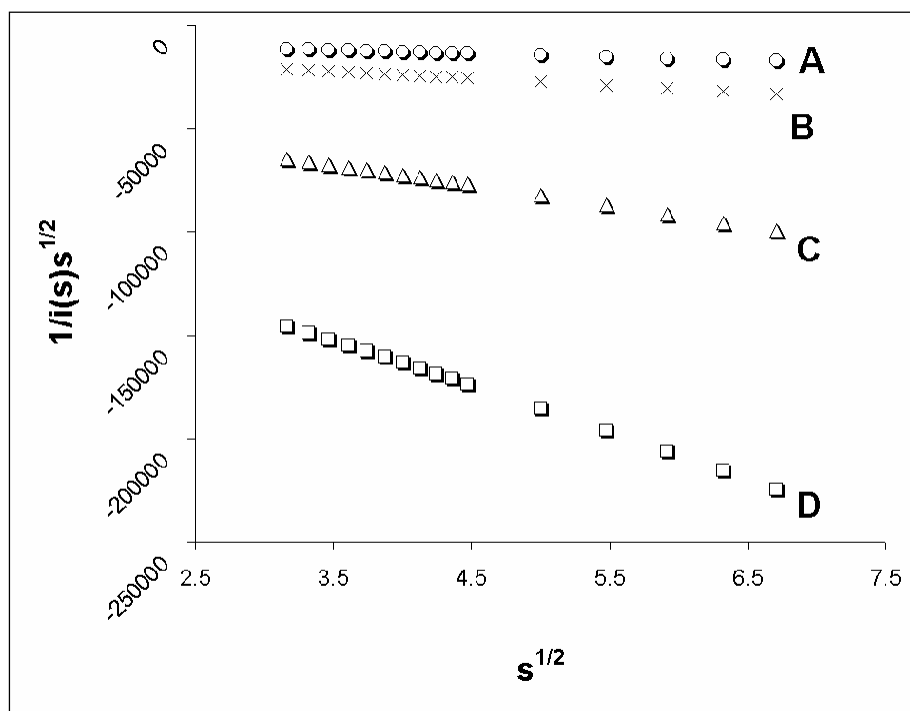


Figura A.8. Gráficas $1/i(s)s^{1/2}$ vs $s^{1/2}$ para 0.01 mol l^{-1} BQ en 0.1 mol l^{-1} $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$. Las gráficas se construyeron a partir de los transitorios de corriente registrados en los siguientes valores de potencial aplicado (en V vs Fc^+/Fc): (A) -0.96, (B) -0.86, (C) -0.81, (D) -0.78.

En el caso experimental de la primera transferencia monoelectrónica de la quinona BQ, la gráfica experimental de $\ln k_f$ vs E (Figura A.9) muestra linealidad a sobrepotenciales menos negativos que E^0 , lo que muestra que el coeficiente de transferencia de carga (α) es prácticamente constante en el potencial aplicado. Con la estrategia presentada arriba, se obtuvo un valor de α de 0.584 ± 0.072 . Esta estrategia se empleó para otros compuestos quinoides (Tabla A.1). Dado que la dependencia del potencial del término α indica la magnitud de efectos de reorganización molecular durante la transición quinona-semiquinona, de acuerdo con la teoría de Marcus y Hush (Capítulo 1) [19, 20], de este resultado experimental se deduce que el coeficiente de transferencia no es sensible a los efectos de reorganización molecular en la escala de tiempo estudiada. Esto sugiere que los

valores de α obtenidos representan en realidad valores promedio de los coeficientes de transferencia electrónica dependientes del potencial aplicado. [16].

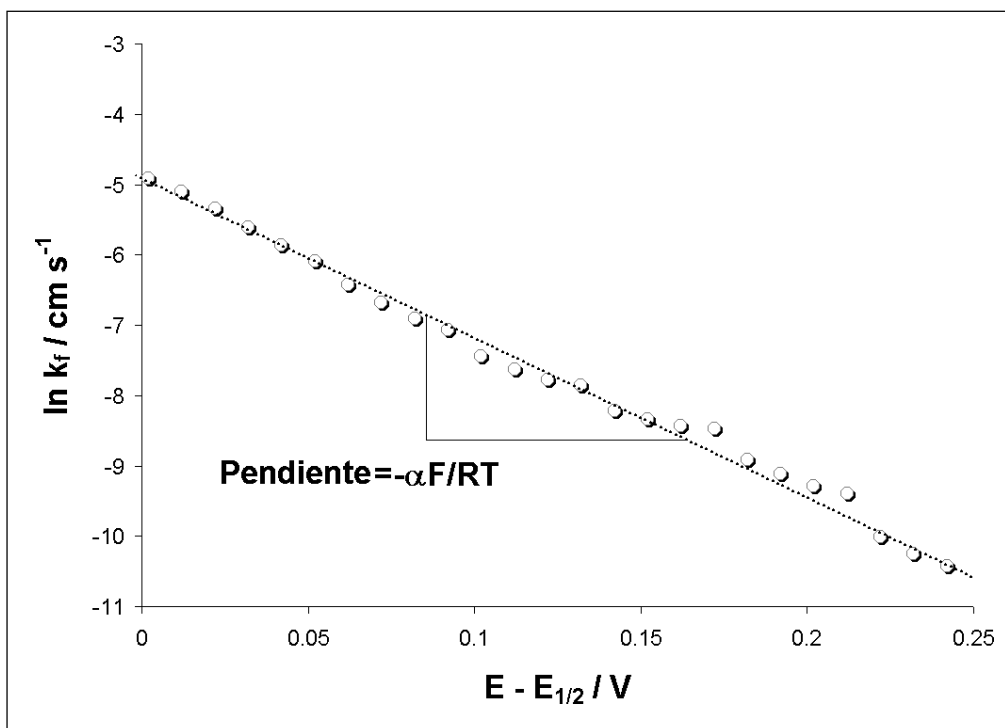


Figura A. 9. Gráfica $\ln k_f$ vs $E - E_{1/2}$ para 0.01 mol l^{-1} BQ en $\text{Et}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$. Los valores de k_f se obtuvieron a partir de las pendientes correspondientes para líneas similares a las presentadas en la Figura A.8. Pendiente = -22.73 V^{-1} ($r^2=0.9927$), correspondiente a un valor de $\alpha=0.584$

Tabla A.1. Datos obtenidos para el análisis cinético de los compuestos quinoides estudiados.

Compuesto	E^0 / V vs $Fc^+/Fc *$	$D \times 10^5 /$ $cm^2 s^{-1} **$	α	$\alpha ***$	$k_s **** /$ $cm s^{-1}$
BQ	-0.86 (-0.851)	2.8 (2.74)	0.584 ± 0.072	0.55 ± 0.04	0.15
NQ	-1.03 (-1.029)	2.04 (2.08)	0.586 ± 0.017	0.47 ± 0.03	0.12
AQ	-1.26 (-1.259)	0.64 (0.65)	0.425 ± 0.086	0.59 ± 0.02	0.11
26MeOBQ	-1.04 (-1.050)	2.00 (1.95)	0.500 ± 0.094	0.62 ± 0.02	0.08
25CIBQ	-0.53 (-0.535)	2.78 (2.83)	0.750 ± 0.072	0.56 ± 0.04	0.14
Q0	-0.97 (-0.990)	2.1 (2.11)	0.271 ± 0.051	0.55 ± 0.03	0.13
NH ₂ AQ	-1.37 (-1.366)	1.51 (1.51)	0.416 ± 0.036	0.53 ± 0.01	0.14
TCIBQ	-0.34 (-0.340)	1.72 (1.72)	0.293 ± 0.071	0.55 ± 0.04	0.15

* Los valores se obtuvieron a partir del ajuste experimental de las curvas $i(t) - E$ empleando la Ec. A.12. Los valores entre paréntesis indican datos obtenidos por análisis de regresión lineal empleando la función $E = E_{1/2} + 0.06 V / n \log [i_d(\tau) - i(\tau) / i(\tau)]$; ** Los valores de D se obtuvieron a partir del análisis empleando la función H (Ec. A.18). Los datos entre paréntesis indican parámetros obtenidos a partir del análisis de las funciones $it^{1/2}$ vs t , *** Datos tomados de la Referencia 19

Los valores de coeficientes de difusión (D) se calcularon empleando el análisis de la función H (A.18) y mediante el análisis del tipo $it^{1/2}$ vs t para valores de potencial en la región limitada por la difusión. Los valores obtenidos para las quinonas se reportan igualmente en la Tabla A. 1. Los datos obtenidos de α y D se emplearon para determinar los valores de la constante aparente de transferencia electrónica k_s y el valor de E^0 para los compuestos estudiados.

Para obtener los datos de los parámetros E^0 y k_s , se empleó un proceso de ajuste de las curvas voltamperométricas de corriente muestreada $i(\tau) - E$. Este procedimiento se realizó evaluando las respuestas correspondientes a la menor escala de tiempo en que se determinó la presencia de un estado pseudo-estacionario ($t=0.0005$ s) usando los valores correspondientes de los parámetros α y D (Tabla A.1) como datos para el ajuste de la respuesta para cada compuesto. El mejor ajuste se confirmó mediante la evaluación sistemática de los errores promedio entre las curvas simulada y experimental, hasta

=====

alcanzar un mínimo (normalmente cercano al 1%). Los valores de E^0 se obtuvieron por comparación de la curva simulada, evaluando el desplazamiento correspondiente de los valores de $E_{1/2}$ como función del valor de k_s . Los datos obtenidos se presentan en la Tabla A.1. Es importante resaltar el hecho de que los valores de E^0 obtenidos por el análisis cinético no son significativamente distintos de aquellos obtenidos mediante la aproximación propuesta empleando la Ec. A.18. Esto ocurre debido que los valores de k_s son suficientemente altos para permitir que el proceso se considere reversible en la escala de tiempo en que se emplea tal aproximación (0.25 s). Sin embargo, es importante considerar que este caso no será necesariamente aplicable en general y que sólo indica una posición aproximada para el valor de E^0 .

A-6. Desempeño de la metodología empleada

Los valores obtenidos para los parámetros k_s , E^0 , α y D están en concordancia con datos previamente informados en la literatura [3, 17, 21]. Sin embargo, aparecen diferencias significativas al comparar los datos de α , siendo algunos valores distintos del valor típico de 0.5 (Tabla A.1). A pesar de ello, estas diferencias pueden ser directamente relacionadas a las distintas metodologías empleadas para su obtención, dado que en este trabajo se determinan de forma “directa”, mientras que los otros datos son resultados de procesos de ajuste multiparamétrico.

