UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

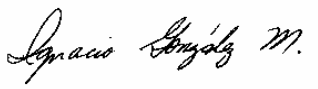
Área de Electroquímica

EFECTOS DE LA ASOCIACIÓN POR PUENTES DE HIDRÓGENO EN LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE QUINONAS. ANÁLISIS CUANTITATIVO EN BASE A MEDIDAS DE POTENCIAL Y CORRIENTE

PRESENTA: **M. en Q. MARTÍN GÓMEZ HERNÁNDEZ**

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

BAJO LA ASESORÍA Y DIRECCIÓN DE



DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

y

DR. FELIPE J. GONZÁLEZ BRAVO

(Departamento de Química CINVESTAV-IPN)

JULIO DE 2004

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Área de Electroquímica

EFECTOS DE LA ASOCIACIÓN POR PUENTES DE HIDRÓGENO EN LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE QUINONAS. ANÁLISIS CUANTITATIVO EN BASE A MEDIDAS DE POTENCIAL Y CORRIENTE

TESIS QUE PRESENTA

M. en Q. MARTÍN GÓMEZ HERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

BAJO LA ASESORÍA Y DIRECCIÓN DE

DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

y

DR. FELIPE J. GONZÁLEZ BRAVO

(Departamento de Química CINVESTAV-IPN)

JULIO DE 2004

AGRADECIMIENTOS.

Esta Tesis ha sido mejorada con la participación y sugerencias de los integrantes del Jurado. Gracias por haber leído y evaluado el contenido de esta Tesis.

Dra. Martha Aguilar Martínez

Dr. Luis. A. Godínez Mora Tovar

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Francisco Méndez Ruiz

Dr. Alberto Rojas Hernández

A las persona que han estado directamente involucradas en este proyecto.

Al **Dr. Felipe González**, gracias por transmitirme tus conocimientos, por tu paciencia y por la confianza que me diste. Para mi has sido un asesor, un colega y un amigo. Este conjunto de características, así como la infraestructura de tu laboratorio, nos permitieron alcanzar los objetivos propuestos.

Al **Dr. Ignacio González**, le reconozco y admiro su optimismo, la intensidad y la visión con la que realiza y dirige la investigación científica. Con sus características de líder, nos guió y aconsejó en la planeación, obtención y análisis de los resultados. Nacho es más que un gran amigo y más que un maestro; es un ejemplo en la forma de abordar la investigación y es un gran ser humano.

A los Doctores. Jorge Garza y Rubicelia Vargas por la determinación de la estructura del complejo BQ(HBz), a través de cálculos de estructura electrónica.

 A todos Mis **Amigos** y **Compañeros** de la **UAMI**, del **CINVESTAV** y de la **UNAM**. Por su amistad, por su apoyo y por su participación dentro de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS.

Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA Iztapalapa

A la ***Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa***, por permitirme cursar los estudios de posgrado (Maestría y Doctorado). A los Maestros del Departamento de Química por los conocimientos que me transmitieron. Al Área de Electroquímica, donde he aprendido las bases para entender tanto los procesos redox propios de la naturaleza, como las reacciones electroquímicas que forman parte de la tecnología actual.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN

Un especial agradecimiento al ***Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN***, en especial al ***Departamento de Química***, por permitirme realizar la parte experimental de esta tesis, por los conocimientos adquiridos durante esta estancia y por darme acceso a su Biblioteca con su amplio contenido en información.

CONACYT

Agradezco de forma especial al **CONACYT**, por el apoyo económico recibido durante los estudios de Posgrado. Apoyo necesario para el pago de colegiaturas, asistencia a los congresos y para subsistir (Becario número 111635).

AGRADECIMIENTOS.

En esta etapa de mi vida, a esta altura del camino que me ha tocado recorrer, he de reconocer que lo que soy y lo que he logrado es fruto del amor, el esfuerzo y el apoyo de mucha gente.

Yo agradezco y espero haber correspondido o corresponder en un futuro, de la misma manera en que he recibido.

Agradezco a quien me dio la vida, a quien me ha dado salud y capacidad de aprender.

A todos los que me han brindado su amor, a través de un simple detalle, de un poco de su tiempo, de una palabra de aliento, de una caricia, hasta a quien ha compartido conmigo sus emociones y sentimientos.

A todos aquéllos de los que he aprendido tantas cosas, desde hablar, leer, escribir y hasta aquéllos que me han mostrado que la química es un camino que lleva a entender un poco más a la naturaleza y a la vida misma.

Pasando a la parte material, agradezco todo el apoyo económico que he recibido, desde mis padres, hermanos y amigos. A las sociedad, a las Universidades y al Estado, por haberme permitido cursar y concluir mis estudios de doctorado.



CONTENIDO

GLOSARIO 9

RESUMEN 12

ABSTRACT 14

PUBLICACIONES 16

INTRODUCCIÓN GENERAL 17

OBJETIVO GENERAL 22

HIPÓTESIS 22

OBJETIVOS PARTICULARES 23

CAPÍTULO I 24

ASOCIACIÓN POR PUENTES DE HIDRÓGENO ENTRE ESPECIES IÓNICAS Y NEUTRAS

I.1. INTRODUCCIÓN 26

I.2. ANTECEDENTES 27

I.2.1 Modelo de un equilibrio global 29

I.2.2 Modelo de equilibrios de dos etapas sucesivas globales. 30

I.3 MODELO DE ASOCIACIONES SUCESIVAS 32

I.3.1 Equilibrios de n y m etapas sucesivas 32

I.3.1.1 Influencia de la concentración de DH sobre $E_{1/2}^{(1)}$ *para el par redox Q/Q* $^{-}$. 35

I.3.1.2 Influencia de la concentración de DH sobre $E_{1/2}^{(2)}$ *para el par redox* Q^{-}/Q^{2-} 36

I.4 INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS TERMODINÁMICOS 38

I.4.1 Diagramas de distribución de especies 38

I.4.2 Diagramas del número promedio de ligantes 39

I.5. ASOCIACIÓN DE LOS ANIONES DE QUINONAS CON ALCOHOLES 40

I.5.1 Análisis del proceso de asociación entre Q^{-} y Q^{2-} con metanol (MeOH) 40

I.5.1.1 Comportamiento voltamperométrico de Q en presencia de MeOH 40

I.5.1.2 Análisis de la variación de $E_{1/2}$ *vs [DH] con el modelo de un equilibrio global* 42

I.5.1.3 Análisis de los resultados a través del modelo de equilibrios sucesivos 44

I.5.1.4 Consideraciones implícitas en el modelo de asociaciones por puentes de 48

hidrógeno

I.5.1.5 Diagramas de distribución de especies asociadas y del número promedio de ligantes 50

I.5.2. Análisis de la asociación entre duroquinona (DQ) con metanol (MeOH). 54

I.5.3 Análisis de la asociación entre benzoquinona (BQ) con etilenglicol ($Et(OH)_2$) 59

I.5.3.1 *Estequiometría y constantes de asociación para* BQ^{2-} *con* $Et(OH)_2$. 60

I.5.3.2 *Interferencia de la asociación entre* BQ^{2-} *con* $Et(OH)_2$ *sobre la cinética de transferencia de carga.* 63

I.6 CONCLUSIONES 67

CAPÍTULO II 69

FACTORES QUE AFECTAN LA ASOCIACIÓN POR PUENTES DE HIDRÓGENO

II.1 INTRODUCCIÓN 71

II.2. ANTECEDENTES 73

II.3 EFECTO DEL TAMAÑO DE LA CADENA ALIFÁTICA DE LOS ALCOHOLES 74

II.4 EFECTO DE LA BASICIDAD DE LA QUINONA 76

II.4.1 Correlación $E_{1/2}$, pKa de los aniones y basicidad de las quinonas 76

II.4.2 Influencia de la basicidad de las quinonas en los procesos de asociación 77

II.5 EFECTO DE LOS PROTONES α DE LA QUINONA SOBRE EL PROCESO DE ASOCIACIÓN 80

II.5.1 Correlación $E_{1/2}$, energía LUMO y basicidad 80

II.5.2 Procesos de asociación dependientes del número de protones α de la quinona 81

II.6. QUINONAS QUE PRESENTAN PUENTES DE HIDRÓGENO INTRAMOLECULARES 85

II.6.1 Comportamiento electroquímico de quinonas que presentan grupos α-fenólicos 86

II.6.1.1 Comportamiento voltamperométrico de las naftoquinonas 86

II.6.1.2 Comportamiento voltamperométrico de las naftacenoquinonas 92

II.6.2 Efecto de los puentes de hidrógeno intra-moleculares en las quinonas sobre las constantes de asociación de $Q^{\bullet-}$ y Q^{2-} con los alcoholes. 94

II.6.2.1 Constantes de asociación entre NQ^{2-} HNQ^{2-} y H_2NQ^{2-} con MeOH y $Et(OH)_2$ 95

II.6.2.2 Constantes de asociación entre NcQ^{2-} y H_2NcQ^{2-} con $Et(OH)_2$. 100

II.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS PROCESOS DE REDUCCIÓN Y DE ASOCIACIÓN. 104

II.7.1 Relación entre la temperatura y el potencial de reducción. 104

II.7.2 Reducción de NQ 108

II.7.3 Reducción de H_2NQ 110

II.7.4 Reducción de NQ en presencia de MeOH 112

II.7.5 Reducción de H_2NQ en presencia de MeOH 117

II.7.6 Efecto de la temperatura sobre los procesos de asociación de NQ^{2-} y H_2NQ^{2-} con MeOH. 120

II.8 EFECTO DEL DISOLVENTE SOBRE LOS PROCESOS DE ASOCIACIÓN 123

II.8.1 Efecto del disolvente sobre los procesos de Reducción de BQ. 125

II.8.2 Efecto del disolvente sobre la asociación entre $BQ^{\bullet-}$ y BQ^{2-} con MeOH y con $Et(OH)_2$. 128

II.8.3 Efecto del disolvente sobre los procesos de asociación entre $NQ^{\bullet-}$ y NQ^{2-} con MeOH. 133

CONCLUSIONES 141

CAPÍTULO III 143

ASOCIACIÓN POR PUENTES DE HIDRÓGENO ENTRE MOLÉCULAS NEUTRAS

III.1 INTRODUCCIÓN 145

III.2. ANTECEDENTES 147

III.2.1 Protonación de quinonas 148

III.2.2 Coeficiente de difusión 150

III.3 MODELO BASADO EN LA CORRIENTE 153

III.3.1. Análisis de las corrientes de reducción de la quinona 153

III.3.2. Determinación de la estequiometría y constante de equilibrio de Q(HD) 157

III.4. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LA BQ EN PRESENCIA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS 159

III.4.1 Efecto de la concentración de HAc sobre la corriente de pico IIIc. 161
III.4.2 Evaluación de n_{ap} para BQ en presencia de ácido benzoico y de ácido ftálico 162
III.4.3 Determinación del coeficiente de difusión (D) del complejo $Q(HD)_n$ 166
III.4.4 Determinación de la estequiometría (n) del complejo $Q(HD)_n$ 167
III.4.5 Determinación de la constante de asociación del complejo Q(HD) 168
III.4.5.1 Simulación voltamperométrica 169
III.4.5.2 Ajuste de las corrientes de pico. 171
III.5 DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO BQ(HBz) 175
III.6. CONCLUSIONES 177
CONCLUSIONES GENERALES 178
REFERENCIAS 182
PARTE EXPERIMENTAL 188
REACTIVOS: 189
INSTRUMENTACIÓN Y ELECTRODOS 189
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 191
CÁLCULOS TEÓRICOS 193
Simulación Voltamperométrica. 193
Cálculos de Química Teórica 194
ANEXO A 195
COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LAS QUINONAS EN PRESENCIA DE ALCOHOLES
ANEXO B 203
MÉTODO DE AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES
AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES 205
Ajuste de los datos experimentales utilizando el programa Excel© 206
Ajuste de los datos experimentales utilizando el programa Microcal Origin® 207
ANEXO C 209
ADSORCIÓN DE LAS a-FENOL-QUINONAS
Adsorción de la 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona (H_2NQ) 211
Adsorción de la 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona (H_2NcQ) 213

GLOSARIO

I	Corriente en amperes
Ip	Corriente de pico voltamperométrico
I°p	Corriente de pico voltamperométrico en ausencia de donadores de protones
E°	Potencial estándar
$\mathbf{E_{1/2}}$	Potencial de media onda
$\mathbf{E_{pc}}$	Potencial de pico catódico
$\mathbf{E_{pa}}$	Potencial de pico anódico
R	Constante molar de los gases (8.31447 J $mol^{-1}K^{-1}$).
T	Temperatura
F	Constante de Faraday (9.64853 x 10^4 C)
n	Número de electrones intercambiados
DG°	Energía libre de Gibbs estándar
$\boldsymbol{h_B}$	Viscosidad del disolvente B
$\boldsymbol{V_O}$	Volumen molar del soluto *O*
$\boldsymbol{r_O}$	Radio molecular del soluto *O*
$\boldsymbol{f_B}$	Factor de asociación del disolvente *B*
$\boldsymbol{h_B}$	Viscosidad del disolvente B
$\mathbf{D_X}$	Coeficiente de difusión de la especie X
$\mathbf{D_{OB}}$	Coeficiente de difusión de la especie *O* en el disolvente *B*
K	Constante de equilibrio
$\mathbf{b_i}$	Constante global de equilibrio i.
s	Desviación estándar
j_i	Fracción molar
$\bar{n}$	Número promedio de ligantes
$\mathbf{Chi^2}$	Sumatoria de las desviaciones cuadráticas que existe entre los valores de la curva teórica con los datos experimentales.
n	Número de moléculas de DH asociadas a Q^-
m	Número de moléculas de DH asociadas a Q^{2-}

C	Coulombs
V	Volts
J	Joules
mA	Microamperes
SCE	Electrodo de calommel saturado
NHE	Electrodo estándar de hidrógeno
v	Velocidad de barrido de potencial
C_X	Concentración de la especie X
$C°_X$	Concentración inicial de la especie X
n_{ap}	Corriente normalizada o número aparente de electrones
v	Velocidad de barrido de potencial V s^{-1}
ϕ	Diámetro del electrodo
Q	Quinona
Q^-	Semiquinona o quinona anión radical.
Q^{2-}	Quinona dianión (quinona completamente reducida)
DH	Donador de puentes de hidrógeno
HD	Ácido carboxílico
Fc	Ferroceno
Fc^+	Ferricinio
BQ	1,4-benzoquinona
PBQ	Fenil-1,4-benzoquinona
NQ	1,4-naftoquinona
AQ	9,10-Antraquinona
NcQ	5,12-Naftacenoquinona
TCQ	Tetracloro-1,4-benzoquinona
DQ	Tretrametil-1,4-benzoquinona
H_2Q	Hidroquinona
HNQ	5-hidróxi-1,4-naftoquinona
H_2NQ	5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona
H_2NcQ	6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona
MeOH	Metano

EtOH	Etanol
PrOH	1-npropanol
BuOH	1-nbutanol
$Et(OH)_2$	Etilenglicol
$Pr(OH)_2$	1,3-propanodiol
$Bu(OH)_2$	1,4-butanodiol
HAc	Ácido acético
HBz	Ácido benzoico
HFt	Ácido ftálico
S	Disolvente
ACN	Acetonitrilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DCM	Diclorometano
Bu_4PF_6	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
pKa	Logaritmo negativo de la constante de acidez
ND	Número donador de un disolvente (*S*), se basa en la entalpía de formación del aducto *S* $SbCl_5$, la cual describe la solvatación del catión por el disolvente *S*.
NA	Número aceptor, se basa en el corrimiento químico del ^{31}P en el aducto Et_3PO *S*, obtenido por resonancia magnética nuclear, esta propiedad está relacionada con el grado de solvatación del anión

RESUMEN

El enlace por puente de hidrógeno es una interacción molecular de tipo no covalente y se presenta ampliamente en sistemas químico-biológicos formando parte del reconocimiento molecular. En la actualidad, la mayoría de los estudios sobre los enlaces de hidrógeno están orientados a utilizar este tipo de interacciones para el diseño de nuevos sistemas moleculares.

La caracterización del enlace por puente de hidrógeno se realiza normalmente con técnicas espectroscópicas. Sin embargo, actualmente se han implementado estrategias alternas que incluye el uso de las técnicas electroquímicas, que permiten caracterizar las interacciones por puentes de hidrógeno en las que se involucran especies cargadas (iones generados *in-situ*). Para acceder a la información termodinámica de los procesos de asociación se recurre a modelos nernstianos basados en variaciones de potencial.

En este trabajo, que consta de tres capítulos, se presenta la aplicación de la voltamperometría cíclica como un método para caracterizar la asociación por puentes de hidrógeno entre dos moléculas.

Se propone una metodología para caracterizar la asociación por puentes de hidrógeno, entre las especies reducidas de una familia de quinonas $Q^{\cdot -}$ y Q^{2-} con diferentes mono-alcoholes y dioles. El modelo propuesto se basa en equilibrios de asociación sucesivos que dependen de la concentración del donador del puente de hidrógeno (DH). El análisis de la variación de potencial permite determinar tanto el valor de la estequiometría como el de las constantes de equilibrio de los procesos de asociación.