El empleo de la estrategia aquí presentada requiere de una cantidad importante de análisis de datos para generar los resultados requeridos. Sin embargo, esto también ocurre para algunas técnicas empleadas en análisis cinéticos detallados, como la convolución [8-10], o la voltamperometría de corriente alterna [22]. Aún cuando la técnica presentada se comporta de una forma menos eficiente en la determinación de parámetros que la voltamperometría de corriente alterna para la determinación de los valores de α y k_s , no requiere del empleo de un generador de señales sinusoidales y puede ser aplicable a instrumentación potencioestática básica (siempre y cuando el ancho de banda experimental permita determinaciones precisas en la escala de tiempo deseada). El procedimiento para obtener estos datos es prácticamente el mismo que el empleado durante el análisis por

=====
convolución, pero las consideraciones experimentales proporcionadas para la metodología presentada permiten una mayor reproducibilidad de los datos experimentales, además de una disminución de la contribución de corriente capacitiva experimental. La importancia de obtener dichos datos asociados a las propiedades químicas de las especies participantes en el proceso de transferencia de carga resulta de gran valor, dado que así los valores de α obtenidos se vuelven indicativos de la magnitud de los efectos de reorganización molecular presentes durante el proceso [16]. En este sentido, los errores asociados al ajuste multiparámetro (Tabla A.1, columna 5) resultan menores que los obtenidos mediante el procedimiento experimental aquí descrito (Tabla A.1, columna 4). Aunque el parámetro α puede ser igualmente obtenido a partir de ajustes multiparamétricos [3, 13, 14], no es comprensible distinguir si el valor obtenido indica diferencias en las propiedades químicas de las especies participantes o es solamente el mejor dato del ajuste, por lo que comúnmente en la literatura no se presentan explicaciones para los valores de α obtenidos mediante dichas metodologías de ajuste de datos.

Los datos determinados mediante este estudio han sido útiles para evaluar la reactividad electroquímica del sistema quinona-semiquinona, caracterizando por ejemplo la energética del proceso de transferencia de carga en este tipo de compuestos mediante el análisis de los valores de E^0 (Capítulo 2) [23]. Los parámetros cinéticos k_s y α han sido de utilidad en la descripción de otros procesos químicos asociados a la reducción estudiada, lo que ha permitido asociar el alto valor de α presentado por la quinona 25CIBQ, con la posibilidad de reacciones químicas asociadas a su transformación electroquímica (Capítulo 2) [24]. En estos términos, la metodología empleada ha sido útil para obtener datos adecuados para discutir las propiedades químicas de las especies participantes en el primer proceso de reducción de estos compuestos.

Referencias del Anexo A

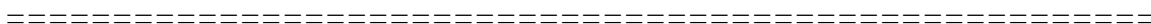
- ¹ Andrieux, C. P., Hapiot, P., Saveant, J. M. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 723
- ² Clegg, A. D., Rees, N. V., Klymenko, O. V., Coles, B. A., Compton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6185
- ³ Rüssel, C., Janicke, W., *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 180, 205
- ⁴ Nicholson, R. S., *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351
- ⁵ Maloy, J. T. “*Digital Simulation of Electrochemical Problems*” en Kissinger, P. T., Heineman, W., R. (editores), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2^{da}. Edición, Marcel Dekker, New York, Basel, **1996**
- ⁶ Brunmark A.; E. Cadenas; *Free Radicals Biol. Med.* **1989**, 7, 435
- ⁷ Ksenzhek, O.S.; Petrova, S. A.; Kolodyazhny M. V.; Oleinik, S. V.; *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1977**, 4, 335.
- ⁸ Andrieux, C. P.; Nadjo, L.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1970**, 26, 147
- ⁹ Imbeaux, J. C.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 44, 169
- ¹⁰ Nadjo, L.; Savéant, J. M.; Tessier, D., *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 52, 403
- ¹¹ Bard, A., Faulkner, L., *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2nd. Edition, John-Wiley and Sons, USA, **2000**
- ¹² Wolfram, S. *The Mathematica Book*, Wolfram Media/Cambridge University Press, Cambridge, **1999**. Versión 4.
- ¹³ Mirkin, M. V., Bard, A. J., *Anal. Chem.* 1992, 64, 2293
- ¹⁴ Rees, N. V., Klymenko, O. V., Coles, B. A., Compton, R. G., *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 534, 151

- ¹⁵ Macdonald, D., *Transient techniques in electrochemistry*. Plenum Press. New York. **1977**
- ¹⁶ Weaver, M. J., Anson, F. C., *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1861
- ¹⁷ Rosanske, T. W., Evans, D. H., *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 72, 277
- ¹⁸ Amatore, C.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 353
- ¹⁹ Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966; 979
- ²⁰ (a) Hush, N. S., *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 557; (b) Hale, J. M. en Hush N. S. (Ed.), *Reactions of Molecules at Electrodes*, Wiley-Interscience, London, **1971**, 229
- ²¹ Rees, N. V.; Clegg, A. D.; Klymenko, O. V.; Coles, B. A., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 13047
- ²² Kojima, H.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*; **1975**, 97, 6317
- ²³ Frontana, C.; Vázquez-Mayagoitia, A.; Vargas, R.; González, I.; Garza, J.; *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 9411
- ²⁴ Frontana, C.; González, I.; **2006**, en preparación

=====



**ANEXO B. ESPECTROELECTROQUÍMICA
EMPLEANDO LA TÉCNICA DE RESONANCIA
DEL ESPÍN ELECTRÓNICO (ESR) [1]**



B-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 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

=====

B-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

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

donde e es la carga electrónica, \hbar es la constante de Planck, 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

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

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

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

=====

donde el signo negativo indica que los vectores μ_e y \mathbf{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 reorganizando la Ec. B.3 como

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

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 alineará de forma paralela o antiparalela al campo aplicado H . La energía de esta interacción es

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

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 B.1, la diferencia de energías entre ambos niveles depende linealmente de la fuerza del campo aplicado

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

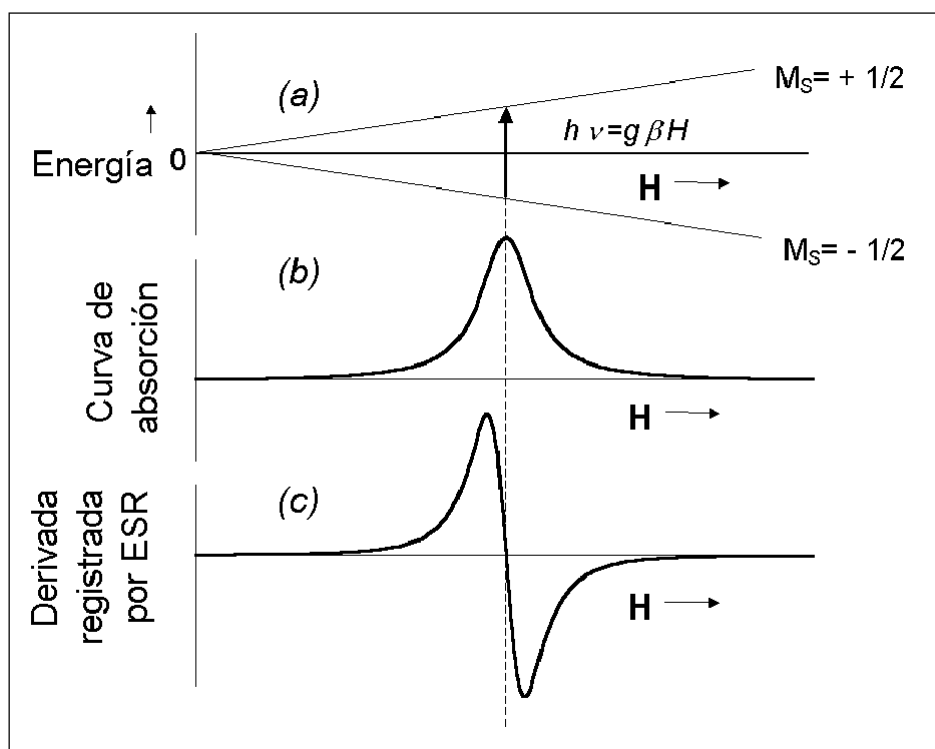


Figura B.1. (a) Diagrama de niveles energéticos de un electrón desapareado en un campo magnético. (b) Curva de absorción a frecuencia constante durante el barrido de campos. (c) Señal de derivada adquirida por el espectrómetro de ESR.

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

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

=====

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

$$h\nu_0 = g\mu_B |H_0| \quad (\text{B.8})$$

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*.

B-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 $\text{H}\bullet$ (Configuración $1s$). Los protones presentan un momento nuclear de espín $I = 1/2$ (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 B.8 se logra cuando $\mathbf{H}_{\text{Total}} = \mathbf{H}_0$ o

$$\frac{h\nu_0}{g\mu_B} = |\mathbf{H}_0| = |\mathbf{H}_{\text{externo}}| \pm |\mathbf{H}_{\text{local}}| \quad (\text{B.9})$$

Estos argumentos se representan en la Figura B.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 $\mathbf{H}_{\text{Local}}$ 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.

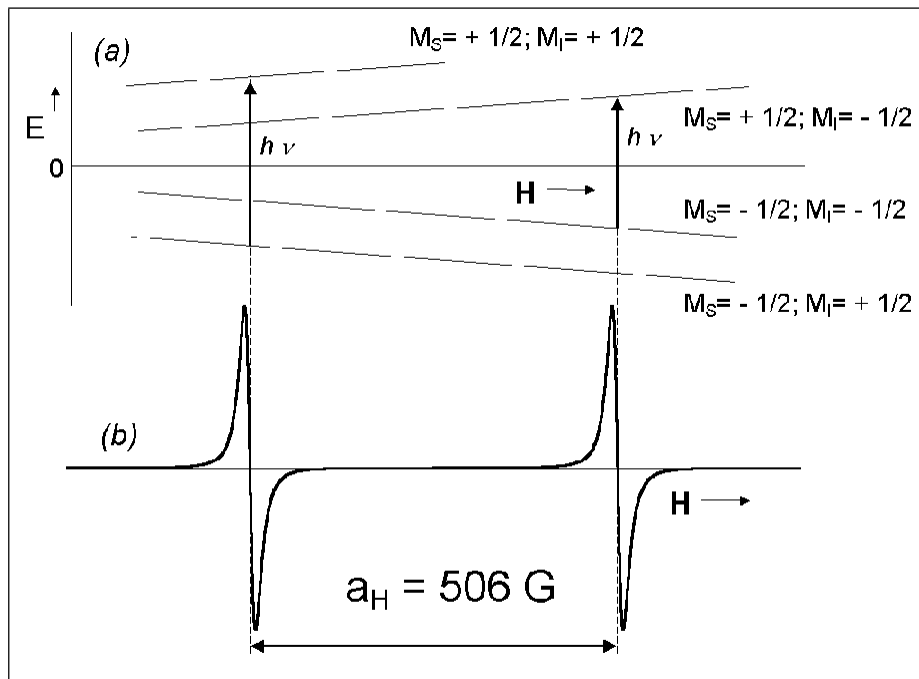


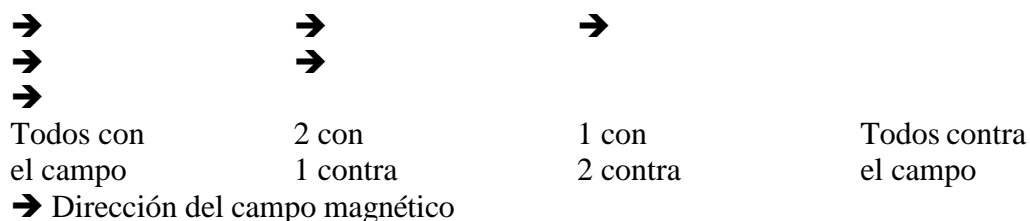
Figura B.2. (a) Diagrama de niveles energéticos del átomo de hidrógeno en un campo magnético. (b) Espectro de ESR del átomo de hidrógeno.

Anexo B. Bases de Espectroelectroquímica-ESR

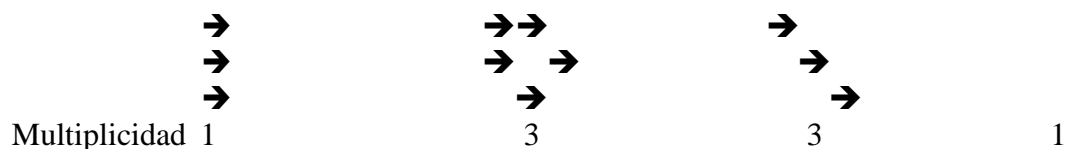
=====

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 $\text{H}_3\text{C}\cdot$ 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:



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



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

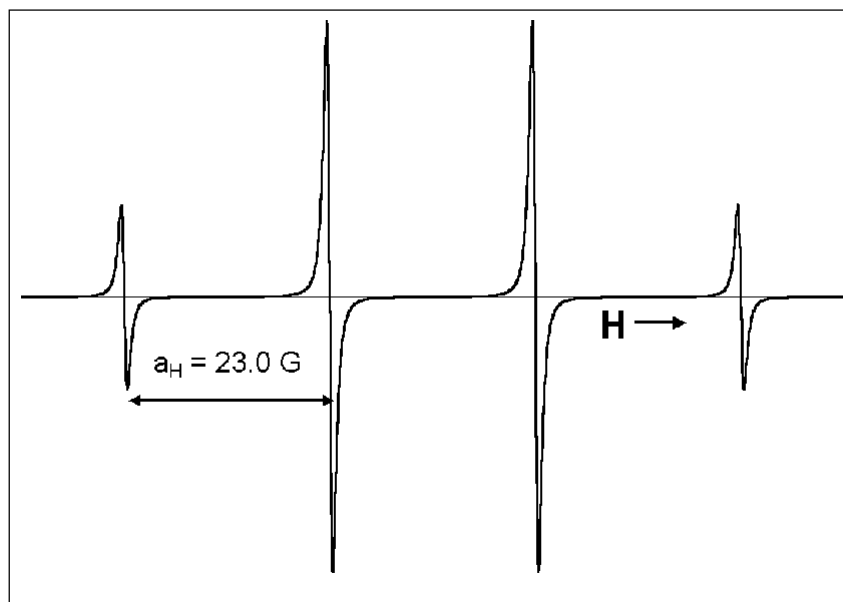


Figura B.3 Espectro de ESR del radical metilo

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 B.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.

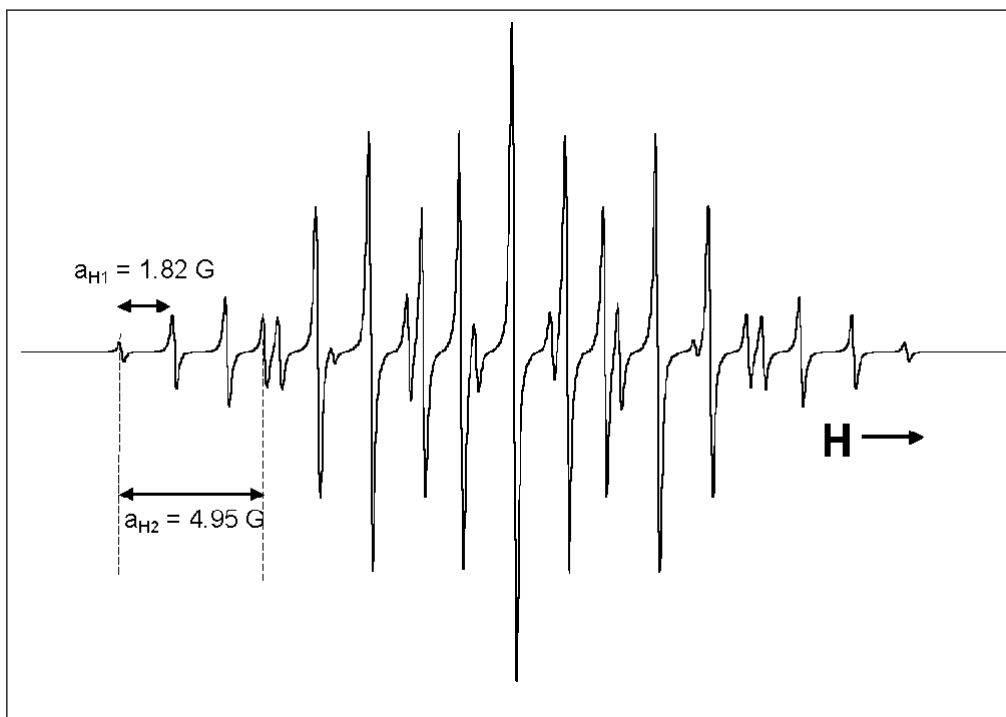


Figura B.4. Espectro del radical anión naftaleno y reconstrucción del espectro.

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 \mathbf{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 B.5)

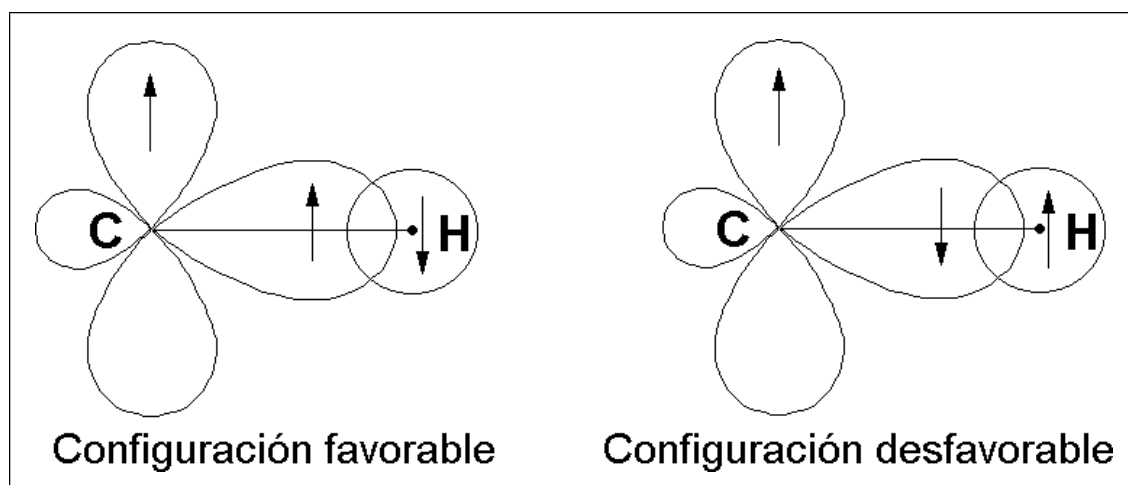


Figura B.5 Mecanismo de interacción hiperfina mediante la polarización de espín del fragmento CH del radical metilo.

El mecanismo de polarización de espín se presentó primero por McConnell y Chesnut [2], que propusieron la siguiente ecuación para explicar el acoplamiento hiperfino con hidrógeno para hidrocarburos aromáticos

$$a_H = -Q\rho_C^\pi \quad (B.10)$$

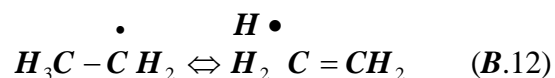
El signo negativo indica que la densidad de espín en el protón está orientada de forma opuesta al espín desapareado en el orbital p del átomo de carbono (sin embargo, no es posible distinguir experimentalmente valores de constantes de acoplamiento positivo o negativo, por lo que en muchas ocasiones se 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 B.10 se puede describir como

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

Los términos Q y K tienen valores empíricos de -27 – -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 B.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. B.10), se ha propuesto el empleo de la siguiente expresión para describir el acoplamiento con los protones β .

$$a_H = (B_0 + B_2 \cos^2 \theta) \rho^{\pi}_c \quad (B.13)$$

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. B.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 β en sustituyentes voluminosos. Para un grupo en rotación libre, como el metilo, el promedio temporal del valor de $\cos^2\theta$ es 0.5.