En general, la especie Q^{2-} se asocia a un número mayor de moléculas de DH respecto a la especie $Q^{\cdot -}$; y las constantes de asociación entre $Q^{\cdot -}$ y Q^{2-} con los dioles son mayores a las obtenidas con los mono-alcoholes. El valor de las constantes de asociación depende de la basicidad, efectos estéricos y del número de hidrógenos alfa presentes en el núcleo de la quinona. Los productos de reducción de las α-fenol-quinona, pueden formar puentes de hidrógeno intramoleculares que favorecen el proceso de reducción.

Se evaluaron los cambios de entropía involucrados en el proceso de reducción de las quinonas, encontrando que el cambio entrópico es mayor para el segundo proceso de reducción ($Q^{\cdot -}/Q^{2-}$). Se demuestra también que el valor de la entropía de la reacción de reducción, se vuelve

más negativa al incrementarse la concentración de MeOH; este comportamiento está relacionado con el proceso de asociación por puentes de hidrógeno.

Las propiedades del disolvente determinan el grado de solvatación tanto del DH, de los iones del electrolito y de los intermediarios de reducción de las quinonas. El diclorometano es el que más favorece la asociación por puentes de hidrógeno de $Q^{\bullet-}$ y Q^{2-} con DH; mientras que el dimetilsulfóxido, al solvatar fuertemente a todas las especies químicas, origina una disminución en el valor de las constantes de asociación.

Para caracterizar el proceso de asociación entre especies neutras, se ha propuesto un modelo basado en corrientes de pico voltamperométrico. A partir de la variación en las corrientes de reducción de la quinona, se determinó el valor de las constantes de asociación de los complejos benzoquinona-ácido benzóico BQ(HBz) y benzoquinona-ácido ftálico BQ(HFt). La diferencia en los valores de constantes de asociación está relacionada con las constantes de acidez del ácido carboxílico. A partir de cálculos teóricos se determinó que la formación del complejo BQ(HBz), se encuentra favorecida por dos interacciones tipo puente de hidrógeno.

Este tipo de estudio y caracterización por vía electroquímica es importante por el hecho de que las quinonas participan como acarreadores de electrones en procesos fotosintéticos y de respiración celular. De esta manera, la modulación del potencial redox a través de la formación de puentes de hidrógeno, con donadores de protones débiles, contribuye a una mejor comprensión del efecto del medio prótico celular sobre los potenciales óxido/reducción de la quinona, al favorecer o inhibir los procesos de transferencia de electrones.

ABSTRACT

The hydrogen bond is a non covalent interaction responsible of molecular recognition between a wide variety of molecules founded in chemical and biological systems. The majority of the studies, on the hydrogen bonds have been principally focused to the use of this kind of interactions for the design of new molecular systems.

Generally, the characterization of hydrogen bonds is carried out with spectroscopic techniques. However, recent developments include electrochemical methods which allow the characterization *in-situ* of electrochemically generated charged species interacting with hydrogen bond donor molecules. In order to obtain thermodynamic information about the association processes, e. g. equilibrium constants, some nernstian models based on half-wave potential variations are used.

In this work, divided in three chapters, it is presented the application of cyclic voltammetry as a very useful method to characterize the hydrogen bonding association process between two molecules.

It is proposed a new methodology of characterization of hydrogen bonding interactions between the reduced states $Q^{\cdot-}$ and Q^{2-} of a family of quinones, Q, with different hydrogen bond donors such as the mono-alcohols and diols. The model proposed here is based on the intervention of successive association equilibria whose extent depends on the concentration of the hydrogen bond donor (DH). The analysis of the half-wave potential variation as a function of the concentration of DH allow thus to determine the overall stoichiometry as well as each one of the successive association equilibrium constants.

In general, the quinone dianion Q^{2-} is associated with a greater number of molecules of DH than the semiquinone $Q^{\cdot-}$, and it was established that the association constants between $Q^{\cdot-}$ and Q^{2-} with the diols are higher than in the case of the mono-alcohols. The values of these constants depend on the quinone basicity, sterical effects and the number of α-hydrogens present in the quinone nucleus. It was also established that in the case of α-phenolic quinones, the intervention of intramolecular hydrogen bonds stabilize the reduction states of the quinone giving rise to a more easy reduction.

From the analysis of the effect of temperature on the association processes, it was obtained that the entropic factor is more important for the second reduction step (Q^{-}/Q^{2-}) than for the first one. It was demonstrated that the entropy value of the reduction step is increased toward more negative values with the increase of the concentration of methanol as hydrogen bond donor; this behaviour is related with the participation of the hydrogen bonding association processes coupled with the electron transfer steps.

The solvent properties determine the degree of solvation of DH, the supporting electrolyte ions and the quinone reduction intermediates. The less polar solvent dichloromethane, promotes in major degree the hydrogen bonding association between $Q^{\bullet-}$ and Q^{2-} with DH; meanwhile the more polar solvent and hydrogen bonding acceptor, dimethylsulfoxide, allows the strong solvation of all the chemical species provoking a diminution in the values of the association constants.

In order to characterize the association process between neutral species, it has been proposed a model based in voltammetric peak current measurements. From the variation of current intensity of the reduction process of benzoquinone, it was determined the value of the association constant for the benzoquinone-benzoic acid BQ(HBz) and benzoquinone-phtalic acid BQ(HFt) complexes. The difference between these values of association constant is related with the acidity constants of these carboxylic acids. From theoretical calculations, it was determined that the formation of the complex BQ(HBz) is promoted by two-hydrogen bonding interactions.
This kind of electrochemical study and characterization is important because it can be used to obtain a better understanding of the role of quinones as electron carriers in photosynthetic processes and cellular respiration mechanisms. In this way, the modulation of the redox reduction potential by hydrogen bonding interactions with weak proton donors, contribute also to a better description of the effect of the cellular protic medium on the quinone redox potentials, favouring or inhibiting the electron transfer processes.

PUBLICACIONES

Los resultados contenidos en esta tesis han sido publicado previamente en los siguientes artículos, contenidos en revistas internacionales con arbitraje:

M. Gómez, I. González, F.J. González, R.Vargas and J. Garza. **"The association of neutral systems linked by hydrogen bond interactions: A quantitative electrochemical approach"**. Electrochemistry Communications, Vol. 5, No. 1, (enero) pp 12-15 (2003).

M. Gómez, F. J. González, I. González. **"A Model for Characterization of Successive Hydrogen Bonding Interactions with Electrochemically Generated Charged Species. The Quinone Electroreduction in the Presence of Donor Protons**"Electroanalysis, Vol. 15, No. 7 (mayo) pp 635-645 (2003).

M. Gómez, F. J. González, I. González. **"Effect of the host and guest structures on hydrogen bonding association. Influence on the stoichiometry and equilibrium constants"** Journal of the Electrochemical Society, Vol 150, No. 11 (noviembre), pp E527-E534 (2003).

J. Garza, R. Vargas, M. Gómez, I. González, F. J. González
"Theoretical and Electrochemical Study of the Quinone-Benzoic Acid Adduct Linked by Hydrogen Bonds"
Journal of Physical Chemistry A, Vol. 107, No.50, (diciembre), pp 11161-11168 (2003).

M. Aguilar-Martínez, N. A Macías-Ruvalcaba, J. A. Bautista-Martínez,., M. Gómez, F. J. González, I.. González.
" Hydrogen Bond and Protonation as Modifying Factors of the Quinone Reactivity"
Current Organic Chemistry, *en prensa*.

M. Gómez, C. Frontana, F. J. González, I. González
Intra And Intermolecular Hydrogen Bonding in a-Phenolic-Naphtoquinones
Journal of the Electrochemical Society, *enviado*.

INTRODUCCIÓN GENERAL

INTRODUCCIÓN GENERAL

El puente de hidrógeno es un tipo de atracción dipolar particularmente fuerte, en el cual un átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos electronegativos, sujetando al primero con un enlace covalente (donador de puente de hidrógeno) y al otro (aceptor de puente de hidrógeno) con fuerzas puramente electrostáticas.[1,2] Este tipo de enlace se presenta ampliamente en sistemas químico-biológicos y ha sido estudiado desde hace más de 80 años.[1-6] Debido a su fuerza y direccionalidad, es una de las interacciones no covalentes que se presenta en el reconocimiento molecular de substratos, agonistas y antagonistas por sus receptores; como ejemplo se tiene a las quinoenzimas en los complejos proteicos de bacterias fotosintéticas. Otra característica de gran importancia, es la participación del puente de hidrógeno tanto en el reconocimiento entre las moléculas que forman el ADN, así como en la conformación de su estructura terciaria.[1-2,6-11]

En la actualidad la mayoría de los estudios sobre los enlaces de hidrógeno, están orientados a utilizar este tipo de interacciones para el diseño de fármacos,[5,12,13] receptores sintéticos,[7,14] en la síntesis de complejos supramoleculares,[15-16] en la creación de ensambles moleculares en solución[17] y en la ingeniería de materiales en estado sólido.[6] Este tipo de interacción se da principalmente entre moléculas neutras, sin embargo, también se puede dar entre moléculas cargadas ya sea en la forma ión-ión ó ión-neutro, lo que ha dado origen al desarrollo de interruptores moleculares (switches), como el que se forma entre compuestos organometálicos y ciclodextrinas.[18]

Para estudiar las interacciones por puentes de hidrógeno entre moléculas neutras y en disolventes poco polares, se han utilizado diferentes técnicas espectroscópicas, como la resonancia magnética nuclear de protón ^{1}H-NMR, resonancia paramagnética electrónica (EPR), espectroscopía Raman y la espectroscopía ultravioleta visible.[1-2,] Cuando las interacciones intermoleculares involucran especies cargadas difíciles de aislar, la aplicabilidad de las técnicas espectroscópicas ha visto limitada, por lo que se han implementado estrategias alternas que permiten caracterizar los iones generados *in-situ*. Para tal efecto, las técnicas electroquímicas acopladas con las técnicas espectroscópicas han sido particularmente importantes, por ejemplo, la voltamperometría-espectroscopía Raman, voltamperometría-EPR, y voltamperometría–ultravioleta visible, entre otras.[19-22] Estos tipos de acoplamientos tienen como ventaja, el

permitir estudiar la formación de puentes de hidrógeno entre las especies en sus diferentes grados de oxidación (-, 0, +). La utilización de este tipo de técnicas acopladas es deseable para caracterizar los puentes de hidrógeno, siendo notable el hecho de que el análisis de la parte electroquímica, a través de modelos nernstianos, permite acceder a la información termodinámica de los procesos de asociación.[20,23-27]

Los modelos utilizados para describir cuantitativamente la asociación entre un producto redox (X) y un donador de puente de hidrógeno (DH), se basan en las variaciones de potencial de media onda del proceso redox y pueden considerar diferentes estequiometrías para el proceso de asociación.[20,23,28,29] A diferencia de lo que han propuesto otros autores, en este trabajo se ha desarrollado un modelo que considera que el proceso de asociación de "n" moléculas de DH ocurre a través de "n" etapas sucesivas.[30-31] En este modelo, la constante de equilibrio global β puede ser desacoplada en un conjunto de constantes parciales K_1, K_2,...K_n, mientras que la estequiometría evoluciona con valores enteros de 1 a *n*, dependiendo de la concentración de DH. Estos datos, de carácter termodinámico, han permitido construir diagramas de distribución de especies en la interfase electrodo-solución en función de la concentración de DH. A partir de las fracciones molares de cada una de las especies existentes en la interfase, se pueden construir diagramas del número promedio de ligantes,[32-33] que permiten inferir información química correspondiente a cada uno de los procesos de asociación. El análisis con el modelo de asociación sucesiva y la representación gráfica de los resultados, constituyen una nueva metodología que permite evaluar aspectos puramente termodinámicos y aspectos químicos de las asociaciones entre especies cargadas y donadores de puentes de hidrógeno.[30-31,34]

El modelo de asociación sucesiva basado en las variaciones de los potenciales de media onda supone que las bases electrogeneradas no son protonadas y por lo tanto el comportamiento voltamperométrico es reversible.[20,23,26,27,35] En el caso contrario, si el donador DH es lo suficientemente ácido como para protonar los aniones electrogenerados, existe la posibilidad de que la especie asociada sea la especie neutra.[36] El análisis de dicho proceso de asociación mediante variaciones de potencial no sería posible, por la dificultad que se tiene para discriminar entre variaciones de potencial debidas a asociación y a protonación.[20] Para esta situación, en la que no es posible utilizar los potenciales de media onda, se propuso una estrategia experimental alternativa en la que se utilizan las variaciones de corrientes de pico voltamperométrico, para determinar tanto el valor de la estequiometría como de la constante de equilibrio de la asociación

entre especies neutras. El principio de esta nueva estrategia se basa en el hecho que la corriente de pico depende de la constante de difusión de la especie electroactiva y que ésta a su vez, depende de su volumen molecular determinado por el grado de asociación.[(36)]

Este trabajo consta de tres capítulos en los que se presenta la aplicación de los métodos de caracterización antes mencionados, utilizando quinonas y sus derivados aniónicos como receptores de donadores de protones débiles como alcoholes y ácidos carboxílicos. Este tipo de estudio y caracterización por vía electroquímica es importante por el hecho de que las quinonas participan como acarreadores de electrones en procesos fotosintéticos y de respiración celular. De esta forma la modulación del potencial redox a través del puente de hidrógeno con donadores de protones débiles, contribuye a una mejor comprensión del efecto del medio prótico celular que rodea a la quinona en estos procesos de transferencia de electrones.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología electroquímica para la caracterización de la asociación por puentes de hidrógeno entre moléculas neutras o moléculas cargadas con donadores de protones débiles. Obtener información relacionada con la estequiometría y la constante de equilibrio de los procesos de asociación.

HIPÓTESIS

La variación del potencial de media onda que experimenta un par redox, en presencia de una molécula estabilizadora de la carga del anión generado electroquímicamente, puede ser usada para caracterizar un enlace por puente de hidrógeno entre el ión y una molécula neutra.

Considerando que es poco probable que un proceso de asociación involucre simultáneamente más de dos moléculas en una misma etapa, en este trabajo se considera que la asociación de "n" moléculas donadoras de puente de hidrógeno, ocurre a través de "n" etapas sucesivas.

La variación del coeficiente de difusión de una especie electroactiva, por efecto de su asociación con otra molécula, puede ser aprovechada para caracterizar el equilibrio de asociación utilizando medidas de intensidad de corriente de pico voltamperométrico.

OBJETIVOS PARTICULARES

Estudio de la asociación por puentes de hidrógeno entre moléculas cargadas y donadores de puente de hidrógeno. Caracterizar los procesos de asociación que ocurren entre los intermediarios de reducción de las quinonas con alcoholes. Desarrollar una metodología que permita determinar tanto la estequiometría como las constantes de asociación por puentes de hidrógeno, a partir de información obtenida electroquímicamente.

Utilizar como herramientas de análisis de los procesos de asociación por puente de hidrógeno, los diagramas de distribución de especies y los diagramas del número promedio de ligantes. Correlacionar la fuerza de la interacción, representada por el valor de la constante de equilibrio y la estequiometría, con la estructura molecular del donador y receptor de los puentes de hidrógeno. Determinar los efectos de longitud de la cadena alifática del alcohol, basicidad de las quinona, efecto del número de hidrógenos alfa en la quinona, puntes de hidrógeno intramoleculares, efecto del disolvente y temperatura

Caracterización de la asociación por puentes de hidrógeno entre moléculas neutras, empleando un análisis basado en corriente de pico. Utilizar como sistema modelo la benzoquinona y ácidos carboxílicos.