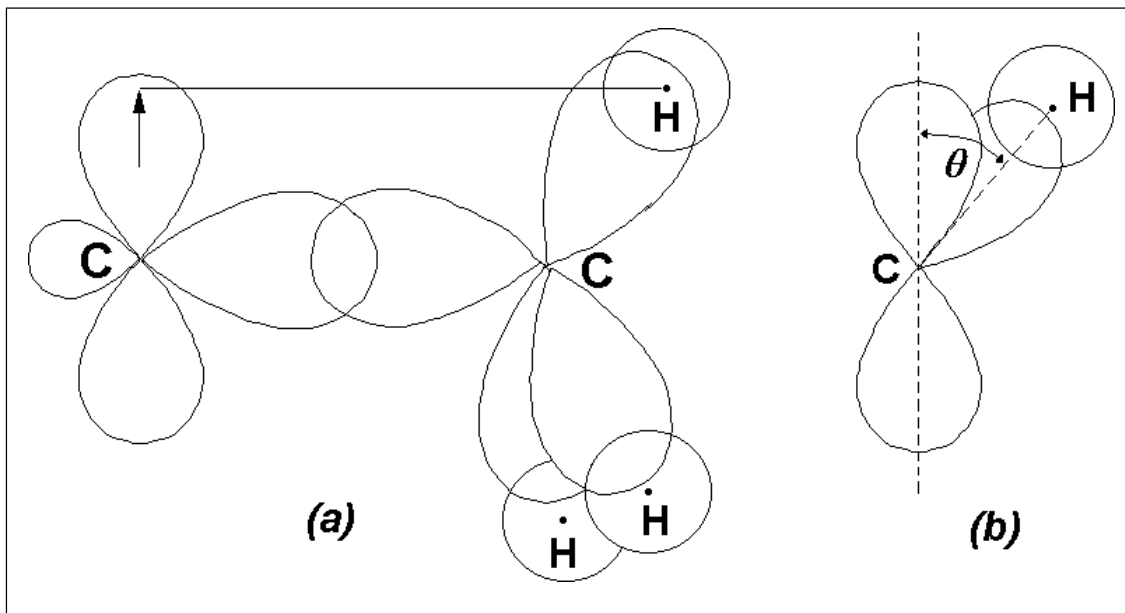


Figura B.6. Mecanismo de interacción hiperfina por hiperconjugación.

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.

B-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 imán. 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 B.7). En la práctica,

se mantiene fija la frecuencia del klystron y se varía el campo magnético para lograr la condición de resonancia.

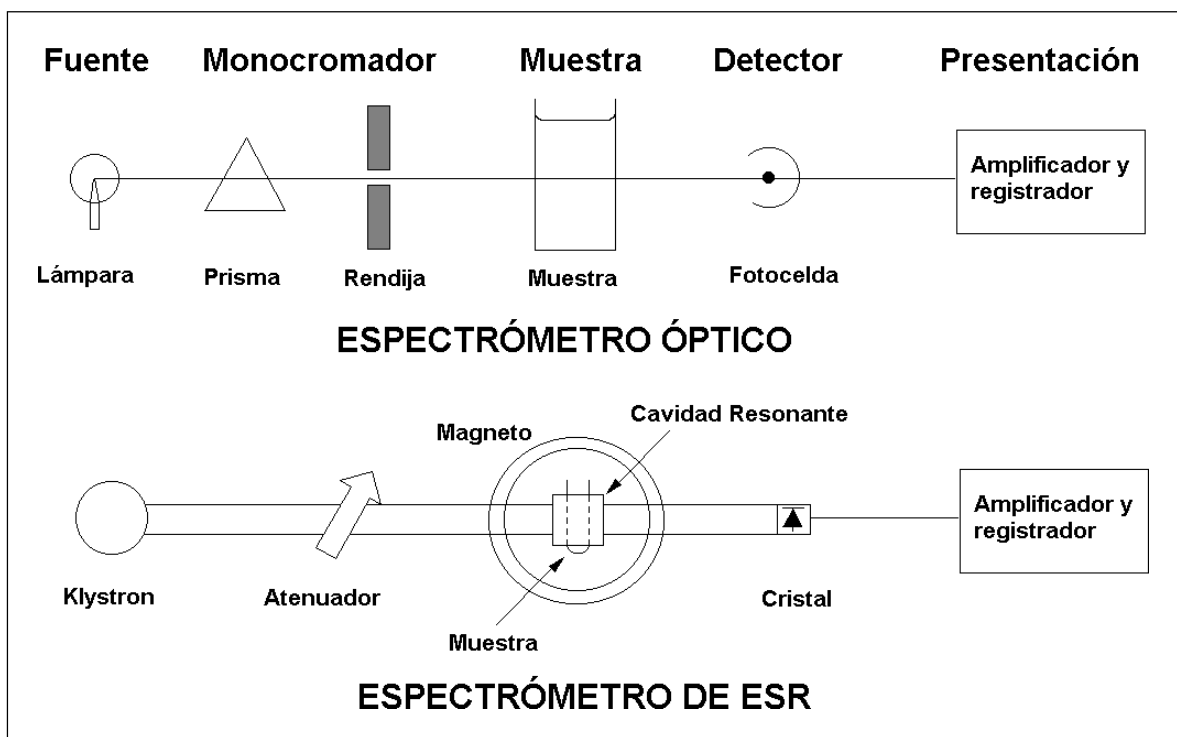


Figura B.7. Comparación de un espectrómetro óptico y un espectrómetro simple de ESR

En la Figura B.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.

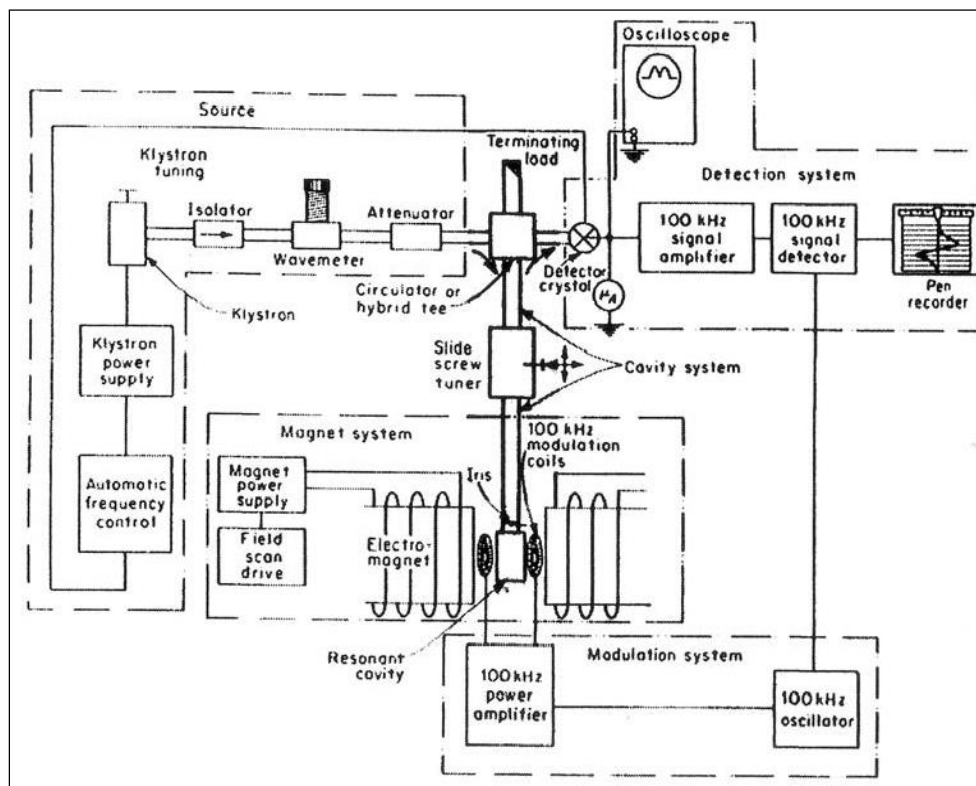


Figura B. 8 Diagrama de bloques de un espectrómetro de ESR

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 klystrones 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

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

Energía perdida por ciclo

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 TE₁₀₂ y sobre el eje cilíndrico de la cavidad TE₀₁₁, 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 B-9).

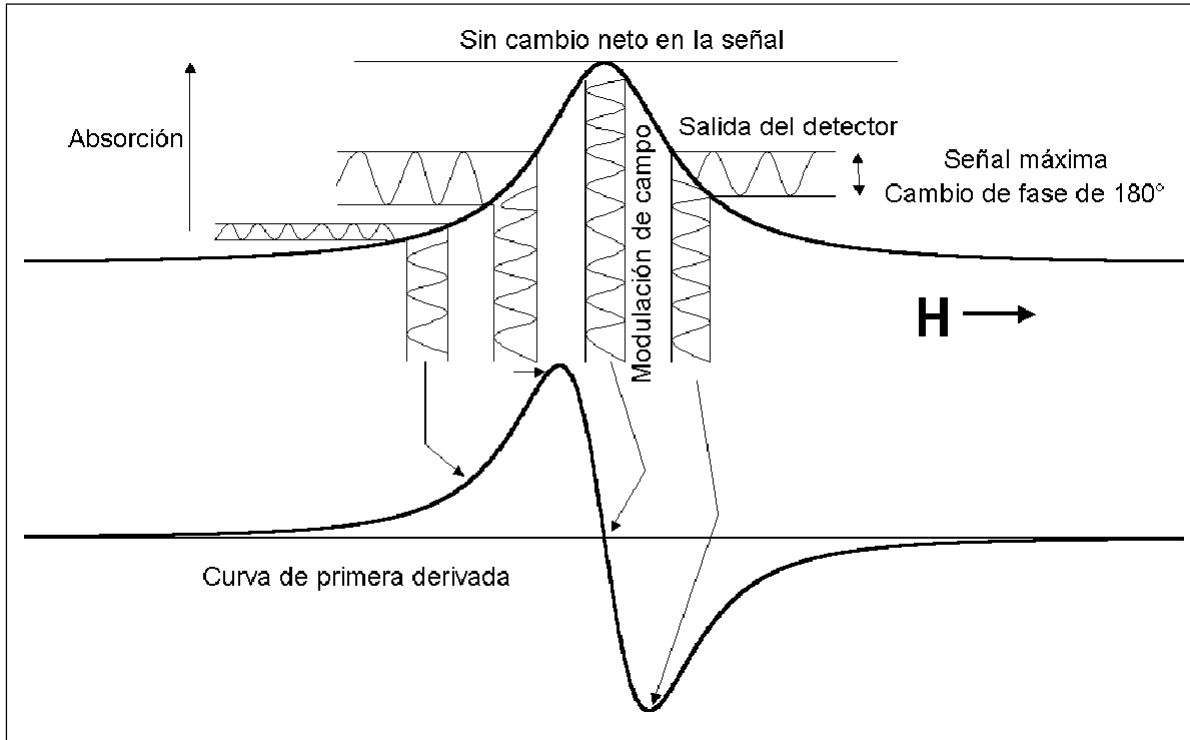


Figura B.9. Resultado de la modulación de campo y la detección sensible a la fase en los espectrómetros de ESR.

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 varía 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 B.9.

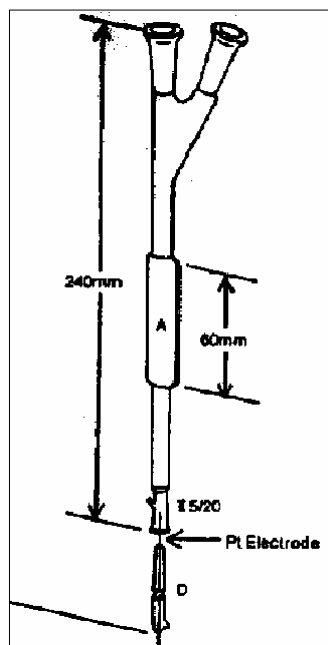
Uno de los problemas asociados a esta técnica es que, cuando la amplitud del campo de modulación se hace grande, la forma de la línea detectada se distorsiona y pierde resolución, así como la amplitud de la señal para casos extremos.

=====

B-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 O₂ (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 nitrobenzeno en soluciones de acetonitrilo [3]. 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 B.10), pueden colocarse en la cavidad TE₁₀₂, pero presentan un alto valor de resistencia debido al tamaño tan delgado de la sección plana cercana para el electrodo de trabajo.



B.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 B.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.

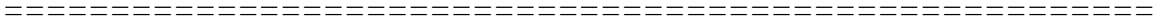
Los experimentos acoplados electroquímicos-ESR han sido de particular importancia durante la determinación de mecanismos de reacción, evaluación de la cinética de transferencia de carga en solución e incluso en la identificación estructural de la naturaleza de las especies electrogeneradas. Por ejemplo, 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 [4]. Igualmente, este tipo de técnicas se han empleado para estudiar los procesos de eliminación-reducción concertadas de nitrobenenos halogenados [5, 6].

Referencias del Anexo B

- ¹ 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
- ² McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 756; McConnell, H. M.; Chesnut, D. B., *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 107
- ³ Maki, A. H.; Geske, D. H. *J. Chem. Phys.* **1960**, 30, 1356
- ⁴ Hoffman, A. K.; Hodgson, W. G.; Maricle, D. L.; Jura, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 631
- ⁵ Kitagawa, T.; Layoff, T. P.; Adams, R. N. *Anal. Chem.* **1963**, 35, 822
- ⁶ Fujinaga, T.; Deguchi, Y.; Umemoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 822

=====





PARTE EXPERIMENTAL

1. Estudios electroquímicos

Se emplearon las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría (empleada a su vez para construir curvas voltamperométricas de corriente muestreada) utilizando un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30. Se corrigió el efecto de caída óhmica empleando valores de R_u (82 Ohms) determinados por la técnica de retroalimentación positiva en el modo de “Alta velocidad” de registro del potenciostato. Se usó una celda convencional de tres electrodos para llevar a cabo estos experimentos, empleando como electrodo de trabajo un microelectrodo de platino (Bioanalytical Systems BAS, Superficie: 0.025 cm^2), pulido con alúmina de diámetro de partícula de $0.05 \mu\text{m}$ (Bühler), sonicado en agua destilada por 10 minutos y enjuagado con acetona previo a su uso. El proceso de pulido se realizó después del estudio electroquímico de cada compuesto. Entre cada experimento cronoamperométrico y voltamperométrico para el estudio electroquímico de cada compuesto, el electrodo se enjuagó con acetona. Estos procedimientos permitieron una buena reproducibilidad de los resultados experimentales. Se empleó como contraelectrodo una malla de platino (Superficie: 0.6 cm^2). Los valores de potencial se obtuvieron respecto a la referencia (BAS) de $\text{Ag}/0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ AgNO}_3 + 0.1\text{M}$ de perclorato de tetrabutilamonio ($n\text{-But}_4\text{NClO}_4$) en acetonitrilo, separado del medio mediante una membrana de Vycor. Los valores de potencial se reportan respecto al par Ferricinio/Ferroceno (Fc^+/Fc), de acuerdo a la recomendación de la IUPAC¹ El valor del potencial del par Fc^+/Fc se determinó para cada compuesto para evitar cambios en los potenciales de registro causados por el envejecimiento de la membrana separadora.

Para estos estudios se utilizó como disolvente acetonitrilo anhidro (CH_3CN , Aldrich 98%), destilado previamente a su uso en presencia de P_2O_5 y recibido sobre malla molecular activada de 3 \AA de diámetro de poro (Merck). Este método fue útil para obtener acetonitrilo seco, caracterizado por la ausencia de bandas de absorción de OH en el espectro correspondiente de IR. Se empleó tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Fluka Chemika, grado electroquímico, Et_4NBF_4) como electrolito soporte. La sal se secó durante

¹ Gritzner G.; Küta, J. *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *4*, 462

=====

la noche previamente a su uso, a 90°C; preparándose soluciones electrolíticas 0.1 mol l⁻¹ con ella.

Los experimentos electroquímicos se realizaron de la siguiente manera: Se prepararon soluciones de la quinonas estudiadas en el intervalo de 1 a 10 mmol l⁻¹ disueltas en las soluciones 0.1 mol l⁻¹ Et₄NBF₄ / CH₃CN. Con estas soluciones se realizaron los experimentos de voltamperometría cíclica en el intervalo de velocidades de 0.01 a 100 V s⁻¹ y de cronoamperometría en la escala de tiempo de 0.0005 a 1 s. Estos últimos datos se utilizaron para construir curvas voltamperométricas i(t)-E de corriente muestreada, empleando la metodología descrita por Bard². Se emplearon programas periódicos de inversión de pulso de potencial en lugar de los programas de pulso simple de acuerdo a la estrategia sugerida por Saveant y Amatore³.

Para preparar los medios básicos utilizados en el Capítulo 2 se usó hidróxido de tetrabutilamonio (n-But₄NOH, Aldrich solución 1 mol l⁻¹ en agua). Se preparó una solución stock de concentración 91 mmol l⁻¹ disolviendo 100 µl de la solución inicial en 1 ml de acetonitrilo seco para cada estudio separado en los medios adecuados. Debido a que las adiciones requeridas para lograr la equivalencia del compuesto básico respecto a la quinona son del orden de 150 µl, no fue necesario realizar correcciones por dilución.

2. Experimentos electroquímicos con Resonancia Paramagnética Electrónica (ESR)

Se obtuvieron los espectros de ESR correspondientes a las semiquinonas electrogeneradas durante la reducción electroquímica de las quinonas estudiadas, empleando un sistema acoplado experimental electroquímico – espectroscópico. Para ello,

² Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods. Principles and applications*. 2nd edition. John Wiley and Sons, United States of America. **2001**, 508.

³ Amatore, C.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 353

Parte Experimental

=====

se empleó un espectrómetro ELEXSYS 500 (Bruker), operando a 9.85 GHz (Banda X) y colocando la celda en una cavidad resonante rectangular TE₁₀₂. Se empleó una celda electroquímica comercial de cuarzo de alta pureza (Wilmad) en la cual se introdujeron los electrodos a emplear. El electrodo de trabajo consistió en una malla de platino colocada en la parte plana de la celda, situada en una posición cercana al centro de la cavidad resonante. Se empleó un alambre de platino como contraelectrodo (2.5 cm²) y la referencia Ag/0.01 mol l⁻¹ AgNO₃ + 0.1 mol L⁻¹ n-But₄NClO₄ en acetonitrilo (BAS) empleada igualmente para los estudios electroquímicos. El control de potencial de la celda se realizó empleando un Analizador Voltamperométrico BAS modelo 100 B/W controlado por una interfase computacional.

Es importante resaltar que, bajo las condiciones experimentales operantes, la celda de capa delgada de ESR puede presentar problemas en el control de potencial para las regiones deseadas⁴. Para minimizar este problema, se emplearon velocidades de barrido bajas, siguiendo la detección de especies en continuo con el espectrómetro de ESR. La técnica provó ser útil para caracterizar las estructuras hiperfinas de los radicales orgánicos electrogenerados, lo que se demostró para la 1,4-benzoquinona, cuya estructura corresponde con exactitud a la informada en la literatura⁵. Se realizaron también experimentos de retroalimentación positiva para compensar electrónicamente la caída óhmica en este dispositivo experimental, determinándose valores para R_u cercanos a 350 Ohms, los cuales son mayores al dato determinado para los experimentos de microelectrólisis. Esto se debe a la diferencia en disposición de la celda para el sistema electroquímico.

Se prepararon soluciones 1 x 10⁻³ mol l⁻¹ de las quinonas estudiadas en la solución 0.1 mol l⁻¹ Et₄NBF₄/CH₃CN. Estas soluciones preparadas se desoxigenaron durante 30 minutos con nitrógeno de alta pureza (Grado 5, Praxair) colocándose directamente en la

⁴. Bard, A. J.; Goldberg, I. B.; Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2550

⁵. Yonezawa, T.; Kawamura, T.; Ushio, M.; Nakao, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 1022

=====

celda electroquímica. Los espectros de ESR se obtuvieron a la mínima amplitud de modulación posible (entre 0.05 y 0.01 G) sin que se presenten factores de ruido importantes, pero que permitan una satisfactoria resolución de la estructura hiperfina presente.

3. Simulaciones de los espectros de ESR

Para realizar la simulación de los espectros obtenidos, se empleó el software de distribución gratuita PEST WinSim Versión 0.96 (National Institute of Environmental Health Sciences), a partir de los datos de las constantes de acoplamiento hiperfino spin- núcleo (a) determinadas experimentalmente. Este programa también permitió la evaluación de los valores de a en los casos en que resultó difícil evaluarlo directamente.