CAPÍTULO I

ASOCIACIÓN POR PUENTES DE HIDRÓGENO ENTRE ESPECIES IÓNICAS Y NEUTRAS

I.1. INTRODUCCIÓN

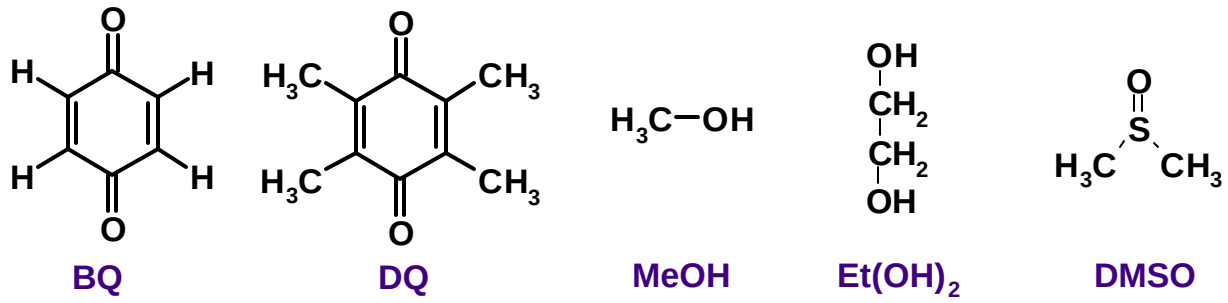
El estudio del enlace por puente de hidrógeno entre la semiquinona ($Q^{\cdot -}$), o la quinona dianión (Q^{2-}), con donadores de protones es importante para entender una parte esencial de las reacciones involucradas en los complejos mecanismos biológicos en que participan. Entre estas reacciones se encuentra el mecanismo de transferencia de electrones y protones en los procesos de respiración y de fotosíntesis en las membranas celulares.[10,37-39] Por otra parte, algunas quinonas presentan actividad citostática, que está relacionada con la capacidad de la quinona para actuar como un potente inhibidor de la transferencia de electrones, como desacoplador de la fosforilación oxidativa, como intercalador en las cadenas de DNA y como generador de radicales superóxido en condiciones aerobias.[40-42]

Por las características antes mencionadas, el sistema quinona-hidroquinona ha sido estudiado ampliamente como un prototipo de un sistema orgánico redox,[35,43,44] en el cual la transferencia de electrones y de protones se puede correlacionar con factores estructurales.[44-46]

Los puentes de hidrógeno entre las especies reducidas de la 1,4-benzoquinona ($Q^{\cdot -}$ y Q^{2-}) con donadores de protones ya han sido estudiados previamente por otros autores.[20,23,26,27,47] Aspectos termodinámicos de este tipo de interacciones se han evaluado empleando técnicas espectroscópicas y electroquímicas.[20,23,26,27,47] El modelo electroquímico utilizado para realizar las determinaciones es de tipo lineal y sólo se aplica en un intervalo de concentraciones en donde se cumpla la linealidad, lo que origina que la información obtenida sea incompleta.[20] Es por esta razón que en este trabajo se propone que moléculas cargadas, tales como $Q^{\cdot -}$ y Q^{2-}, interactúan con donadores de protones vía puentes de hidrógeno a través de etapas de asociación consecutivas, las cuales dependen de la concentración del donador de protones.[30-31]

En este capítulo se presentan tanto los modelos que se han utilizado para describir las asociaciones de especies cargadas, basándose en variaciones de potencial; así como el desarrollo y aplicación del nuevo modelo de caracterización de asociaciones sucesivas dependientes de la concentración. En el modelo de análisis aquí propuesto, se utilizan los potenciales de media onda de los procesos redox reversibles en función de la concentración del donador de puentes de hidrógeno (DH), con el fin de determinar la estequiometría y las constantes termodinámicas de cada uno de las equilibrios de asociación. Se propone la utilización de diagramas de distribución de especies y del número promedio de ligantes para la representación gráfica y análisis de los

parámetros termodinámicos obtenidos. La validación del modelo propuesto, se realiza a partir del análisis de resultados experimentales obtenidos de la reducción electroquímica de la 1,4-benzoquinona (BQ) en presencia de metanol (MeOH), en dimetilsulfóxido (DMSO) a temperatura de 25 ºC. Posteriormente el modelo se utiliza para analizar los resultados de los sistemas duroquinona-metanol (DQ-MeOH) y 1,4-benzoquinona-etilenglicol (BQ-Et$(OH)_2$).



Esquema I.1. Moléculas estudiadas en este capítulo. 1,4-benzoquinona (BQ), tetrametil-1,4-benzoquinona (duroquinona, DQ), metanol (MeOH) y etilenglicol(Et$(OH)_2$) Dimetilsulfóxido (DMSO).

I.2. ANTECEDENTES

Entre las fuerzas que participan o que favorecen los procesos de asociación entre moléculas orgánicas o inorgánicas, se encuentran: atracciones electrostáticas entre sitios con carga opuesta del tipo ión-ión y dipolo-dipolo, interacciones de tipo π-π entre anillos aromáticos, interacciones π-catión, fuerzas de Van der Waals, efectos hidrofóbicos y puentes de hidrógeno.[48-50]

Las técnicas empleadas para caracterizar este tipo de interacciones entre moléculas neutras incluyen a las espectroscopias; sin embargo, para el caso de moléculas e intermediarios con carga, los métodos electroquímicos han resultado ser de particular utilidad para esta caracterización. Algunos ejemplos de asociación que se han caracterizado por métodos electroquímicos, incluyen la interacción anión-catión, la inclusión de cationes en éteres corona, inclusión de especies hidrofóbicas en ciclodextrinas y algunas interacciones de reconocimiento molecular a través de puentes de hidrógeno.[51-52] Dentro de las moléculas que se han estudiado electroquímicamente, como receptoras de los puentes de hidrógeno se encuentran las orto y para-

quinonas, mientras que las moléculas donadoras generalmente poseen grupos amino, tales como las porfirinas o los derivados de la urea.[27]

En la mayoría de los procesos de asociación se ha propuesto que la interacción se establece con una estequiometría de tipo 1:1, por lo que la determinación de la constante de asociación se basa en una ecuación simple. En el caso de las quinonas, los estudios han mostrado que al reducir la molécula, la interacción por puente de hidrógeno puede ser tan fuerte que el número de moléculas asociadas puede ser desde 1 hasta *n*.[26]

La asociación por puentes de hidrógeno entre las bases $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-} con diferentes donadores de protones débiles se ha estudiado mediante la técnica de voltamperometría.[20,26] Se ha observado que cuando se adiciona un ácido débil a una solución originalmente aprótica de Q, las ondas de reducción de los pares redox ($Q/Q^{\cdot-}$) y ($Q^{\cdot-}/Q^{2-}$) presentan un desplazamiento hacia valores de potencial menos negativos (menos catódicos), este desplazamiento continúa al aumentar la concentración del donador de protones (DH).[20,26] Además, al adicionarse el DH se mantiene la reversibilidad de los procesos redox. La variación en el potencial de media onda hacia valores menos catódicos, sin pérdida de la reversibilidad, no se puede explicar por una reacción de protonación de las especies reducidas de la quinona ($Q^{\cdot-}$ y Q^{2-}); por lo que se ha propuesto la estabilización termodinámica de la carga de estos aniones por efecto de una asociación entre estos intermediarios y el donador de protones.[26]

Los modelos utilizados para describir cuantitativamente este tipo de asociación consideran un solo equilibrio global de asociación entre $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-} y el donador de puentes de hidrógeno (DH), obteniendo valores fraccionarios en la estequiometría "m" del complejo $Q^{2-}(DH)_m$, lo cual parecería no tener un significado físico.[20,29] Por otra parte, otros autores han propuesto un modelo de dos etapas sucesivas globales con la posibilidad de la formación de compuestos de asociación $Q^{2-}(DH)_m$ donde m = 2 ó m = 4.[23,26]

En este trabajo se presenta un modelo alternativo, en el que se considera la existencia de equilibrios de asociación sucesivos dependientes de la concentración del donador de puentes de hidrógeno, DH. El abordar este problema bajo esta perspectiva podría tener importantes implicaciones en el ámbito biológico, ya que la variación de los potenciales de media onda, en función de la concentración de algún donador de puentes de hidrógeno, mostraría cómo la naturaleza puede controlar los potenciales redox de las especies quinoides, que participan en el transporte electrónico, al favorecer o inhibir la formación de puentes de hidrógeno.

I.2.1 Modelo de un equilibrio global

Mediante la voltamperometría cíclica, Gupta and Linschitz estudiaron los procesos de asociación por puente de hidrógeno, que ocurren durante la electro-reducción de un grupo de quinonas (Q) de diferente basicidad en presencia de diferentes tipos de donadores de protones DH.[20]

Se empleó un modelo que incluye equilibrios electroquímicos y químicos, en el que se considera que la asociación ocurre en un solo paso y donde, dependiendo de la carga de la quinona, sólo se forman los complejos $Q^{\cdot-}(DH)_n$ y $Q^{2-}(DH)_m$ (ecuaciones I.2 – I.4). Esta propuesta tiene como base el modelo desarrollado por Peover and Davis para la asociación anión-catión.[28]

$$Q + e^- \rightleftharpoons Q^{\cdot-} \qquad E^{o(1)} \quad ..... \quad (I.1)$$

$$Q^{\cdot-} + n\,DH \rightleftharpoons Q^{\cdot-}(DH)_n \qquad \beta^{(1)} \quad ..... \quad (I.2)$$

$$Q^{\cdot-} + e^- \rightleftharpoons Q^{2-} \qquad E^{o(2)} \quad ..... \quad (I.3)$$

$$Q^{2-} + m\,DH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_m \qquad \beta^{(2)} \quad ..... \quad (I.4)$$

Con el fin de determinar experimentalmente los valores de los coeficientes estequiométricos *m y n* y los valores de las constantes de equilibrio globales de los procesos de asociación $\beta^{(1)}$ y $\beta^{(2)}$, se establecen las ecuaciones que relacionan los potenciales de media onda $E_{1/2}{}^{(1)}$ y $E_{1/2}{}^{(2)}$ con la concentración del donador de puentes de hidrógeno DH. Es importante observar que Gupta y Linschitz utilizan K como notación para la constante de equilibrio; sin embargo, en este trabajo se hace una diferencia entre constantes globales (β) y constantes sucesivas (K), de acuerdo a la nomenclatura utilizada comúnmente en la determinación de constantes de equilibrio.

Las ecuaciones I.5-I.7, propuestas por Gupta y Linschitz, permiten determinar el valor de la estequiometría *n* y *m* para los equilibrios de asociación I.2 y I.4 , así como sus respectivas

constantes de formación $\beta^{(1)}$ y $\beta^{(2)}$. La determinación de los valores se realiza a partir de un análisis de regresión lineal, bajo la consideración de que se conocen los valores de los potenciales de media onda $E^{o}_{1/2}{}^{(1)}$ y $E^{o}_{1/2}{}^{(2)}$ y que se cumple la relación $\beta^{(1)}[DH]^{n} >> 1$. La segunda condición es válida a muy altas concentraciones de DH o a valores muy grandes de $\beta^{(1)}$.

$$E_{1/2}{}^{(1)} = E^{\circ}_{1/2}{}^{(1)} + \frac{RT}{F}\ln(1+\beta^{(1)}[DH]^{n}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I.5)$$

$$\exp\left(\frac{F}{RT}\left(E_{1/2}{}^{(1)} - E^{\circ}_{1/2}{}^{(1)}\right)\right) = 1+\beta^{(1)}[DH]^{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I.6)$$

$$E_{1/2}{}^{(2)} = E^{\circ}_{1/2}{}^{(2)} + \frac{RT}{F}\ln\frac{1+\beta^{(2)}[DH]^{m}}{1+\beta^{(1)}[DH]^{n}}. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I.7)$$

En el estudio de la asociación de $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-} con diferentes donadores de protones utilizando esta metodología, se determinaron valores de *n* y *m* fraccionarios,**(20)** los que no representa una estructura real de los complejos asociados; como se muestra más adelante estos resultados sugieren la posibilidad de que a una concentración dada de DH, coexistan diferentes especies asociadas con diferente estequiometría; por ejemplo, $Q^{\cdot-}(DH)$, $Q^{\cdot-}(DH)_2$, ... $Q^{\cdot-}(DH)_n$ para la semiquinona y $Q^{2-}(DH)$, $Q^{2-}(DH)_2$, ... $Q^{2-}(DH)_m$ para el dianión.

I.2.2 Modelo de equilibrios de dos etapas sucesivas globales.

Bunji Uno y colaboradores han estudiado, mediante espectrofotometría y cálculos teóricos, el proceso de la asociación de los diferentes estados de oxidación de la 1,4-benzoquinona (Q) con el metanol DH. **(23,26)** Estos autores han considerado que las formas reducidas de la Q presentan dos sitios para formar puentes de hidrógeno, por lo que se plantea un esquema de asociación donde la quinona acepta en un solo paso dos moléculas de metanol, una por cada átomo de oxígeno. En 1992 reportaron que el complejo asociado más probable es del tipo 1:2 y que la estequiometría no cambia con el estado de oxidación de la benzoquinona (Q, $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-}).**(23)** En un trabajo posterior,**(26)** los mismos autores reportan que la asociación entre la Q^{2-} y

el DH ocurre mediante equilibrios sucesivos globales, dependientes de la concentración de DH (cada equilibrio involucra la asociación simultánea de dos moléculas de metanol). Se establece que el dianión Q^{2-} forma complejos por puente de hidrógeno con el DH con una estequiometría 1:2 a bajas concentraciones de DH y que, a altas concentraciones, forma complejos de estequiometría 1:4. Esta propuesta la basan en resultados obtenidos empleando métodos electroquímicos, espectroelectroquímicos y cálculos *ab-initio* de orbitales moleculares.

Considerando las dos estequiometrías 1:2 y 1:4, B. Uno y colaboradores propusieron las ecuaciones que permiten obtener las constantes de formación de los complejos $Q^{2-}(DH)_2$ y $Q^{2-}(DH)_4$. Las ecuaciones se basan en procesos de reducción nernstianos con los equilibrios de asociación acoplados, se obtuvo una ecuación para cada uno de los procesos de reducción de la quinona:

$$\Delta E_{1/2}^{(1)} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1+\beta^{(0)}[DH]^2}{1+\beta^{(1)}[DH]^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I.8)}$$

$$\Delta E_{1/2}^{(2)} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1+\beta^{(1)}[DH]^2}{1+\beta_1^{(2)}[DH]^2+\beta_1^{(2)}\beta_2^{(2)}[DH]^4} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I.9)}$$

Considerando que la estequiometría del complejo depende de la concentración de DH, se propusieron dos ecuaciones, una a bajas y otra a altas concentraciones de DH, obteniendo ecuaciones similares a las reportadas por Gupta y Linschitz.**(26)** Al realizar el ajuste de los datos experimentales, B. Uno y colaboradores determinaron que la ecuación que mejor describe los resultados experimentales se obtiene de la suma de I.8 y I.9. En esta ecuación se considera que la estequiometría de la asociación de Q^{2-} con el DH es dependiente de la concentración de DH.

A partir de las dos metodologías previamente reportadas, se puede establecer que la asociación entre las especies reducidas de la quinona con un donador de protones, se presenta por equilibrios sucesivos dependientes de la concentración. Además, la especie Q^{2-} puede asociarse con un mayor número de moléculas de DH, comparando con el número de moléculas que se pueden asociar a las especies $Q^{\cdot-}$ y Q. Consecuentemente, en este trabajo se presenta un modelo alternativo en el que se considera la existencia de equilibrios de asociación sucesivos dependientes de la concentración del donador de puentes de hidrógeno DH.

I.3 MODELO DE ASOCIACIONES SUCESIVAS

Un modelo matemático que explique de forma precisa un fenómeno, debe describirlo adecuadamente, tener un carácter general y permitir su aplicación en una amplia gama de condiciones.

El modelo de Gupta y Linschitz se restringe a altas concentraciones del donador de protones y determina valores fraccionarios para una estequiometría global. No obstante las desventajas, este modelo tiene validez cuando la estequiometría del complejo sea simple, como consecuencia de la saturación del complejo por efectos estéricos, impidiendo la incorporación de más moléculas. En el caso de los modelos de B. Uno, las ecuaciones se restringen a situaciones en donde el número de sitios aceptores de puentes de hidrógeno es par y con propiedades similares; en consecuencia las estequiometrías de la asociación deben ser de tipo 1:2 y 1:4.