4. Estrategias de cálculo de estructura molecular

Se realizaron cálculos de estructura molecular empleando los métodos semiempíricos PM3⁶ y ZINDO/1^{7, 8} implementados en el programa HyperChem (HyperCube Inc.) Versión 7.51. Se realizaron las optimizaciones de geometría de las especies neutras y radical anión de las especies estudiadas empleando el método de Hartree-Fock restringido para las especies neutras (RHF) y no restringido para las especies semiquinona (UHF) en el nivel de teoría estudiado, y estas estructuras se emplearon para realizar cálculos de un solo punto para obtener las energías de las especies correspondientes. Se presentan también resultados de cálculos de estructura molecular empleando el modelo de Khon-Sham, empleando el funcional híbrido B3LYP⁹, empleando un conjunto de funciones de base 6-31++G**¹⁰. Los cálculos se realizaron empleando el

⁶ Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209, 221. **1990**, 11, 543; **1991**, 12, 3

⁷ Head, J. D., Zerner, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 264

⁸ Head, J. D., Zerner, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 131, 359

⁹ Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372

¹⁰ Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257

=====

código NWChem v4.5¹¹. Se realizaron análisis vibracionales de las estructuras obtenidas para verificar que se trataran de conformeros energéticos de menor energía, caracterizados por la ausencia de frecuencias de vibración negativas. Aunque esta estrategia no garantiza que la estructura obtenida corresponda al conformero más estable, sí permite realizar un análisis sobre un mínimo en la curva de potencial correspondiente.

5. Sustancias empleadas

Capítulos 1 y 2

Para los capítulos 1 y 2 se estudiaron y caracterizaron las respuestas electroquímicas de los siguientes compuestos quinoides, clasificados en 1,4-benzoquinonas, 1,4-naftoquinonas y 9,10-antraquinonas (Figura A):

1,4-Benzoquinonas: 1,4-benzoquinona [BQ], 2-metil-1,4-benzoquinona [MeBQ], 2-tertbutil-1,4-benzoquinona [TButBQ], 2-fenil-1,4-benzoquinona [PhBQ], 2-cloro-1,4-benzoquinona [ClBQ], 2, 5-dimetil-1,4-benzoquinona [25MeBQ], 2, 6-dimetil-1,4-benzoquinona [26MeBQ], 2, 5-dicloro-1,4-benzoquinona [25ClBQ], 2, 6-dicloro-1,4-benzoquinona [26ClBQ], 2, 5-ditertbutil-1,4-benzoquinona [25TButBQ], 2, 6-ditertbutil-1,4-benzoquinona [26TButBQ], 2,6-dimetoxi-1,4-benzoquinona [26MeOBQ], 5-metil-2, 3-dimetoxi-1,4-benzoquinona [Q0], tetrametil-1,4-benzoquinona [TMeBQ], tetrafluoro-1,4-benzoquinona [TFBQ], tetracloro-1,4-benzoquinona [TCIBQ].

1,4-Naftoquinonas: 1,4-naftoquinona [NQ], 2-metil-1,4-naftoquinona [MeNQ], 2-metoxi-1,4-naftoquinona [MeONQ], 2-bromo-1,4-naftoquinona [BrNQ].

¹¹ Bernholdt, D. E.; Apra, E.; Fruchtl, H. A.; Guest, M. F.; Harrison, R. J.; Kendall, R. A.; Dutteh, R. A.; Long, X.; Nicholas, J. B.; Nichols, J. A.; Taylor, H. L.; Wong, A. T.; Fann, G. I.; Littlefield, R. J.; Nieplocha, J. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1995**, 29, 475.

9,10-Antraquinonas: 9, 10-antraquinona [AQ], 2-metil-9,10-antraquinona [MeAQ], 2-etil-9,10-antraquinona [EtAQ], 2-tertbutil-9,10-antraquinona [TButAQ], 2-cloro-9,10-antraquinona [2ClAQ], 2-hidroximetil-9,10-antraquinona [CH₂OHAQ].

Las 1,4-benzoquinonas y la 1, 4-naftoquinona (NQ) se resublimaron previo a su empleo, mientras que el resto de los reactivos se usaron sin mayor purificación. Las sustancias estudiadas fueron de grado de pureza Reactivo Analítico, obtenidas de Aldrich ®, excepto 25MeBQ que se obtuvo de Fluka Chemika ®.

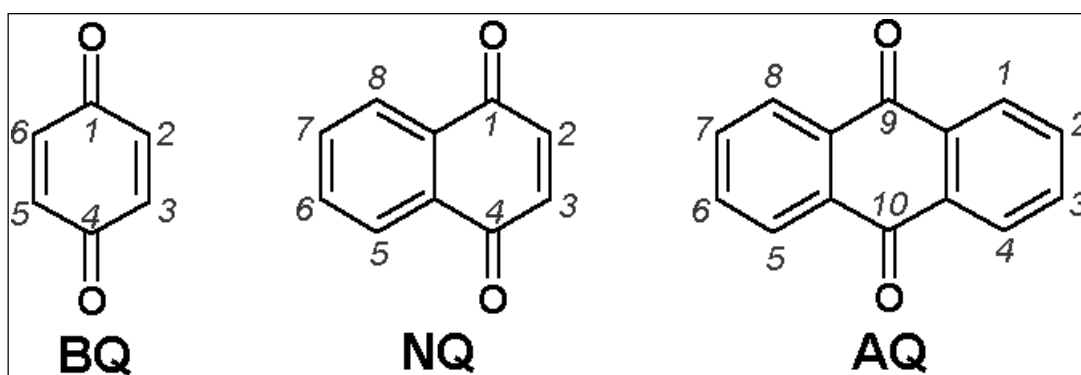


Figura A. Estructuras principales de los compuestos quinoideos estudiados en el Capítulo 1.

Capítulo 3

Para el capítulo 3 se estudiaron las propiedades electroquímicas de los siguientes compuestos: 1,4-naftoquinona (NQ, Figura B) (Aldrich 98%, grado R. A.), 2-hidroxi-1,4-naftoquinona 2HNQ (Aldrich 98% grado R. A.), 5-hidroxi-1,4-naftoquinona 5HNQ (Aldrich 98% grado R. A.) y 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinona DHNQ (Aldrich 90%, Grado Técnico), se emplearon. Los compuestos 2HNQ, 5HNQ y DHNQ se emplearon sin mayor purificación.

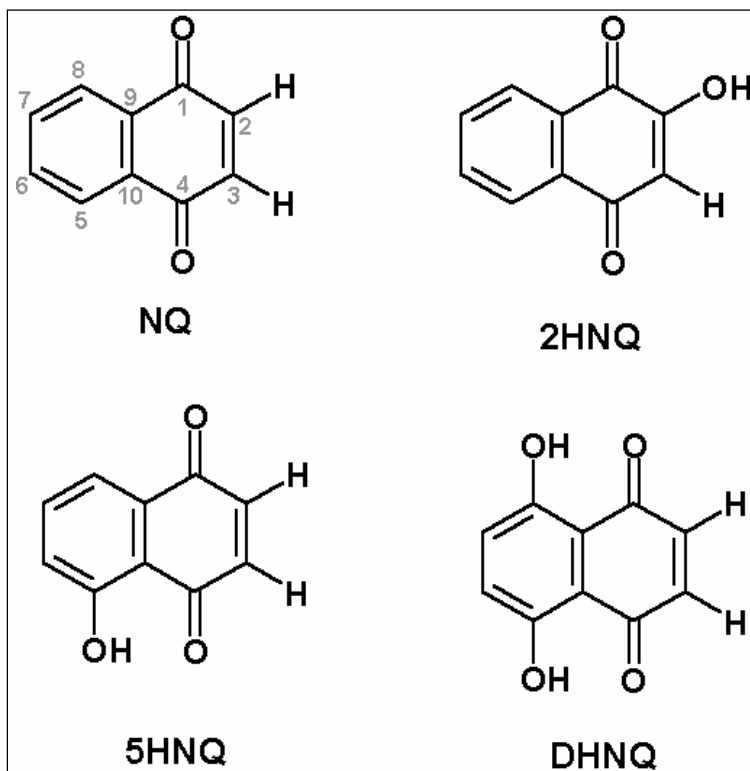


Figura B. Estructuras principales de los compuestos quinoides estudiados en el Capítulo 2.

Capítulo 4

Para el Capítulo 4 se estudiaron las propiedades de las siguientes α -hidroxiquinonas naturales: Perezona (1), Horminona (2) and 7α -O-metil-Conacytona (3) (Figura C). Las quinonas naturales 2 y 3 fueron gentilmente proporcionadas por el Dr. Bernardo A. Frontana-Urbe del Instituto de Química, UNAM. La Horminona fue proporcionada por el Dr. Juan Manuel Aceves de la Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán, UNAM. Se emplearon los compuestos recristalizados

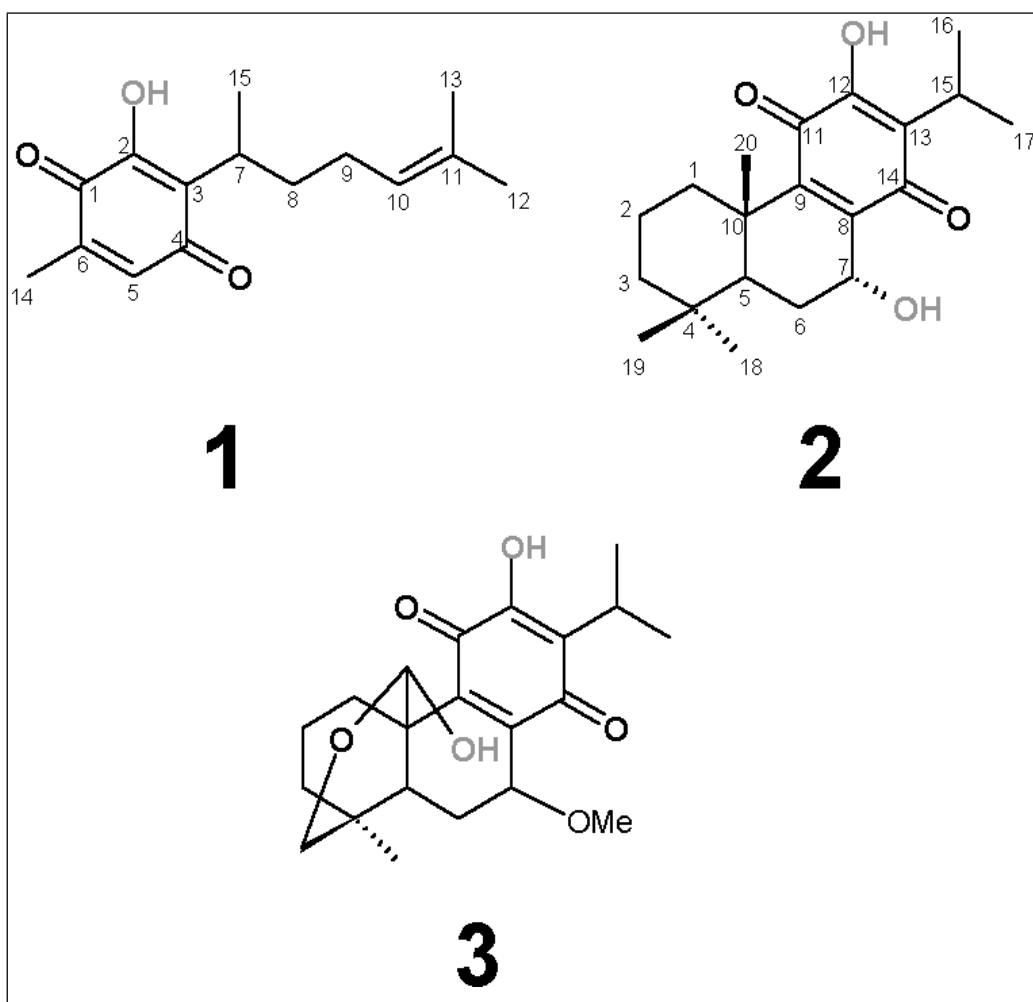
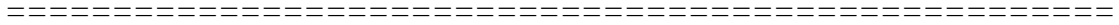