De acuerdo a las desventajas mencionadas, es de esperarse que ambos modelos fallen para describir satisfactoriamente un proceso de asociación fuerte, en donde la molécula del donador de puente de hidrógeno sea pequeña, de tal forma que el número de moléculas asociadas sea grande. Esto deriva en la necesidad de plantear un nuevo modelo de asociación con un carácter más general. En este trabajo se ha propuesto un nuevo modelo con el fin de obtener valores de β, n y m consistentes con la posible coexistencia de más de un complejo asociado, con diferente estequiometría, y considerando que los equilibrios de asociación pueden ser sucesivos y dependientes de la concentración DH. Las ecuaciones matemáticas propuestas en este trabajo, permiten determinar a partir de datos voltamperométricos, la estequiometría de las moléculas asociadas por puentes de hidrógeno y el correspondiente valor de la constante de equilibrio. La metodología es análoga a la desarrollada para la determinación de constantes de complejación de iones metálicos por polarografía y voltamperometría.[53-54]

I.3.1 Equilibrios de n y m etapas sucesivas

Considerando que una reacción química tiene mayor probabilidad de ocurrir si se lleva a cabo a través de etapas elementales,[55] para el desarrollo del modelo de asociación, se considera que los equilibrios de asociación se pueden llevar a cabo por etapas consecutivas de acuerdo a las siguientes reacciones, donde X puede ser Q, Q^- y Q^{2-} y DH el donador de puentes de hidrógeno.

$$X + DH \rightleftharpoons XDH \quad \text{……..…….....} \quad \text{(I.10)}$$

$$XDH + DH \rightleftharpoons X(DH)_2 \quad \text{....…….} \quad \text{(I.11)}$$

$$\vdots$$

$$X(DH)_{n-1} + DH \rightleftharpoons X(DH)_n \quad \text{…….} \quad \text{(I.12)}$$

Cada equilibrio de asociación por puente de hidrógeno entre una especie X y DH, tiene asignada una constante de asociación sucesiva (o parcial).

$$K_1 = \frac{[XDH]}{[X][DH]},\ K_2 = \frac{[X(DH)_2]}{[X(DH)_1][DH]},\ \ldots,\ K_n = \frac{[X(DH)_n]}{[X(DH)_{n-1}][DH]}$$

El producto de las constantes parciales K_i se denota por β_i que representan las constantes de asociación globales.[32,56]

$$X + DH \rightarrow XDH \qquad \beta_1 = K_1 = \frac{[XDH]}{[X][DH]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(I.13)}$$

$$X + 2DH \rightarrow X(DH)_2 \qquad \beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[X(DH)_2]}{[X][DH]^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(I.14)}$$

$$\vdots$$

$$X + nDH \rightarrow X(DH)_n \qquad \beta_n = K_1 K_2 \ldots K_n = \frac{[X(DH)_n]}{[X][DH]^n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(I.15)}$$

El desarrollo teórico se basa en el modelo de reducción de una quinona Q en medio aprótico, el cual presenta dos procesos de reducción (I.16, I.17), los cuales pueden ser caracterizados por dos señales voltamperométricas reversibles.

$$Q + e^- \rightleftharpoons Q^{\cdot -} \quad \text{…….....……} \quad \text{(I.16)}$$

$$Q^{\cdot -} + e^- \rightleftharpoons Q^{2-} \quad \text{…….....……} \quad \text{(I.17)}$$

El equilibrio de cada uno de estos procesos redox se describe a través de la Ley de Nernst correspondientes, ecuaciones I.18 y I.19.

$$E^{(1)} = E^{\circ}{}^{(1)}_{Q/Q^{\cdot -}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Q]}{[Q^{\cdot -}]} \quad \text{…….....……} \quad \text{(I.18)}$$

$$E^{(2)} = E^{\circ}{}^{(2)}_{Q^{\cdot -}/Q^{2-}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Q^{\cdot -}]}{[Q^{2-}]} \quad \text{…….....……} \quad \text{(I.19)}$$

Donde [Q], [$Q^{\cdot -}$] y [Q^{2-}] corresponden a las concentraciones de estas especies en la interfase metal-solución. En voltamperometría cíclica, de procesos electroquímicos reversibles, la semisuma de los valores de potencial de pico de reducción (E_{pc}) y el potencial de pico de oxidación (E_{pa}) ($E=(E_{pc}+E_{pc})/2$) corresponde a la condición en la que la concentración interfacial del oxidante y del reductor son iguales. Al potencial asociado a esta condición se le conoce como potencial de media onda ($E_{1/2}$) del par correspondiente. Este valor de potencial de media onda se asocia al potencial estándar (E°), cuando los coeficientes de difusión del oxidante y del reductor son iguales.**(57)**

En el caso de la reducción de las quinonas, se considera que en presencia del donador de protones DH no existe pérdida de la reversibilidad de las señales voltamperométricas y que los tres estados de oxidación Q, $Q^{\cdot -}$ y Q^{2-} pueden formar puentes de hidrógeno, siendo mayor la posibilidad de formación para la especie Q^{2-} y menor para Q.

En este caso, se desarrollan las ecuaciones generales que describen las variaciones de potencial de media onda $E_{1/2}$ asignado a ambos pares redox, considerando los casos más probables de asociación X-DH, es decir, sólo se considerará que $X = Q^{2-}$ o $X = Q^{\cdot -}$. La asociación entre Q y DH no se considerará en este desarrollo.

I.3.1.1 Influencia de la concentración de DH sobre $E^{(1)}_{1/2}$ para el par redox Q/Q $^{\cdot-}$.

Cuando la especie monoaniónica $Q^{\cdot-}$ pueda formar varios complejos con la especie donadora de protones, en una solución de $Q^{\cdot-}$ en presencia de DH, la concentración total de $Q^{\cdot-}$ se puede expresar en función de la concentración de la especie libre ($[Q^{\cdot-}]$) y de las diferentes especies asociadas ($[Q^{\cdot-}](DH)_n$).

$$\left[Q^{\cdot-}\right]_{total} = \left[Q^{\cdot-}\right] + \left[Q^{\cdot-}(DH)\right] + \left[Q^{\cdot-}(DH)_2\right] + ... + \left[Q^{\cdot-}(DH)_n\right] \quad \text{……..……} \quad \text{(I.20)}$$

Despejando las concentraciones de cada tipo de especie asociada a partir de las constantes globales de formación β_i, expresadas en las ecuaciones I.13-I.15 y substituyendo en la ecuación I.20 se obtiene:

$$\left[Q^{\cdot-}\right]_{total} = \left[Q^{\cdot-}\right] + \left[Q^{\cdot-}\right]\beta_1^{(1)}[DH] + \left[Q^{\cdot-}\right]\beta_2^{(1)}[DH]^2 + \ldots + \left[Q^{\cdot-}\right]\beta_n^{(1)}[DH]^n \quad \text{.. (I.21)}$$

$$\left[Q^{\cdot-}\right]_{total} = \left[Q^{\cdot-}\right]\left(1 + \beta_1^{(1)}[DH] + \beta_2^{(1)}[DH]^2 + \ldots + \beta_n^{(1)}[DH]^n\right) \quad \text{……...…} \quad \text{(I.22)}$$

Considerando que las reacciones electroquímicas en presencia de DH son también reversibles, entonces, se puede utilizar la ecuación de Nernst para determinar el efecto de la formación de complejos de asociación sobre el potencial de media onda del par redox Q/Q $^{\cdot-}$.

Despejando $[Q^{\cdot-}]$ de la ecuación I.22, que representa la concentración total de $Q^{\cdot-}$ y sustituyendo en la ecuación I.18 se obtiene:

$$E^{(1)} = E^{\circ}{}^{(1)}_{Q/Q^{\cdot-}} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{[Q]}{\left[Q^{\cdot-}\right]_{total}}\right) + \frac{RT}{nF}\ln\left(1 + \beta_1^{(1)}[DH] + \beta_2^{(1)}[DH]^2 + \ldots + \beta_n^{(1)}[DH]^n\right). \quad \text{(I.23)}$$

Empleando la definición de potencial de media onda para un sistema reversible, el cual queda determinado, cuando en la interfase del electrodo la concentración total de la especie oxidante es igual a la concentración de la especie reducida (cuando $[Q] = [Q^{\cdot-}]_{Total} \Rightarrow E=$

$E_{1/2}$)[33,57] y considerando que los coeficientes de difusión tanto del oxidante como del reductor son similares, entonces:

$$E^{(1)}_{1/2} = E^{\circ}{}^{(1)}_{Q/Q^{\cdot -}} + \frac{RT}{nF}\ln\left(1+\beta_1^{(1)}[DH]+\beta_2^{(1)}[DH]^2+\ldots+\beta_n^{(1)}[DH]^n\right) \quad \ldots\ldots\ldots \text{(I.24)}$$

La ecuación I.24 representa la variación del potencial de media onda para la señal voltamperométrica del par $Q/Q^{\cdot -}$, en función de la concentración de DH, para un sistema en el que se da la asociación sucesiva por puentes de hidrógeno entre la especie reducida $Q^{\cdot -}$ y el DH, mientras que Q no interacciona con DH. La ecuación I.24 es válida cuando la concentración del DH es mayor a la concentración de la quinona ($[DH]^o > 10[Q]$), situación en la que las señales voltamperométricas no dependen de la constante de difusión de DH y cuando la concentración de DH libre en la interfase es la misma que en el seno de la solución ($[DH]^o$).

I.3.1.2 Influencia de la concentración de DH sobre $E^{(2)}_{1/2}$ *para el par redox* $Q^{\cdot -}/Q^{2-}$

En este caso se considera que tanto la especie $Q^{\cdot -}$ como Q^{2-} pueden asociarse sucesivamente por puentes de hidrógeno a *n* y *m* moléculas de DH respectivamente. De la misma manera que en el tratamiento realizado para el par $Q/Q^{\cdot -}$, es posible utilizar tanto la ecuación de Nernst del segundo proceso de reducción $Q^{\cdot -}/Q^{2-}$ (Ecuación I.19) como la relación para la concentración de $[Q^{2-}]_{total}$ (Ecuación I.25):

$$\left[Q^{2-}\right]_{total} = \left[Q^{2-}\right]\left(1+\beta_1^{(2)}[DH]+\beta_2^{(2)}[DH]^2+\ldots+\beta_m^{(2)}[DH]^m\right) \quad \ldots\ldots \text{(I.25)}$$

Despejando $[Q^{\cdot -}]$ y $[Q^{2-}]$ de las ecuaciones I.22 y I.25, sustituyendo en la ecuación de Nernst que describe al segundo proceso de reducción $Q^{\cdot -}/Q^{2-}$ (Ecuación I.19) y realizando el mismo tratamiento utilizado para obtener $E^{(1)}_{1/2}$ se tiene que:

$$E^{(2)}_{1/2} = E^{\circ}{}^{(2)}_{Q^{\cdot -}/Q^{2-}} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\left(1+\beta_1^{(2)}[DH]+\beta_2^{(2)}[DH]^2+\ldots+\beta_m^{(2)}[DH]^m\right)}{\left(1+\beta_1^{(1)}[DH]+\beta_2^{(1)}[DH]^2+\ldots+\beta_n^{(1)}[DH]^n\right)}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \text{(I.26)}$$

La ecuación I.26 representa la variación del potencial de media onda para la señal voltamperométrica del proceso redox Q^{-}/Q^{2-}, en función de la concentración de DH, para un sistema en el que se presenta la asociación sucesiva por puentes de hidrógeno tanto de Q^{-} como de Q^{2-} con DH. En el caso en que el anión radical Q^{-} no se asocie, la ecuación I.26 se simplifica a una ecuación análoga a I.24.

En el caso del sistema de benzoquinona, los valores de $\beta_i^{(1)}$ se pueden determinar a partir de la variación de $E_{1/2}^{(1)}$ de la primera señal voltamperométrica y a partir de la variación del potencial de la segunda onda $E_{1/2}^{(2)}$ se pueden estimar los valores de las $\beta_i^{(2)}$ (ver anexo B). Los términos de concentración en las ecuaciones I.24 y I.26 se refieren a concentraciones de equilibrio, por lo que para determinar los valores de β_i, el experimento se debe llevar a cabo usando un exceso del ligante DH comparado con la concentración de Q, de tal forma que durante la reacción electroquímica, la concentración de DH en la interfase del electrodo sea similar a la concentración en el seno de la solución, es decir $[DH] \approx [DH]^o$. De acuerdo a un análisis de los perfiles de concentración en la interfase, para un mecanismo de asociación sucesiva, la condición de relaciones de concentración se cumple cuando la concentración de DH en la solución es diez veces mayor a la concentración de la quinona ($[DH]^o > 10[Q]$).

La evaluación de las constantes de asociación se obtienen a partir de un ajuste de regresión no lineal de los datos experimentales de $E_{1/2}$ como una función de la concentración de DH (Microcal Origin© V.4.1 de Microcal Software) o empleando la herramienta "solve" incluido en el programa Excel©(ver anexo B).

I.4 INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS TERMODINÁMICOS

El modelo de equilibrios sucesivos permite obtener la información termodinámica correspondiente a los procesos de asociación (β) y su estequiometría (n, m). Estos datos están asociados con la energética de cada uno de los equilibrios por lo que para obtener mayor información acerca de la estructura de los complejos asociados, se propone la construcción de diagramas de distribución de especies y diagramas del número promedio de ligantes.

I.4.1 Diagramas de distribución de especies

Los valores de las constantes de asociación $\beta_i^{(1)}$ y $\beta_i^{(2)}$ indican qué tan cuantitativa es la formación de especies asociadas, con una determinada estequiometría ($X(DH)_i$); sin embargo, estos valores no indican directamente los intervalos de concentración en los cuales existen o coexisten cada una de las especies asociadas. Con los resultados de β_i, obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales a los modelos teóricos I.24 y I.26, es posible construir diagramas de distribución de especies, en los que se representa la fracción molar ϕ_i de una especie en particular ($(X(DH)_i$)donde X = Q, Q^-, Q^{2-}) en función de la concentración de ligante libre DH.[34,58-60] Por ejemplo, la fracción molar de Q^{2-} libre se representa como:

$$\frac{[Q^{2-}]}{[Q^{2-}]_{total}} = \frac{[Q^{2-}]}{[Q^{2-}](1+\beta_1[DH]+\beta_2[DH]^2+...+\beta_m[DH]^m)} \quad \text{.....} \quad \text{(I.27)}$$

$$\phi_0 = \frac{[Q^{2-}]}{[Q^{2-}]_{total}} = \frac{1}{(1+\beta_1[DH]+\beta_2[DH]^2+\beta_3[DH]^3+...+\beta_m[DH]^m)} \quad \text{.....} \quad \text{(I.28)}$$

y la fracción molar de la $i$ésima especie asociada en la solución $Q^{2-}(DH)_i$, está dada por la relación de concentraciones entre esta especie y la concentración total

$$f_i = \frac{[Q^{2-}(DH)_i]}{[Q^{2-}]_{total}} = \frac{[Q^{2-}][DH]^i\beta_i}{([Q^{2-}]+\beta_1[Q^{2-}][DH]+\beta_2[Q^{2-}][DH]^2+...+\beta_m[Q^{2-}][DH]^m)} \quad \text{.. (I.29)}$$

$$\phi_i = \frac{\left[Q^{2-}(DH)_i\right]}{\left[Q^{2-}\right]_{total}} = \frac{[DH]^i\beta_i}{\left(1+\beta_1[DH]+\beta_2[DH]^2+\ldots+\beta_m[DH]^m\right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I.30)}$$

En las ecuaciones I.27-I.30 la suma de las fracciones molares de cada una de las especies debe ser igual a 1.0 ($\phi_0+\phi_1+\phi_2+\ldots+\phi_n=1$).[58,59] La ecuación I.30 puede ser aplicada de la misma manera para $Q^{-}(DH)_i$.

I.4.2 Diagramas del número promedio de ligantes

Con la finalidad de comparar y analizar los resultados obtenidos para diferentes sistemas, se propone utilizar los diagramas del número promedio de ligantes ($\bar{n}$) ó número promedio de especies asociadas. Estos diagramas son una representación resumida de los diagramas de distribución de fracciones molares, en los cuales se puede representar varios sistemas que tengan en común el tipo de ligantes (DH) o tipo de quinona. Los diagramas del número promedio de ligantes se construyen de forma similar al procedimiento empleado en la caracterización de los sistemas metal-ligante.[32,58-60] Particularmente para el caso aquí considerado, $\bar{n}$ representa el número de moléculas de DH asociadas como una función de la concentración del donador de protones (ecuación I.31).

$$\bar{n} = (\varphi_{i=1}(1) + \varphi_{i=2}(2)+\ldots+ \varphi_{i=n}(n))/\ j_T \qquad \text{(I.31)}$$

donde $j_T = \sum_1^n j_i = 1$.

El parámetro $\bar{n}$ representa el número promedio de moléculas de DH que se han asociado a los intermediarios de reducción de las quinonas (Q^{-}, Q^{2-}), a una concentración específica del DH.[35,38,60] Este tipo de diagramas permite identificar qué tan cuantitativos son los procesos de asociación y las regiones en las que una estequiometría específica es predominante. Los cambios en la pendiente de este tipo de representaciones están relacionados con la estabilización de un solo complejo o la presencia de complejos con diferente estequiometría.[35,38,60]

I.5. ASOCIACIÓN DE LOS ANIONES DE QUINONAS CON ALCOHOLES

Para validar el modelo propuesto, se caracterizan sistemas simples en los que se presentan asociaciones entre los intermediarios de reducción de quinonas con alcoholes. Se ejemplifica la construcción tanto de los diagramas de distribución de especies como del número promedio de ligantes. Con la finalidad de mostrar las ventajas del modelo propuesto, se realiza una comparación entre los valores obtenidos con el modelo aplicado por Gupta-Linschitz y los valores obtenidos aplicando el modelo de equilibrios sucesivos. Los sistemas estudiados incluyen benzoquinona–metanol, duroquinona-metanol y benzoquinona–etilenglicol. Las interacciones por puentes de hidrógeno, de las diferentes quinonas con los diferentes alcoholes, se estudiaron por voltamperometría cíclica en dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, sobre carbón vítreo como electrodo de trabajo y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (*n*-Bu_4NPF_6) como electrolito soporte. Los potenciales de elctrodo están referidos al electrodo de calomel saturado (SCE).

I.5.1 Análisis del proceso de asociación entre $Q^{\cdot-}$ y Q^{2-} con metanol (MeOH)

I.5.1.1 Comportamiento voltamperométrico de Q en presencia de MeOH

El comportamiento voltamperométrico de la 1,4-benzoquinona (Q), al adicionar diferentes concentraciones de metanol, se representa en la Figura I.1. En ausencia del donador DH (Figura I.1a), la reducción de Q presenta dos señales voltamperométricas (I y II), que corresponden a dos procesos de reducción monolelectrónicos reversibles o cuasi-reversibles y que dan origen a las especies monoaniónica $Q^{\cdot-}$ y dianiónica Q^{2-} respectivamente.[35,61] La caracterización de los procesos de transferencia de carga, se realizó en base a la separación de picos (E_{pa}-E_{pc}). En ausencia de metanol, el valor de E_{pa}-E_{pc} para el proceso I es de 61 mV y para el proceso II es de 70 mV a 0.1 Vs^{-1}.

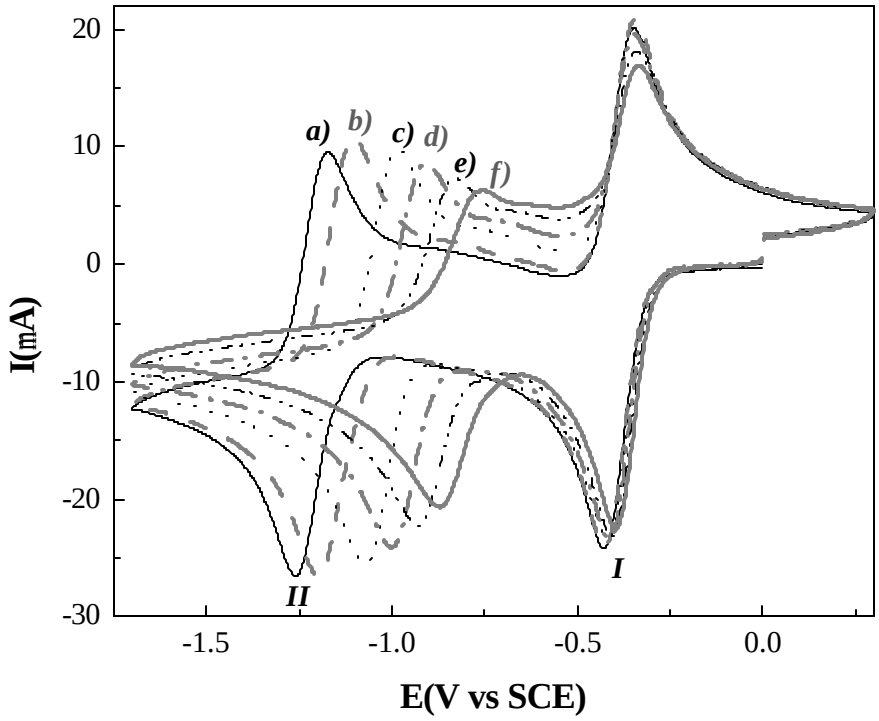


Figura I.1. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM 1, 4-benzoquinona + 0.2 M Bu_4NPF_6 en DMSO, a diferentes concentraciones de metanol, a) 0.0, b) 21, c) 145, d) 302 y e) 566 mM. Las condiciones experimentales son: un electrodo de trabajo de carbón vítreo con ϕ=3mm, una velocidad de barrido (v) de 0.1 Vs^{-1} y una temperatura de 25ºC.

Conforme se adicionan cantidades crecientes del DH, las señales voltamperométricas I y II se desplazan hacia potenciales menos negativos, siendo más importante el desplazamiento de la señal II (Figura I.1b-e). Este desplazamiento está relacionado con la estabilización de la especie Q^{2-} por el metanol.[26] En los estudios electroquímicos realizados para las quinonas en presencia de los alcoholes, el proceso de protonación de las especies Q^{-} y Q^{2-} queda descartado, ya que se ha demostrado en otros trabajos, que el proceso de protonación conlleva a una pérdida en la reversibilidad de las ondas de reducción.[20] Esto es consistente con el hecho de que los valores de pK_a en DMSO de los alcoholes manejados son mayores a 29.0, indicando que efectivamente no puede existir la protonación de la especies Q^{2-}, ya que los valores de pKa´s en DMSO para H_2Q son: 19.8 (pK_{a1}) y 26.2 (pK_{a2}).[62]

Los valores de los potenciales de media onda asociados a cada señal voltamperométrica, se obtuvieron partir de la semi-suma de los potenciales de pico anódico y catódico para cada uno de los procesos I y II. La Figura I.2a y 2b muestran respectivamente el comportamiento típico de la variación de los potenciales de media onda $E_{1/2}^{(1)}$, y $E_{1/2}^{(2)}$, para la reducción de Q a $Q^{\cdot-}$ y para la reducción de $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-}, en función de la concentración de metanol agregado. Los resultados experimentales muestran una tendencia no lineal para cada una de las funciones $E_{1/2}{}^{(1)}$=f([DH]) y $E_{1/2}{}^{(2)}$=g([DH]). Para analizar el desplazamiento del potencial de media onda de cada una de las señales voltamperométricas se ajustan los valores de potencial vs. concentración de DH con los modelos propuestos. Se utiliza el modelo de un solo equilibrio con una constante global (ecuaciones I.5 y I.7) y el modelo de equilibrios sucesivos dependientes de la concentración de DH (ecuaciones I.24 y I.26). Este estudio comparativo se hace con el objeto de mostrar las ventajas del modelo aquí propuesto. Con los resultados obtenidos se construyen los diagramas de distribución de especies y del número promedio de ligantes.

I.5.1.2 Análisis de la variación de $E_{1/2}$ vs [DH] con el modelo de un equilibrio global

El modelo que se aplica en este caso es el que utilizó Gupta y Linschitz. Las condiciones que se requieren para poder aplicar las ecuaciones I.5 y I.7 son dos, uno es que [DH]>>[Q] y la otra es que el comportamiento $E_{1/2}$=f([DH]) sea de tipo lineal.

En la Figura I.2a se muestra la variación de los potenciales de media onda en función del logaritmo natural de la concentración de metanol, para el proceso de reducción I de la 1,4-benzoquinona. Se puede observar que para una concentración 1.0 M de metanol, la variación del potencial ($E_{1/2}$) es de aproximadamente 20 mV. La variación en el potencial se presenta a altas concentraciones, en donde es posible determinar un intervalo de concentraciones en las que se puede aplicar un modelo lineal (***1),*** Figura I.2a. En la Figura I.2b se muestra la variación, en el potencial de media onda, del proceso de reducción II de la BQ. En este caso la variación máxima de $E_{1/2}$ es de 400 mV. Se puede observar que debido a la gran variación en $E_{1/2}$, el intervalo de concentración de DH, en el que se puede aplicar el modelo de un equilibrio global se pueden elegir de forma arbitraria. A concentraciones de DH mucho mayores que la de Q, existen varios intervalos de concentraciones (***1***, ***2*** y ***3***) (Figura I.2b) en los cuales se presenta una aparente linealidad con el potencial de media onda (coeficiente de correlación r > 0.98).

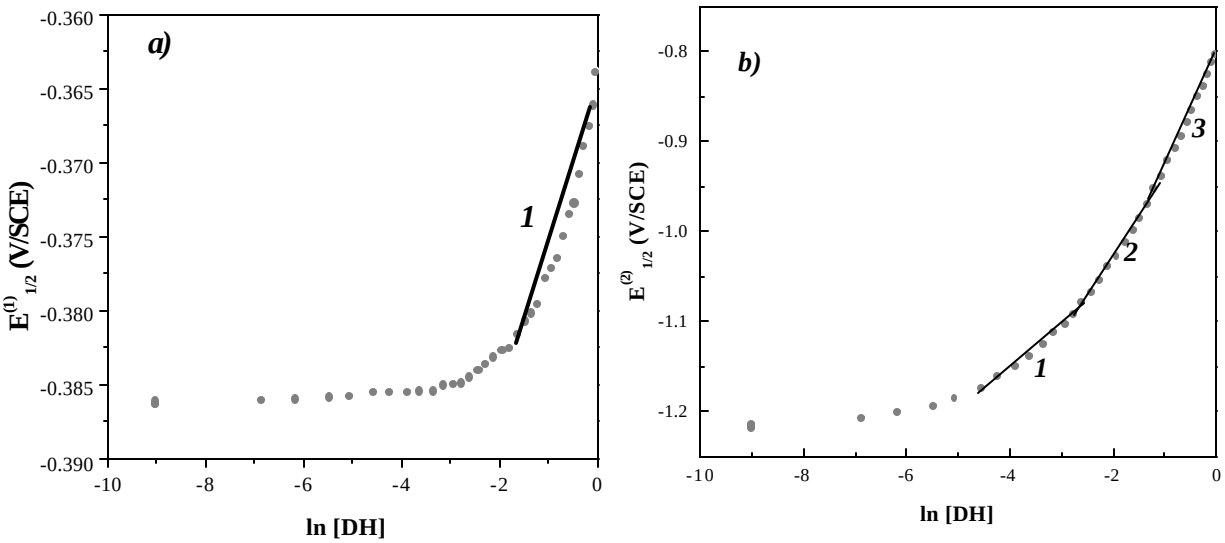


Figura I.2. Variaciones de $E_{1/2}^{(1)}$ y $E_{1/2}^{(2)}$ para la 1,4-benzoquinona en función de la concentración de metanol en DMSO, (•) datos experimentales, (línea continua) ajuste por segmentos lineales de acuerdo a las ecuaciones I.5 y I.7.

Para determinar el número de moléculas que se asocian a $Q^{\cdot-}$, se analizaron los datos de potencial de media onda mostrados en la Figura I.2a. Para concentraciones mayores a 0.22M (intervalo ***1***), un análisis de regresión lineal basado en la ecuación I.5 permite determinar que el número aproximado de moléculas que se asocian a $Q^{\cdot-}$ es n=0.4 y que la constante de asociación $\beta^{(1)}$ es de aproximadamente 0.8. En este caso, el valor de *n* fraccionario no tiene un significado físico preciso, como se verá más adelante, estos valores podrán ser explicados como la coexistencia de diferentes especies asociadas de $Q^{\cdot-}(DH)_n$.

$$E_{1/2}^{(1)} = E^{\circ}{}_{1/2}^{(1)} + \frac{RT}{F}\ln(1+\beta^{(1)}[DH]^n) \quad \text{.....} \quad \text{(I.5)}$$

Para determinar la estequiometría del complejo de asociación entre Q^{2-} y MeOH (Figura I.2b), se seleccionaron al azar diferentes intervalos en los que existe un comportamiento aparentemente lineal (***1, 2, 3***) (Figura I.2b). Por consiguiente, se realizaron varios análisis de regresión lineal para cada intervalo, empleando la ecuación I.7. A partir de los valores del intercepto y de la pendiente de la recta de regresión, se determinaron las estequiometrías y

valores de las constantes de asociación de los complejos que existen para cada intervalo de concentraciones. Los valores de *m* y $\beta^{(2)}$ para cada intervalo elegido, considerando el valor de $\beta^{(1)}$ y de *n*, se muestran en la tabla I.1.

$$E_{1/2}^{(2)} = E^{\circ}{}_{1/2}^{(2)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1+\beta^{(2)}[DH]^{m}}{1+\beta^{(1)}[DH]^{n}} . \quad \text{.....} \quad \text{(I.7)}$$

Tabla I.1. Valores obtenidos para el proceso de asociación por puentes de hidrógeno entre $Q^{2-}(MeOH)_m$ obtenidos a través del ajuste lineal de los valores experimentales de $E_{1/2}^{(2)}$ como una función de ln[MeOH], de acuerdo a la ecuación I.7.

Concentración	***m*** *	$\mathbf{b^{(2)}}$ *	**r** **
1 (0.01 -0.075 M)	2.4	2.754×10^{4}	0.992
2 (0.08 - 0.45 M)	4.1	2.291×10^{6}	0.996
3 (0.45 - 0.98 M)	5.5	7.413×10^{6}	0.999

* los parámetros se calcularon considerando $n = 0.4$ y $\beta^{(1)} = 0.8$. ** coeficiente de correlación lineal.

Los valores *m* y $\beta^{(2)}$ reportados en la tabla I.1, son diferentes para cada intervalo de concentraciones y los valores de *m* son de tipo fraccionario. Si se considera que *m* es un valor promedio, entonces, Q^{2-} puede estar asociada al metanol con diferentes estequiometrías. Por otra parte, este valor se incrementa al aumentar la concentración del DH, por lo que se puede plantear que la asociación de Q^{2-} con DH sigue equilibrios sucesivos dependientes de la concentración, de forma similar a la formación de complejos de iones metálicos (ML_n).

I.5.1.3 Análisis de los resultados a través del modelo de equilibrios sucesivos

El segundo método utilizado para determinar la estequiometría y los valores de las constantes de cada equilibrio de asociación por puentes de hidrógeno, es el modelo propuesto en este trabajo (ecuaciones I.24 y I.26 o las ecuaciones I.24a y I.26a reportadas en el anexo B).

La evaluación de los parámetros termodinámicos se obtienen a partir de un ajuste de regresión no lineal de los datos experimentales de $E_{1/2}$ como una función de la concentración de DH (Microcal Origin© V.4.1 de Microcal Software). El método es iterativo y provee un valor

mínimo del parámetro estadístico que representa la sumatoria de mínimos cuadrados (chi^2), con un intervalo de confianza del 95% (ver anexo B).

La Figura I.4 muestra la variación en los potenciales de media onda experimentales de las ondas de reducción $Q/Q^{\cdot-}$ y $Q^{\cdot-}/Q^{2-}$, con respecto a la concentración de metanol. También se muestra el ajuste obtenido (línea continua) a partir de las ecuaciones I.24 y I.26 respectivamente (ver Anexo B). Para obtener ajustes con una baja desviación estándar (σ) es necesario utilizar series con más de 30 pares de datos experimentales. El límite de convergencia seleccionado fue menor al error experimental en la medición de los potenciales (± 2 mV).

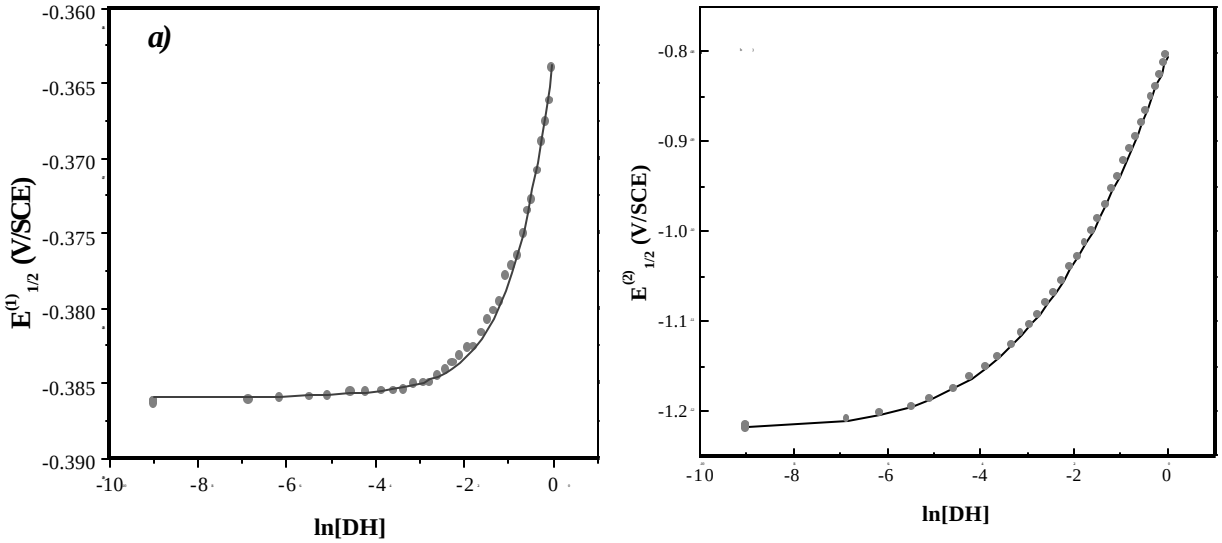


Figura I.3. Variaciones del potencial de media onda de los procesos de reducción de 1,4-benzoquinona en función de la concentración de metanol en DMSO: (○) datos experimentales; (línea continua) ajuste de acuerdo al modelo de *n* y *m* equilibrios sucesivos. a) Proceso I, $E_{1/2}^{(1)}$ $(Q/Q^{\cdot-})$, Eq. I.24; b) proceso II, $E_{1/2}^{(2)}$ $(Q^{\cdot-}/Q^{2-})$, Eq. I.27.

En la tabla I.2 se reportan los valores $\boldsymbol{b}_i^{(1)}$ y $\boldsymbol{b}_i^{(2)}$ obtenidos del mejor ajuste de los resultados experimentales. La posibilidad de que varios conjuntos de constantes refinadas, puedan reproducir las curvas experimentales fue minimizada al utilizar diferentes valores iniciales de β_i, en el ajuste no lineal de los datos experimentales. Además, los valores de β_i reportados presentan el comportamiento esperado para un sistema de equilibrios sucesivos, tal como se demostrará después (mediante diagramas de distribución de especies, sección I.5.1.5). Es

decir el valor de la constante de equilibrio parcial va disminuyendo a medida que aumenta el número de moléculas de DH asociadas.

Las constantes de asociación obtenidas en estas condiciones son dependientes principalmente de la temperatura, del disolvente y de la fuerza iónica (tipo y concentración del electrolito soporte), por lo que en caso de variar alguna de estas condiciones se puede esperar una variación en el valor de la constante de asociación.(REF)

Tabla I.2. Número de moléculas de metanol asociadas con Q^{-} (*n*) y Q^{2-} (*m*), y constantes de equilibrio relacionadas con el anión radical, $\beta_i^{(1)}$ y para el dianión $\beta_i^{(2)}$. Los valores fueron obtenidos a partir del mejor ajuste de datos experimentales (tres series de datos) de $E_{1/2}^{(1)}$ y $E_{1/2}^{(2)}$ como una función de ln[MeOH]; obtenidos mediante un ajuste no lineal , de acuerdo a las ecuaciones I.24 y I.26.