Figura C. Estructuras principales de los compuestos quinoides estudiados en el Capítulo 4.

Parte Experimental

=====



REFERENCIAS

Referencias del Capítulo 1

1. Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger. Principios de Bioquímica*, Tercera edición. Editorial Omega. **2001**
2. Bolton J.L.; Trush M.A.; Penning T. M.; Dryhurst G.; Monks, T. J., *Chem. Res. Toxicol.* **2000**, 13, 135
3. Brunmark A.; E. Cadenas; *Free Rad. Biol. Med.* **1989**, 7, 435
4. Ksenzhek, O.S.; Petrova, S. A.; Kolodyazhny M. V.; Oleinik, S. V.;
Bioelectrochem. Bioenerg., **1977**, 4, 335
5. Van der Zee, F. P.; Bouwman, R. H. M.; Strik, D. P. B. T. B.; Lettinga, G.;
Field, J. A., *Biotech. Bioeng.* **2001**, 75, 691
6. Peover, M. E. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540
7. Capon, A.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 46, 215
8. Chambers, J. Q. “Electrochemistry of quinones” en *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, S. Patai (Editor), John Wiley & Sons, New York, **1974**. Parte 2, Capítulo 14.
9. Rosanske, T. W.; Evans, D. H., *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 72, 277
10. Clegg, A. D., Rees, N. V., Klymenko, O. V., Coles, B. A., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 13047
11. Sasaki, K.; Kashimura, T.; Ohura, M.; Ohsaki, Y.; Ohta, N. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 2437
12. Hammett, L. P., *Chem. Rev.*, **1935**, 17, 125
13. L. P. Hammett, “*Physical Organic Chemistry*” p. 184, McGraw-Hill Book Co. New York, **1940**

Referencias

14. R. W. Taft Jr. "Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity", en *Steric Effects in Organic Chemistry*, M. S. Newman (Editor), John Wiley & Sons Inc., New York, **1956**.
15. Hansch, C.; Leo, A., Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165
16. Roberts, J. D.; Moreland, W. T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2167
17. Morrison, R. T.; Boyd, R. N. "*Química Orgánica*". Addison-Wesley Iberoamericana, Quinta edición. Estados Unidos. **1996**.
18. Zuman, P. "*Substituent Effects in Organic Polarography*" Plenum Press. New York. **1967**.
19. Aguilar-Martínez, M.; Bautista-Martínez, J. A.; Macías Ruvalcaba, N. A.; González, I.; Tovar, E.; Marín del Alizal, T.; Collera, O.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6384
20. Bautista-Martínez, J. A., González, I.; Aguilar-Martínez, M. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 573, 289
21. Uno, B.; Kano, K.; Konse, T.; Kubota, T.; Matsuzaki, S.; Kuboyama, A. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 5155
22. a) Reynolds, C. A.; King, P. M.; Richards, W. G. *Nature (London)* **1988**, 334, 80. b) Reynolds, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7545
23. Namazian, M.; Norouzi, P.; Ranjbar, R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, 625, 235
24. Namazian, M.; Norouzi, P. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 573, 49
25. Wass, J. R. T. J.; Ahlberg, E.; Panas, I.; Schiffrin, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2005
26. Gómez, M.; González, F. J.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E527
27. Chipman, D. M.; Prebenda, M. F., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5557

Referencias

28. Levine, I. N. “*Química Cuántica*”, Prentice Hall. España, 2001.
29. Fomine, S.; Fomina, L. Guadarrama, P. *J. Mol. Struc. TEOCHEM.* **1999**, 488, 207
30. Osorio, G.; Frontana, C.; Guadarrama, P.; Frontana-Uribe, B. A.; *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 17, 439
31. Bard, A. J. ; Faulkner, L. R., “*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*”, Wiley Interscience, USA, 2nd Edition. **2001**
32. Amatore, C.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 353
33. M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4541
34. Parker, V. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 1, 98
35. Stewart, J. J. P., *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209 y 221; **1990**, 11, 543; **1991**, 12, 320
36. Levine, I. *Química Cuántica*, Prentice-Hall, 5^a edición, España, **2001**. pp. 490.
37. Gómez, M.; González, F. J.; González, I.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E527
38. Heinis, T.; Chowdhury, S.; Scott, S. L.; Kebarle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 400
39. Frontana, C.; Vázquez-Mayagoitia, A.; Vargas, R.; González, I.; Garza, J., *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 9411
40. Heinis, T.; Chowdhury, S.; Scott, S. L.; Kebarle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 400
41. Hicks, L. D.; Fry, A. J.; Kurzweil, V. C., *Electrochim. Acta*, **2004**, 50, 1039

=====

Referencias del Capítulo 2

1. Watanabe, N.; Forman, H. J. *Arch. Biochem. Biophys.* **2003**, 411, 145
2. Inbaraj, J. J.; Gandhidasan, R.; Murugesan, R., *Free Rad. Biol. Med.* **1999**, 26, 1072
3. Kalyanaraman, B.; Morehouse, K. M.; Mason, R. P. *Arch. Biochem. Biophys.* **1991**, 286, 164
4. Schreiber, J., Mottley, C. Sinha, B. K. Kalyanaraman, B.; Mason, R. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 348
5. Butler, J. A. V., *Trans. Faraday, Soc.*, **1924**, 19, 729 y 724
6. Erdey-Grúz, T.; Volmer, M., *Z. Physik. Chem.* **1930**, 150A, 203
7. Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 4966
8. Marcus, R. A., *Electrochim. Acta*, **1968**, 13, 955
9. Hush, N. S., *J. Chem. Phys.*, **1956**, 28, 962
10. Hush, N. S., *Electrochim. Acta*, **1968**, 13, 1005
11. R. R. Dogonadze en “*Reactions of Molecules at Electrodes*” N. S. Hush (editor), Cap. 3, Wiley-Interscience, New York, **1971**
12. Torres, L. M.; Gil, A. F.; Galicia, L.; González, I. *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 808
13. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. “*Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*”, Wiley Interscience, EUA, 2^{da} edición. **2001**
14. Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679
15. Marcus, R. A., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155
16. Weaver, M. J., “Redox Reactions at Metal-Solution Interfaces” en “*Comprehensive Chemical Kinetics*.” R. G. Compton (editor). Vol. 27, Cap. 1. New York, **1987**.
17. Rüssel, Ch.; Jaenicke, W. *Z. Phys. Chem. N. F.* **1984**, 139, 97

Referencias

18. Rüssel, Ch.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 180, 205
19. Rüssel, Ch.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 199, 139
20. Rüssel, Ch.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 200, 249
21. Howell, J. O.; Wightman, R. M. *Anal. Chem.* **1984**, 56, 524
22. Bond, A. M.; Henderson, T. L. E.; Mann, D. R.; Thormann, W.; Zoski, C. G. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1878
23. Rees, N. V.; Clegg, A. D.; Klymenko, O. V.; Coles, B. A.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 13047
24. Andrieux, C. P., Hapiot, P., Saveant, J. M. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 723
25. Nicholson, R. S., *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351
26. Maloy, J. T. "Digital Simulation of Electrochemical Problems" in Kissinger, P. T., Heineman, W., R. (eds), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York, Basel, **1996**
27. Andrieux, C. P.; Nadjo, L.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1970**, 26, 147
28. Imbeaux, J. C.; Savéant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 44, 169
29. Nadjo, L.; Savéant, J. M.; Tessier, D., *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 52, 403
30. Macdonald, D., *Transient techniques in electrochemistry*. Plenum Press. New York. **1977**.
31. Frontana, C.; González, I. *Anal. Chem.* Enviado para consideración. **2006**.
32. Rosanske, T. W.; Evans, D. H., *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 72, 277
33. Mirkin, M. V., Bard, A. J., *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2293
34. Gómez, M.; González, F. J.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E527
35. Capon, A.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 46, 215
36. Frontana, C. Vázquez-Mayagoitia, A.; Vargas, R. González, I., Garza, J. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 9411

Referencias

=====

37. Nelsen, S. F.; Blackstock, S. C., Kim, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 677
38. Li, X. Y.; Tong, J.; He, F. C.; *Chem. Phys.* **2000**, 260, 283
39. Saha, N., Das, B., *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 1125
40. Frontana, C.; Vázquez-Mayagoitia, A., Vargas, R.; González, I.; Garza, J. J. *Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 9411
41. McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 756
42. McConnell, H. M.; Chesnut, D. B., *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 107
43. Andrieux, C. P., Hapiot, P., Savéant, J. M., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5987
44. Wipf, D. O., Wightman, R. M., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4286