Estequiometrías	$\beta_i^{(1)}$ *	$\beta_i^{(2)}$ *
1	0.81 (±0.02)	$2.9\ (\pm 0.3) \times 10^2$
2		$4.83\ (\pm 0.01) \times 10^4$
3		$3.8\ (\pm 0.1) \times 10^5$
4		$5.80(\pm 0.08) \times 10^6$
5		$2.1(\pm 0.5) \times 10^2$
6		$1.95\ (\pm 0.03) \times 10^7$
r †	0.998	0.999

* Las unidades de β_i son M^{-i}. † Coeficiente de correlación.

Es importante remarcar que la variación de $E_{1/2}$ en un intervalo de [DH] de 0 a 1.0 M, se puede simular teóricamente (Figura I.4), para reproducir el comportamiento experimental se utiliza la simulación digital (DigiSim 3.03 distribuido por Bioanalytical Systems Inc), mediante el cual se trazan los voltamperogramas empleando un modelo de equilibrios de asociaciones sucesivas cuyos valores de constantes de equilibrio (K_i) se obtienen a partir de los valores de β_i reportados en la tabla I.2.

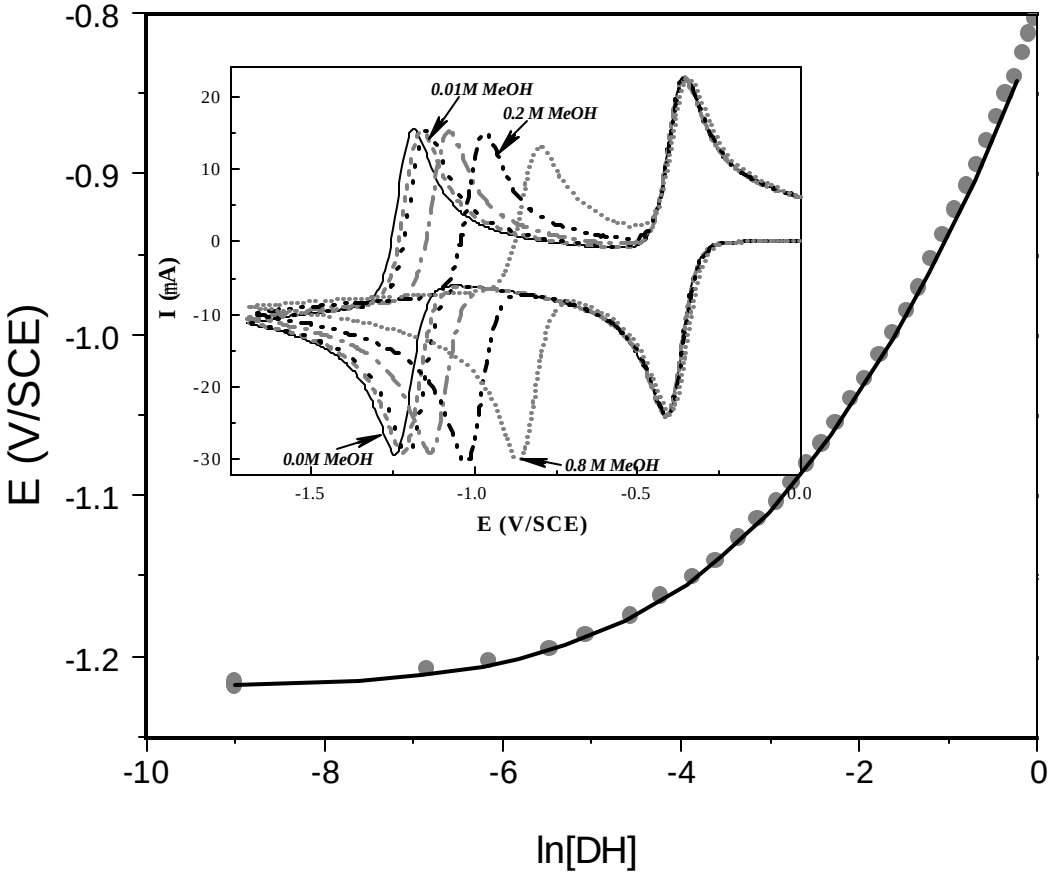


Figura I.4. Variaciones del potencial de media onda del segundo proceso de reducción de 1,4-benzoquinona ($Q^{\cdot -}/Q^{2-}$) en función de la concentración de metanol en DMSO: (○) datos experimentales; (línea continua) valores obtenidos a partir de la simulación de voltamperogramas (con DigSim 3.01, figura insertada), empleando un modelo de *n* y *m* equilibrios sucesivos y los valores de las constantes reportadas en la Tabla I.2.

A partir del ajuste de los datos experimentales, se determinó que el máximo número de especies asociadas a $Q^{\cdot -}$ es 1, en el intervalo de concentraciones de DH de 0 a 1 M; sin embargo, considerando que el valor de la constante de asociación $\beta_i^{(1)}$ es menores a 1.0, se puede concluir que los procesos de asociación entre $Q^{\cdot -}$ y DH son poco cuantitativos y que la concentración de $Q^{\cdot -}$ libre es importante para cualquier concentración de DH, dentro del intervalo antes mencionado. Para el caso de la asociación de Q^{2-} con DH se encontró que en este mismo intervalo, el número de moléculas de metanol que se pueden asociar es de 1 a 6. Considerando que los valores de $\beta_1^{(2)}$ son superiores a 300, se puede establecer que los equilibrios de asociación

son cuantitativos, lo cual es consistente con las más importantes variaciones del potencial de media onda que experimenta la onda de reducción del par $Q^{\cdot-}/Q^{2-}$.

I.5.1.4 Consideraciones implícitas en el modelo de asociaciones por puentes de hidrógeno

Los procesos de reducción de la quinona en presencia de metanol, se pueden representar como procesos globales; estos procesos van de un estado de reactivos a un estado de productos a través de una reacción electroquímica y una reacción de asociación acoplada. Para el caso en el que la reacción química ocurre altas velocidades, el proceso de reducción y asociación se puede representar como una sola etapa. Tal es el caso de la segunda reducción de la quinona, el esquema de reacción se representa como $Q^{\cdot-} + e^- + mDH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_m$; la energía libre de este equilibrio se puede representar como la suma de energías libres de cada uno de los procesos involucrados.[55] La energía libre para un proceso redox se representa como:

$$\Delta G_{elec} = -nFE° \qquad \text{(I.32)}$$

y la energía libre para una reacción química:

$$\Delta G_r = -RT \ln \beta_r \qquad \text{(I.33)}$$

donde F es la constante de Faraday, $E°$ el potencial estándar, R la constante de los gases, T la temperatura y β_r la constante de equilibrio. Considerando que la suma de dos equilibrios químicos conlleva a la suma de sus energías libres.[55,57]

$$\begin{array}{rll} Q^{\cdot-} + e^- \rightleftharpoons Q^{2-} & \Delta G = -nF\,(-1.21) \\ + \\ Q^{\cdot-} + mDH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_m & \Delta G = -RT \ln \beta_m \\ \hline Q^{\cdot-} + e^- + mDH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_m & \Delta G_{tot} = -nF\,(-1.21) - RT \ln \beta_m \end{array} \qquad \text{(I.34)}$$

Por lo tanto, para cada una de las posibles formas asociadas de Q^{2-} se puede obtener el valor del potencial estándar a partir de la ecuación

$$E°_{(Q\cdot-/Q2-(DH)m} = -\Delta G_{tot}/nF = -1.21 + RT/nF \ln \beta_m \qquad \text{(I.35)}$$

En la tabla I.3 se muestran los valores de potencial de energía libre de Gibbs estándar para los proceso de reducción de la benzoquinona en presencia del metanol. Se puede observar que a medida que se incrementa el número de moléculas asociadas, el valor del potencial estándar se vuelve menos negativo y el valor de la energía libre disminuye, indicando que el proceso de reducción es energéticamente más favorable.

Tabla I.3. Valores de potencial estándar y de energía libre de Gibbs para cada uno de los posibles equilibrios de reducción de la quinona en presencia de metanol.

Equilibrio	E° (V/SCE)	E° (V/SHE)	DG° (kJ mol^{-1})
$Q + e^- \rightleftharpoons Q^{\cdot -}$	-0.385	-0.144	13.893
$Q^{\cdot -} + e^- \rightleftharpoons Q^{2-}$	-1.21	-0.969	93.494
$Q^{\cdot -} + e^- + DH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)$	-1.06	-0.821	79.214
$Q^{\cdot -} + e^- + 2DH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_2$	-0.929	-0.688	66.381
$Q^{\cdot -} + e^- + 3DH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_3$	-0.875	-0.634	61.171
$Q^{\cdot -} + e^- + 4DH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_4$	-0.804	-0.563	54.321
$Q^{\cdot -} + e^- + 5DH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_5$	-1.07	-0.830	80.082
$Q^{\cdot -} + e^- + 6DH \rightleftharpoons Q^{2-}(DH)_6$	-0.773	-0.532	51.330

Para establecer la posible conformación estructural que presentan los complejos asociados se recurre a los cálculos teóricos, a través de los métodos semiempíricos como el MP3. Utilizando dinámica molecular se logra la optimización de la geometría molecular y a través de la minimización de la energía se obtiene una de las conformaciones más probables. Un esquema de la posible estructura química de los complejos asociados de Q^{2-} con MeOH, se muestra en la Figura I.5. Las estructuras posibles han sido obtenidas por optimización de la geometría, en el vacío, utilizando el program Hyperchem v.6.0 de Hypercube. Se observa que el átomo de hidrógeno del alcohol se orienta hacia el oxígeno de la quinona[(63)], obteniéndose una distancia entre el hidrógeno y el oxígeno menor a la suma de los radios atómicos, sugiriéndose la presencia de una interacción por puentes de hidrógeno entre estas dos moléculas. Para estequiometrías

mayores a 6, es posible que exista un impedimento estérico, en el que es determinante la estructura del alcohol.

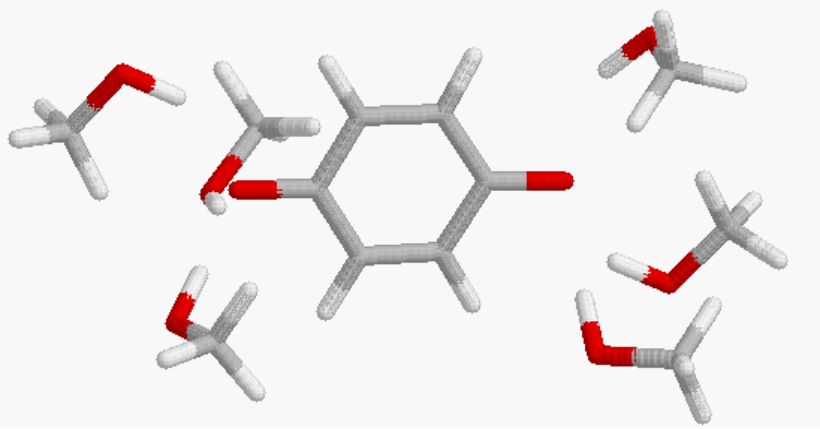


Figura I.5. Esquema del complejo $Q^{2-}(DH)_6$ formado por asociación por puentes de hidrógeno entre Q^{2-} y MeOH. Las geometrías fueron optimizadas empleando el programa Hyperchem 6.0 (Hypercube™).

I.5.1.5 Diagramas de distribución de las especies asociadas y del número promedio de ligantes

Con el propósito de establecer los intervalos de concentración de metanol en los cuales existe cada una de las especies asociadas, se procedió a la construcción de dos diagramas de distribución de especies (DDE) para la semiquinona y el dianión, empleando la ecuación I.30. Para construirlos se utilizaron los valores de $\beta_i^{(1)}$ y $\beta_i^{(2)}$ de la tabla I.2.

El diagrama de distribución de fracciones molares para las especies formadas por asociación entre la semiquinona $Q^{\cdot-}$ y el metanol, en función del logaritmo de la concentración de metanol se muestra en la Figura I.6. En el intervalo de concentración de metanol de 0 a 0.1 M, la especie predominante es la $Q^{\cdot-}$ libre y se encuentra en coexistencia con una pequeña fracción de $Q^{\cdot-}(DH)$. A concentraciones mayores a 0.1 M, se observa que la fracción de $Q^{\cdot-}(DH)$ comienza a incrementarse sin llegar a predominar respecto a la fracción de $Q^{\cdot-}$ libre. Esto significa que, a concentraciones cercanas a 1 M, existe una mezcla de las dos especies posibles de $Q^{\cdot-}(DH)$, y por lo tanto sería poco probable obtener valores de *n* enteros al emplear el método de un solo equilibrio. Este diagrama permite entender por qué al aplicar la ecuación I.6, utilizada por Gupta y Linschitz, para analizar los resultados experimentales de $E_{1/2}^{(1)}$ se obtiene un valor de n= 0.4, indicando que este valor representa un promedio ponderado del número de moléculas de metanol

asociadas a $Q^{\cdot-}$. Además, estos diagramas permiten establecer el intervalo de concentraciones de DH en el que predomina una de las diferentes especies asociadas.

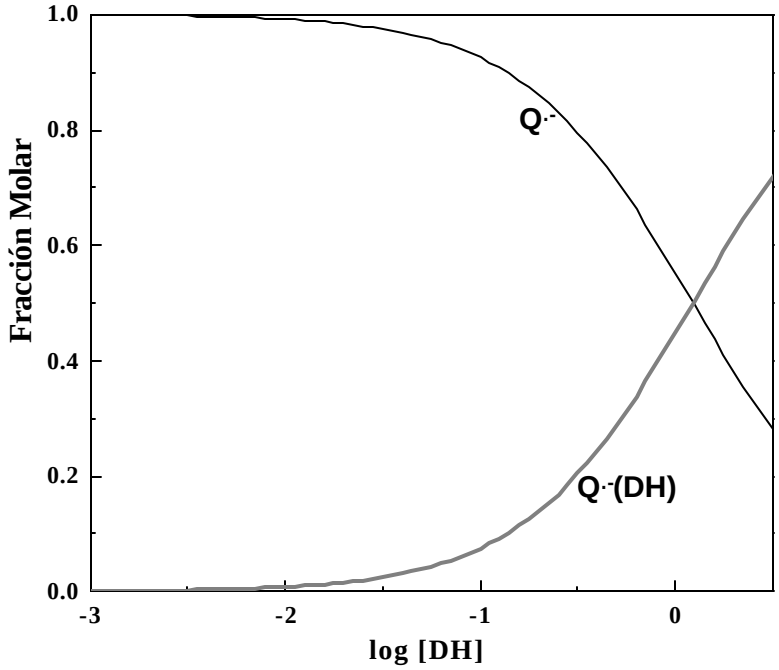


Figura I.6. Diagrama de distribución de fracciones molares para las diferentes especies (indicadas dentro de la figura) formadas durante la asociación de $Q^{\cdot-}$ con MeOH en DMSO. El diagrama fue construido empleando las constantes de equilibrio obtenidas con el modelo de n y m equilibrios sucesivos, contenidas en la Tabla I.2.

En la figura I.7 se muestra el diagrama de distribución de especies para Q^{2-} en función de la concentración de metanol. De manera general, se observa que en el intervalo de concentraciones manejado experimentalmente siempre coexisten más de 2 especies. En este diagrama se puede observar que las especies asociadas que llegan a predominar (mayor fracción molar) son $Q^{2-}(DH)_2$ y $Q^{2-}(DH)_4$, pero ninguna de las especies propuestas puede existir en un porcentaje cercano al 100%. Por otra parte, cuando la especie $Q^{2-}(DH)_2$ presenta su máxima fracción molar, las especies $Q^{2-}(DH)_1$, $Q^{2-}(DH)_3$ coexisten en igual o mayor proporción. De manera similar, en el máximo para la especie $Q^{2-}(DH)_4$, las especies $Q^{2-}(DH)_3$, $Q^{2-}(DH)_6$ coexisten también en igual o mayor proporción. En este caso la fracción molar de $Q^{2-}(DH)_5$ es demasiado pequeña, a consecuencia del valor obtenido para su constante de asociación. Se demuestra también que la especie asociada con 6 moléculas de metanol $Q^{2-}(DH)_6$ tiende a

predominar, como única especie, a concentraciones cercanas a 1 M. Por razones estéricas, se considera que es poco probable la existencia de especies asociadas con un número de moléculas de metanol superior a 6.

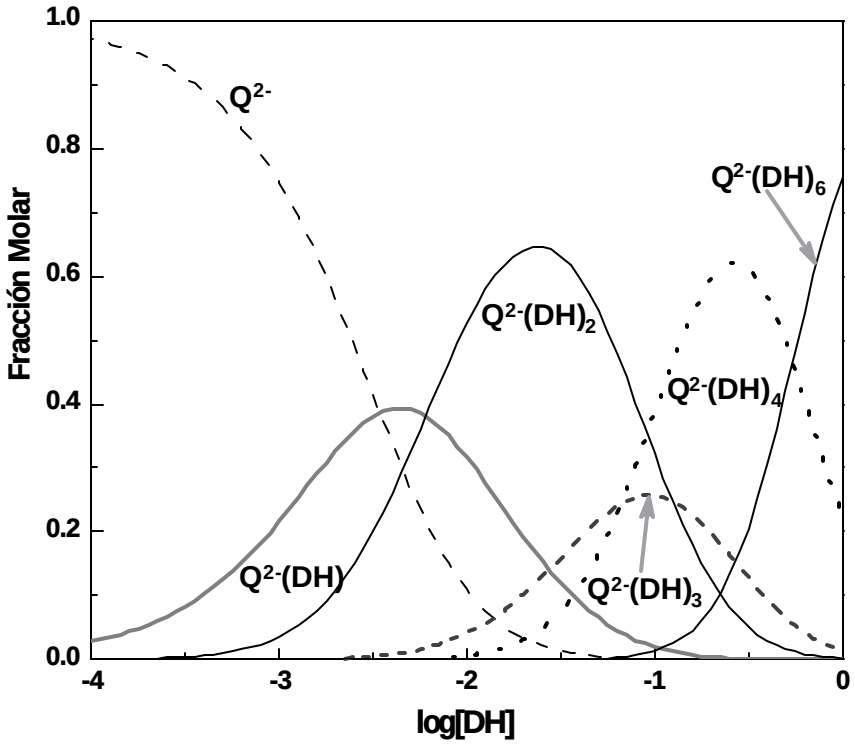


Figura I.7. Diagrama de distribución de fracciones molares para las diferentes especies (indicadas en la figura) formadas durante la asociación de Q^{2-} con MeOH en DMSO. El diagrama fue construido empleando las constantes de equilibrio ($\beta_i^{(2)}$) reportadas en la Tabla 2.

De la figura I.7 es posible observar que en un intervalo de concentraciones de 0.01 a 0.075 M de metanol (intervalo ***1***, Tabla I.1), se da la existencia de las especies $Q^{2-}(DH)$, $Q^{2-}(DH)_2$ y $Q^{2-}(DH)_3$, por lo que al aplicar la ecuación de un solo equilibrio global (ecuación I.7) se obtiene un valor promedio para *m* de 2.37 (Tabla I.1); en el intervalo de 0.08 a 0.45 M (intervalo ***2***, Tabla I.1), existen las especies $Q^{2-}(DH)_3$, $Q^{2-}(DH)_4$ y en una fracción menor $Q^{2-}(DH)_6$, por lo que se obtiene un valor promedio para *m* de 4.11 (Tabla I.1) y a concentraciones mayores de 0.45 M de metanol (intervalo ***3***, Tabla I.1), la fracción molar mayor es la de $Q^{2-}(DH)_6$ pero aun existen especies de menor estequiometría, esto explica el valor fraccionario de 5.5, obtenido con la ecuación I.7 aplicada a este intervalo de concentraciones de metanol (Tabla I.1).

De esta manera, los diagramas de distribución construidos a partir de las constantes de formación sucesivas permiten proponer una explicación de los valores fraccionarios, obtenidos para el número de moléculas asociadas a las especies Q^- y Q^{2-} con donadores de puentes de hidrógeno, evaluados a través del modelo que considera un solo equilibrio de asociación.

Una representación resumida de los diagramas de distribución de fracciones molares es el diagrama del número promedio de ligantes ($\bar{n}$), en el cual se representa el número promedio de moléculas de DH asociadas en función de la concentración del donador de puentes de hidrógeno (ecuación I.31).

En la figura I.8 se muestra el diagrama que representa el número promedio de moléculas de metanol que se han asociado al dianión de la benzoquinona, para cada una de las concentraciones del metanol. Se observa que el número de moléculas de metanol asociadas se incrementa constantemente al aumentar la concentración del DH y que en el intervalo de concentraciones en las que predomina la especie $Q^{2-}(DH)_2$ ($10^{-2.5}$ – $10^{-1.5}$ M) existe la formación de una pequeña meseta.

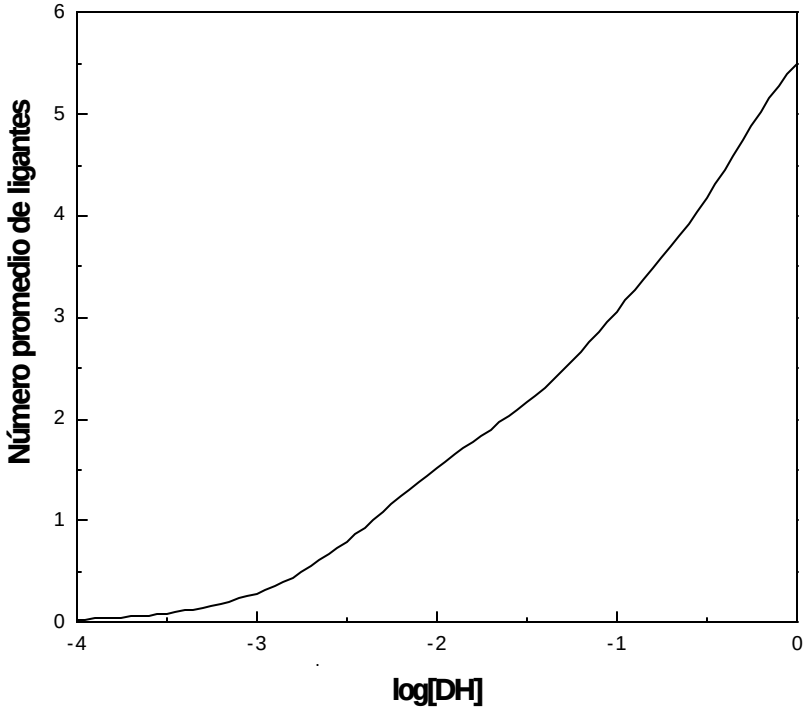


Figura I.8. Diagrama del número promedio de ligantes para las diferentes especies formadas durante la asociación de Q^{2-} con MeOH en DMSO. El diagrama fue construido empleando las constantes de equilibrio ($\beta_i^{(2)}$) reportadas en la Tabla I.2.

Empleando el modelo de equilibrios sucesivos dependiente de la concentración, fue posible determinar los equilibrios de asociación por puentes de hidrógeno que existen entre los intermediarios de reducción de la benzoquinona y el metanol. De la misma manera se utilizaron los diagramas de distribución de fracciones molares y del número promedio de ligantes para representar estas especies como una función de la concentración del donador de puentes de hidrógeno.

I.5.2. Análisis de la asociación entre duroquinona (DQ) con metanol (MeOH).

Dentro del desarrollo del modelo de equilibrios sucesivos, el siguiente paso fue demostrar que el modelo es aplicable en el estudio de la asociación por puentes de hidrógeno, entre los intermediarios de reducción de otras quinonas con el mismo metanol. Para demostrar esto, se caracterizó a la tetrametil-1,4-benzoquinona (DQ) (Esquema I.1) en presencia de metanol. El propósito de seleccionar esta quinona, que contiene 4 grupos metilos, consiste en determinar un posible efecto estérico sobre los procesos de asociación.

El comportamiento voltamperométrico de la tetrametil-1,4-benzoquinona (DQ) en presencia de metanol se muestra en la Figura I.9. El comportamiento de DQ en ausencia de metanol (Figura I.9a), presenta las dos señales voltamperométricas (I y II), correspondientes a la formación de semiquinona $DQ^{\cdot -}$ y la quinona dianión DQ^{2-}.[22,37] respectivamente. Al incrementarse la concentración de metanol, las señales voltamperométricas I y II, se mueven hacia potenciales menos negativos, debido a la estabilización por los puentes de hidrógeno de $DQ^{\cdot -}$ y DQ^{2-} con el metanol. El desplazamiento de la señal I es pequeño, mientras que el de la señal II es más importante (Fig. I.9b-g).

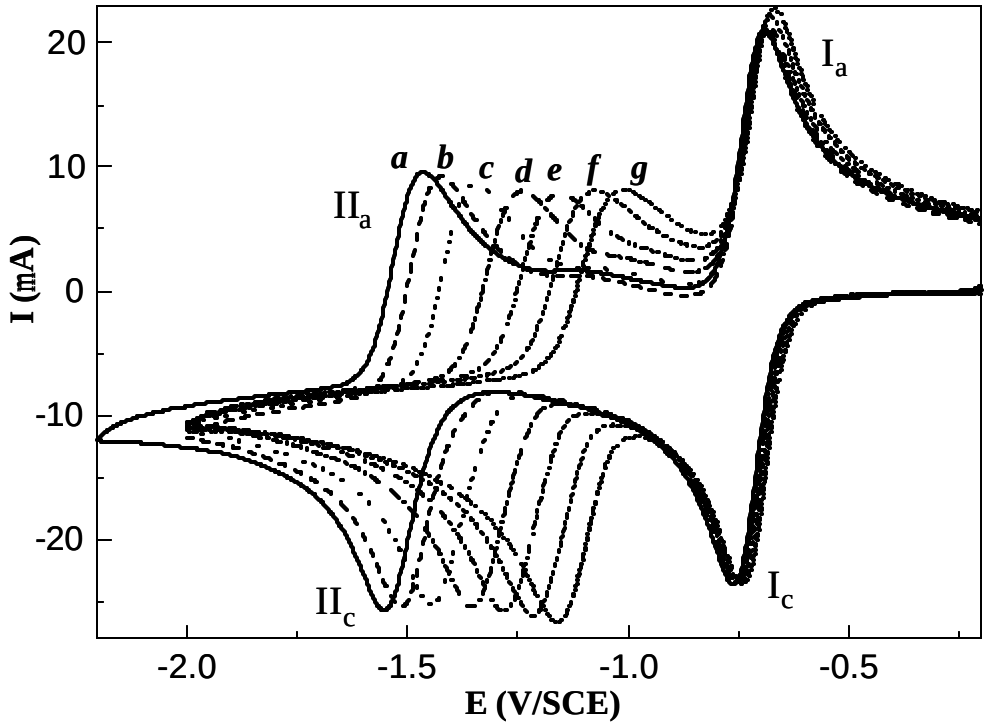


Figura I.9. Voltamperogramas típicos obtenidos de una solución de 2 mM de tetrametil-1,4-benzoquinona en 0.2 M n-Bu_4NPF_6 en DMSO, a diferentes concentraciones de metanol a) 0.0, b) 7.7, c) 37, d) 118, e) 256, f) 484 y g) 759 mM. Las condiciones experimentales incluyen: un electrodo de trabajo de carbón vítreo con ϕ=3mm, una velocidad de barrido (v) de 0.1 Vs^{-1} y una temperatura de 25ºC.

La figura I.10 muestra la variación de los potenciales de media onda experimentales de las ondas I y II, para los procesos de reducción $DQ/DQ^{\cdot-}$ y $DQ^{\cdot-}/DQ^{2-}$, con respecto a la concentración de metanol. Así también se muestran el ajuste respectivo (línea continua), obtenido con la regresión no lineal de las ecuaciones I.24 y I.26**(31)**. Se puede observar que el potencial de media onda de la señal I tiene una variación de 28 mV, cuando la concentración de metanol es de 1.0 M; mientras que, para el proceso redox II, la variación es mayor a 450 mV. La magnitud de esta variación es indicativa de que la fuerza de la interacción entre DQ^{2-} con el metanol es más importante que en el caso de $DQ^{\cdot-}$.

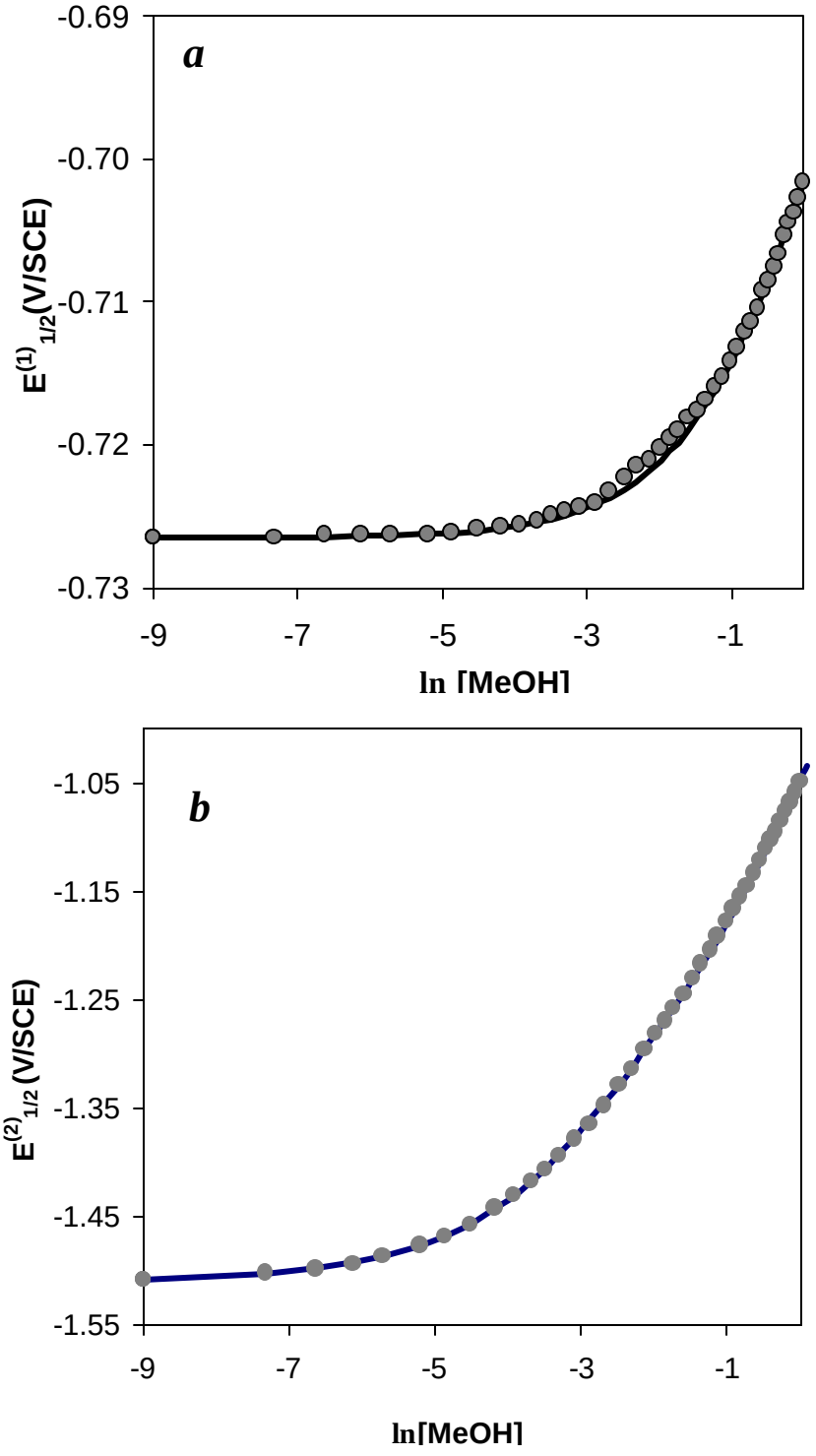


Figura I.10. Variaciones del potencial de media onda de los procesos de reducción de tetrametil-1,4-benzoquinona en función de la concentración de metanol en DMSO: (○) datos experimentales; (línea continua) ajuste de acuerdo al modelo de *n* y *m* equilibrios sucesivos. a) Proceso I, $E_{1/2}^{(1)}$ ($DQ/DQ^{\cdot-}$), Ecuación I.24; b) proceso II, $E_{1/2}^{(2)}$ ($DQ^{\cdot-}/DQ^{2-}$), Ecuación. I.26.

Tabla I.4. Número de moléculas de metanol, asociadas con $DQ^{\cdot-}$ (*n*) y DQ^{2-} (*m*) con su respectiva constante de equilibrio $b_i^{(1)}$ y $b_i^{(2)}$, obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales($E_{1/2}^{(1)}$ -ln[DH].y $E_{1/2}^{(2)}$ -ln[DH]) respectivamente.

$b^{(1)}(M^{-n})$	**DQ con MeOH**
$b_1^{(1)}$	1.2 (±0.04)
$b_i^{(2)}(M^{-m})$	
$b_1^{(2)}$	$3.5\ (\pm 0.6) \times 10^2$
$b_2^{(2)}$	$1.5\ (\pm 0.2) \times 10^4$
$b_3^{(2)}$	$4.2\ (\pm 0.4) \times 10^5$
$b_4^{(2)}$	$1.03\ (\pm 0.08) \times 10^7$
$b_5^{(2)}$	$3.5\ (\pm 0.3) \times 10^6$
$b_6^{(2)}$	$6.71\ (\pm 0.03) \times 10^8$

Del ajuste de los valores experimentales de potencial de media onda con las ecuaciones I.24 y I.26 , la estequiometría del proceso de asociación, así como el valor de la constante de equilibrio βi son determinados. La tabla I.4 muestra los valores de $\beta_i^{(1)}$ y $\beta_i^{(2)}$, obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, para los procesos de asociación entre los intermediarios de reducción de DQ con el metanol. Los valores de las constantes de asociación obtenidos para las especies reducidas de la duroquinona (Tabla I.4), son más grandes que los valores obtenidos para las especies reducidas de 1,4-benzoquinona (Tabla I.2), indicando que el efecto estérico, en este caso, no es determinante para la asociación. En la sección II.4 se discutirán los efectos determinantes que explican esta diferencia.