Referencias del Capítulo 3

1. Kutoh, E.; Sone, N., *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 9020
2. Gómez, M.; González, F. J.; González, I.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E527
3. Schutte, C. J. H.; Paul, S. O.; Smith, R., *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, **1993**, 297, 235
4. Gupta, N.; Linschitz, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6384
5. Nishio, N. “Weak Hydrogen Bonds” en *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Atwood, J. L.; Steed, J. W. (editores), Marcel Dekker, Inc. New York, **2004**.
6. Fernández-Alonso, M. C.; Cañada, J.; Jiménez-Barbero, J.; Cuevas, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7379
7. Inbaraj, J. J.; Chignell, C. F. *Chem. Res. Toxicol.* **2004**, 17, 55
8. Assimopolou, A. N., Boskou, D.; Papageorgiou, V. P., *Food Chem.* **2004**, 87, 433
9. Rao, G. M.; Lown, J. W.; Plambeck, J. A. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 534 y 540
10. Schreiber, J.; Mottley, C.; Sinha, B. K.; Kalyanaraman, B.; Mason, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 348
11. Inbaraj, J. J., Ganshisasan, R.; Murugesan, R. *Free Rad. Biol. Med.* **1999**, 26, 1072
12. González, F. J.; Aceves, J. M.; Miranda, R.; González, I. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 310, 293
13. Esquivel, B.; Calderón, J.; Sánchez, A.; Ramamoorthy, T.P. *Rev.Latinoam. Quím.* **1996**, 24, 44.
14. Khan, M. S.; Khan, Z. H., *Spectrochim. Acta Part A*, **2005**, 61, 777

Referencias

=====

15. Piljac, I.; Murray, R.W. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1758;
16. Ossowski, T.; Pipka P.; Liwo, A.; Jeziorek, D. *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 3581.
17. Evans, D. H. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739
18. Vetter, K. J. Z. *Elektrochem.* **1952**, *56*, 797
19. Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *164*, 213
20. Ferraz, P. A. L.; de Abreu, F. C.; Pinto, A. V.; Glezer, V.; Tonholo, J.; Goulart, M. O. F. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 275
21. Aguilar-Martínez, M.; Bautista, J.A.; Macías-Ruvalcaba, N.A.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8349.
22. Goulart, M.O.F.; Lima, N.M.F.; Sant, A.E.G.; Ferraz, P.A.L.; Cavalcanti, J.C.M.; Falkowski, P.; Ossowski, T.; Liwo, A. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *566*, 25
23. Gendell, J.; Miller, W., R.; Fraenkel, G. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4369
24. O'Malley, P., *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, *1411*, 101
25. Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sardoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1815
26. Gómez, M.; González, I.; González, F. J.; Vargas, R.; Garza, J. *Electrochem. Comm.* **2003**, *5*, 12
27. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods. Principles and applications*. 2nd edition. John Wiley and Sons, United States of America. **2001**, 508.
28. Rosanske, T.; Evans, D. H. *J. Electroanal. Chem*, **1976**, *72*, 277
29. Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351
30. Parker, V. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *1*, 98

Referencias

31. Paizs, B.; Suhai, S. *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 575.
32. Pranata, J.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2810
33. Khan, M. S.; Khan, Z. H. *Spectrochim. Acta Part A* **2003**, 59, 1409
34. Khan, M. S.; Khan, Z. H. *Cand. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2002**, 47, 146
35. Khan, M. S.; Khan, Z. H. *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, 61, 777
36. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. 4ª edición, México, 1993
37. McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 756
38. McConnell, H. M.; Chesnut, D. B., *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 107
39. Frontana, C.; Gómez, M.; González, I. "Intra vs intermolecular association processes in the radical anions of β -hydroxyquinones. Influence on the structural properties of the radical anion of juglone" 210th Meeting of the Electrochemical Society. **2006**.
40. Hoijtink, G. J.; van Schooten, J. de Boer, E.; Aalbersberg, W. I. *J. Recl. Trav. Chim.* **1954**, 73, 355
41. Hoijtink, G. J.; van Schooten, J. *Recl. Trav. Chim.* **1952**, 71, 1089
42. Hawley, M. D.; Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3459
43. Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2377
44. Nadjo, L., Saveant, J. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1971**, 33, 419
45. Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 85, 27.
46. Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 353
47. González, F.J. *Electroanalysis*, **1998**, 10, 638.
48. Bodini, M. E.; Bravo, P. E.; Arancibia, V.; *Polyhedron* **1994**, 13, 497
49. Bodini, M. E.; Arancibia, V.; *Polyhedron* **1989**, 8, 1407

Referencias

50. Gerson, F.; Gescheidt, G.; Häring, P.; Mazur, Y.; Freeman, D.; Spreitzer, H.; Daub, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11861.
51. Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sardoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1815
52. Bessard, J.; Cauquis, G.; Serve, D. *Electrochim. Acta* **1980**, 25, 1187
53. Bautista-Martínez, J.A. *Tesis de maestría*, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. **2000**. pp. 112.
54. Valle, G.; Frontana, C.; Ugalde-Saldívar, V. M.; González, I. En preparación. **2006**

=====
Referencias del capítulo 4

1. Esquivel, B.; Calderón, J. S.; Sánchez, A. A.; Ramamoorthy, T. P.; Flores, E. A.; Domínguez, R. M. *Rev. Latinoamer. Quím.* **1996**, 24, 44
2. Inbaraj, J.J; Ganghidasan, R.; Murugesen, R. *Free Rad. Biol. Med.* **1999**, 26, 1072.
3. Frigaard, N.V.; Tokita, S.; Matsuura, K. *Biochem. Biophys. Acta* **1999**, 1413, 108.
4. Inbaraj, J.J; Krishna, M.C.; Ganghidasan, R.; Murugesen, R. *Biochem. Biophys. Acta* **1999**, 1472, 462.
5. Watanabe, N.; Forman, H.J. *Arch. Biochem. Biophys.* **2003**, 411, 145
6. Bachur, R.N.; Gordon, S.L.; Gee, M.V. *Cancer Res.* **1978**, 1745.
7. Ashnagar, A.; Bruce, J.M.; Dutton, P.L.; Prince, R.C. *Biochem. Biophys. Acta* **1984**, 801, 351
8. Matthée, G.; Wright, A. D.; König, G. M., *Planta Medica* **1999**, 65, 493
9. Arnason, J. T.; Philogene, B. J. R.; Donskov, N.; Kubo, I, *Entomol. Exp. & Appl.* **1987**, 43, 221
10. Champagne, D. E.; Koul, O.; Isman, M. B.; Scudder, G. G. E.; Towers, G. H. N. *Phytochem.* **1992**, 31, 377
11. Ramamoorthy, T. P.; Elliot, M. "Mexican Lamiaceae: Evolution, distribution and endemism" en *Biological Diversity of Mexico: Origins and Distribution*. Ramamoorthy, T. P.; Bye, R.; Lot, A. Fa, J. (editores) Oxford University Press, New York, **1993**.
12. González, F.J.; Aceves, J.M.; Miranda R.; González I. *J. Electroanal. Chem.* 1991, 310, 293.

Referencias

- =====
13. Aguilar-Martínez, M.; Bautista, J.A.; Macías-Ruvalcaba, N.A.; Cuevas, G. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8349.
 14. Ferraz, P.A.L.; Abreu, F.C.; Pinto, A.V.; Glezer, V.; Tonholo, J.; Goulart, M.O.F. *J. Electroanal. Chem.* 2001, 507, 275.
 15. A. Brunmark and Cadenas E.; *Free Radicals Biol. Med.* **1989**, 7, 435
 16. O.S. Ksenzhek, S.A. Petrova, M.V. Kolodyazhny and S.V. Oleinik, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1977**, 4, 335.
 17. Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sandoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1815
 18. González, F.J. *Electroanalysis*, **1998**, 10, 638.
 19. Bodini, M. E.; Bravo, P. E.; Arancibia, V.; *Polyhedron* **1994**, 13, 497
 20. Bodini, M. E.; Arancibia, V.; *Polyhedron* **1989**, 8, 1407
 21. G. Roura-Pérez, B. Quiróz, M. Aguilar-Martínez, C. Frontana, A. Solano, I. González, J.A. Bautista-Martínez, J. Jiménez-Barbero, G. E. Cuevas, **2006** en preparación
 22. Ortiz, J. L.; Delgado, J.; Baeza, A.; González, I.; Sanabria, R.; Miranda, R. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 411, 103
 23. Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 85, 27.
 24. Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 353
 25. Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sandoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1815
 26. Amatore, C.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 102, 21
 27. Bessard, J.; Cauquis, G.; Serve, D. *Electrochim. Acta.* **1980**, 25, 1187
 28. Evans, D. H. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 739

Referencias

29. Frontana Uribe, B. A. *Tesis de maestría. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 1995*, pp.70-72.
30. Rosanske, T. W.; Evans, D. H.; *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 72, 277
31. Rossiter, B. W.; Hamilton, J. F. (editores). *Physical Methods of Chemistry*. Volumen II. John Wiley, **1986**, 334.
32. Amatore, C.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 85, 27
33. Rao, G. M.; Lown, J. W.; Plambeck, J. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125, 534
34. Malatesta, V.; Penco, S.; Sacchi, N.; Valentini, L.; Vigevani, A.; Arcamone, F. *Can. J. Chem.*, **1984**, 62, 2845.
35. Bittner, S.; Gorohovsky, S.; Paz-Tal, O.; Becker, J. Y. *Amino Acids* **2002**, 22, 71
36. Zuman, P.; Holthuis J. J. M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1988**, 107, 403
37. Frontana-Uribe, B. A.; Cárdenas, J.; Rodríguez-Hahn, L.; Baeza, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 469



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00016

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA REACTIVIDAD DE QUINONAS EN ACETONITRILLO. INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

En México, D.F., se presentaron a las 10:00 horas del día 29 del mes de septiembre del año 2006 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA
- DRA. LILIANA QUINTANAR VERA
- DR. GABRIEL EDUARDO CUEVAS GONZALEZ BRAVO
- DR. FELIPE DE JESUS GONZALEZ BRAVO
- DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)
DE: CARLOS EDUARDO FRONTANA VAZQUEZ

De acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

- APROBAR -

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo

CARLOS EDUARDO FRONTANA VAZQUEZ
FIERMA DEL ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BASUELOS

PRESIDENTE

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

VOCAL

DRA. LILIANA QUINTANAR VERA

VOCAL

DR. GABRIEL EDUARDO CUEVAS GONZALEZ BRAVO

VOCAL

DR. FELIPE DE JESUS GONZALEZ BRAVO

SECRETARIO

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