En el caso particular de la asociación entre $DQ^{\cdot-}$ con metanol, en el intervalo de concentraciones de 0 a 1.0 M, el número máximo de especies asociadas es 1 y el correspondiente valor de la constante de asociación es 1.2 M^{-1}. Esto permite concluir que el proceso de asociación entre $DQ^{\cdot-}$ con metanol, está desplazado hacia los reactivos. En el caso de la asociación entre DQ^{2-} con metanol, en un intervalo de concentraciones de 0 a 1 M, el número de moléculas de metanol que pueden asociarse van de 1 hasta 6, y los valores de las constantes de asociación

indican que los procesos de asociación son cuantitativos. Estos resultados son consistentes con las grandes variaciones presentadas en el potencial de media onda de $DQ^{\cdot-}/DQ^{2-}$.

Con la finalidad de establecer el intervalo de concentraciones de metanol, en el que predomina cada uno de los complejos asociados, se construyeron diagramas de distribuciones molares, empleando la ecuación I.30.[30,32,60]

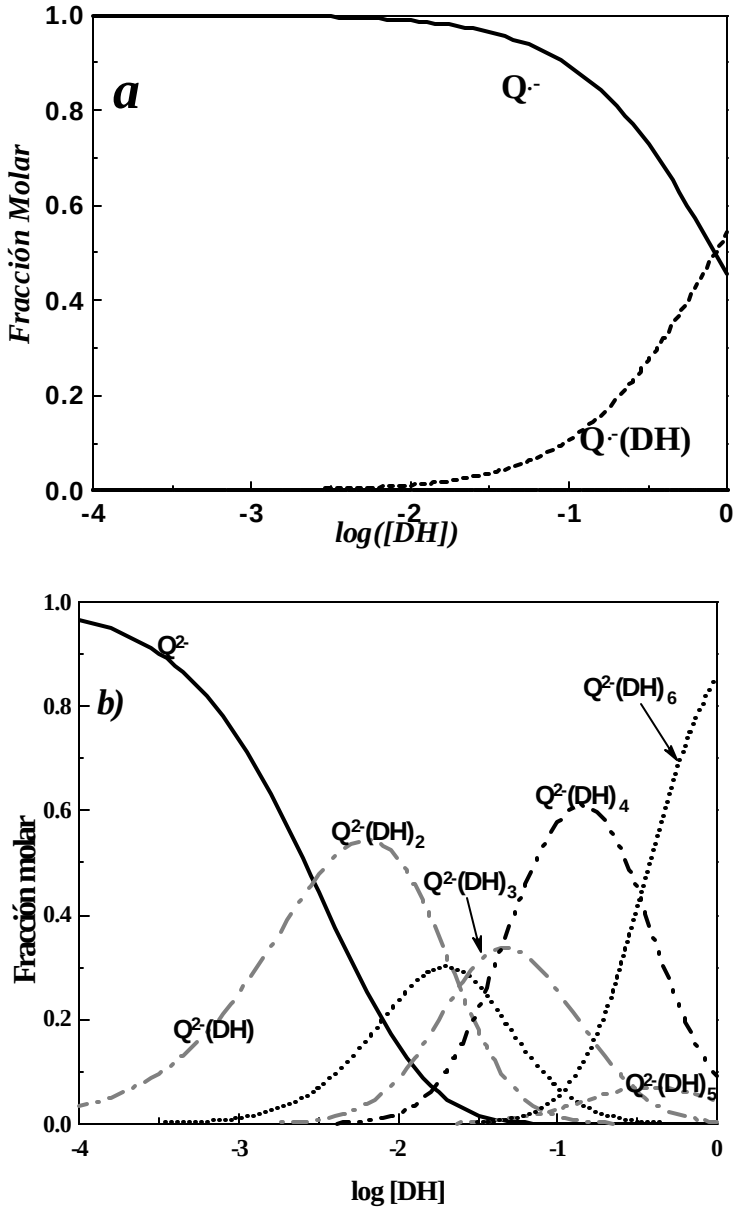


Figura I.11 Diagramas de distribuciones molares para las diferentes especies asociadas de los intermediarios de reducción de DQ: a)$Q^{\cdot-}(DH)_n$ y b)$Q^{2-}(DH)_m$, con DH = MeOH, en DMSO. Los diagramas fueron trazados empleando los valores de las constantes de equilibrio contenidas en la Tabla I.4.

La figura I.11 muestra un diagrama de distribuciones molares como una función de la concentración de metanol para las especies formadas durante la asociación de $DQ^{\cdot-}$ y DQ^{2-} con metanol. En la figura I.11a, en un intervalo de concentraciones de 0 a 1 M, la especie predominante es $Q^{\cdot-}$ la cual coexiste con una fracción de la especie $Q^{\cdot-}(DH)$. A concentraciones mayores de 0.1 M se incrementa la fracción de $Q^{\cdot-}(DH)$ y empieza a predominar a concentraciones mayores de 1.0 M. La Figura I.11b muestra el diagrama de distribuciones molares para Q^{2-}. En el diagrama se indica que las especies predominantes son $Q^{2-}(DH)$, $Q^{2-}(DH)_2$, $Q^{2-}(DH)_4$ y $Q^{2-}(DH)_6$ además, ninguna especie existe en un porcentaje cercano al 100%. Esto significa que a cualquier concentración de metanol coexisten varias especies.

I.5.3 Análisis de la asociación entre benzoquinona (BQ) con etilenglicol ($Et(OH)_2$)

Con el fin de mostrar la versatilidad del modelo de asociación sucesiva, se abordó la caracterización de la benzoquinona con un alcohol de diferente naturaleza al de metanol, en este caso el etilenglicol. El propósito de seleccionar este tipo de alcohol, consiste en el hecho de que el etilenglicol contiene en su estructura dos grupos hidroxilo que pueden permitir la intensificación de los efectos asociativos.

El estudio de los equilibrios de asociación entre la semiquinona $Q^{\cdot-}$ y el dianión Q^{2-} con el etilenglicol, se realizó en condiciones similares a la utilizada para el caso del estudio con el metanol. La Figura I.12 muestra los voltamperogramas para la benzoquinona a diferente concentración de etilenglicol $Et(OH)_2$.

En la Figura I.12, se puede observar que al aumentar la concentración del DH no existe pérdida de la reversibilidad de los dos procesos de reducción de la quinona; además, el primer proceso presenta desplazamientos de potencial pequeños, mientras que el segundo varía bastante al adicionar el $Et(OH)_2$. Comparando los sistemas de BQ con MeOH y con $Et(OH)_2$ se puede observar que la interacción entre el dianión de la quinona y el DH es mayor en el sistema con $Et(OH)_2$; ya que para una concentración de 0.1 M de $Et(OH)_2$, el potencial del segundo proceso varía más de 200 mV, mientras que con MeOH se requieren concentraciones mayores a 0.4 M para presentar el mismo desplazamiento. Los potenciales de media onda de las dos señales voltamperométricas de la benzoquinona, en función de la concentración de $Et(OH)_2$ se ajustaron

de acuerdo al modelo representado por las ecuaciones I.24 y I.26, con el fin de determinar cuantitativamente la interacción de los BQ^- y BQ^{2-} con el $Et(OH)_2$.

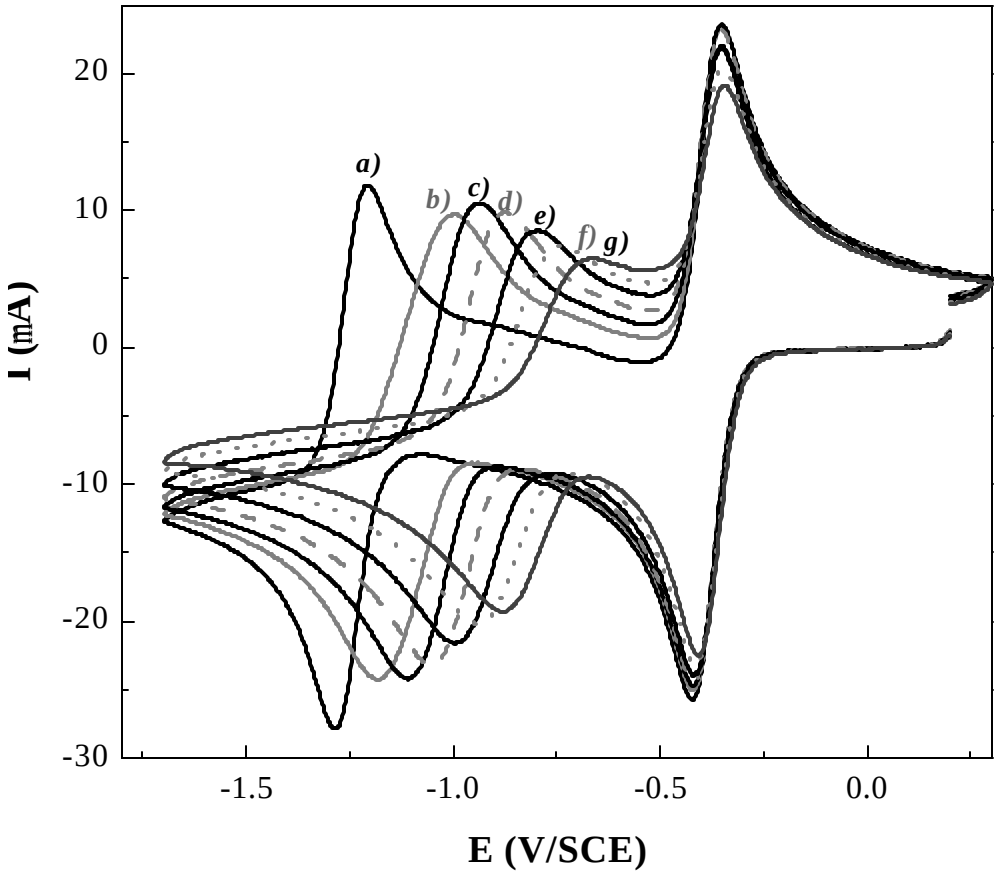


Figura I.12. Voltamperogramas típicos obtenidos de una solución de 2 mM 1,4-benzoquinona + 0.2 M n-Bu_4NPF_6 en DMSO, a diferentes concentraciones de etilenglicol: 0.0, b) 4.0, c) 13, d) 35, e) 83, f) 151 y g) 276 mM. Las condiciones experimentales incluyen: un electrodo de trabajo de carbón vítreo con ϕ=3mm, una velocidad de barrido (v) de 0.1 Vs^{-1} y una temperatura de 25ºC.

I.5.3.1 *Estequiometría y constantes de asociación para BQ^{2-} con $Et(OH)_2$.*

Los valores de $\beta_i^{(1)}$ y $\beta_i^{(2)}$ obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales, para la asociación de Q^- y Q^{2-} con el $Et(OH)_2$, se reportan en la Tabla I.5. Se puede observar que los valores de las constantes de asociación son mayores a las obtenidas para el caso del MeOH,

además no es posible detectar la especie $Q^{2-}(Et(OH)_2)$ ya que la especie que se forma cuantitativamente a bajas concentraciones es $Q^{2-}(Et(OH)_2)_2$. Los altos valores de $\beta_i^{(2)}$ pueden estar relacionados con el hecho que el DH presenta dos grupos hidroxilo capaces de formar puentes de hidrógeno.

Tabla I.5. Comparación del número de moléculas de DH, asociadas con Q^- y con Q^{2-} (*m* y *n*) y su respectiva constante de equilibrio $\beta_i^{(2)}$, para DH= MeOH y $Et(OH)_2$.Valores obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales($E_{1/2}^{(2)}$ -ln[DH]), empleando las ecuaciones I.24 y I.26.

$b^{(1)}(M^{-n})$	MeOH	$Et(OH)_2$
$b_1^{(1)}$	0.81 (±0.02)	1.65 (±0.05)
$b^{(2)}(M^{-m})$		
$b_1^{(2)}$	$2.9\ (\pm0.3)\times10^{2}$	$2.3\ (\pm0.3)\times10^{3}$
$b_2^{(2)}$	$4.83\ (\pm0.01)\times10^{4}$	$2.3\ (\pm0.2)\times10^{7}$
$b_3^{(2)}$	$3.8\ (\pm0.1)\times10^{5}$	$6.0\ (\pm0.6)\times10^{8}$
$b_4^{(2)}$	$5.80(\pm0.08)\times10^{6}$	$1.6\ (\pm0.6)\times10^{7}$
$b_5^{(2)}$	$2.1(\pm0.5)\times10^{2}$	$7.6\ (\pm0.2)\times10^{10}$
$b_6^{(2)}$	$1.95\ (\pm0.03)\times10^{7}$	

En el diagrama de distribución de especies para el sistema $Q^{2-}(Et(OH)_2)_m$ mostrado en la Figura I.13, se puede observar que la especie $Q^{2-}(Et(OH)_2)_2$ predomina en un amplio intervalo de concentraciones del DH, esto está relacionado con el valor tan grande obtenido para la constante $b_2^{(2)}$, provocando que cuando existe una relación de concentraciones entre la quinona y el DH libre de 1:1 ([DH]= 2×10^{-3}), se puede observar la formación del complejo con estequiometría 1:2.

En el diagrama del número promedio de ligantes mostrado en la Figura I.14, se puede observar que el complejo $Q^{2-}(Et(OH)_2)_2$ empieza a predominar desde bajas concentraciones y la gran estabilidad de éste se ve representada como una meseta en el intervalo de 10^{-3} a $10^{-1.5}$ M de etilenglicol. A mayores concentraciones del DH se favorece la formación de los complejos asociados con una estequiometría 1:3 (ver Figura I.13) y 1:5 (figuras I.13 y I.14). Para el caso de la estequiometría 1:3, aunque existe un intervalo de concentraciones de DH, en dónde su fracción es más grande que el de las demás especies, este intervalo es pequeño y no se refleja como una meseta en el diagrama de la Figura I.14.

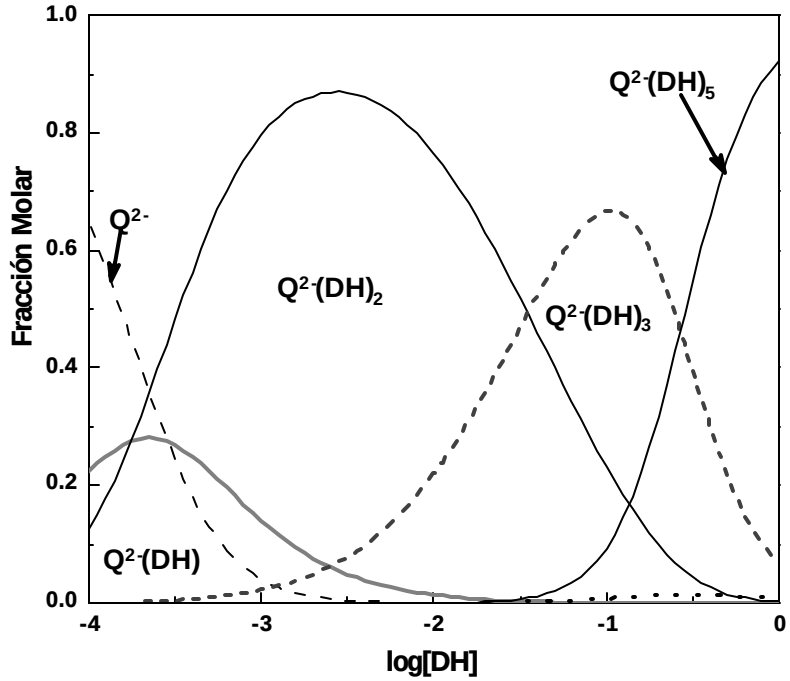


Figura I. 13. Diagrama de distribuciones molares para las diferentes especies formadas durante la asociación de BQ^{2-}con $Et(OH)_2$. El diagrama fue trazado empleando las constantes de equilibrio reportadas en la tabla I.5. En este caso DH= $Et(OH)_2$.

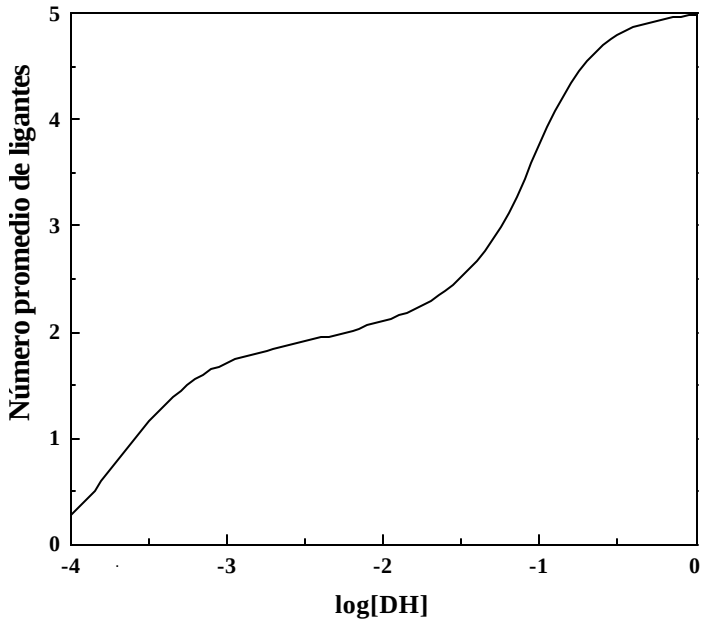


Figura I.14. Diagrama del número promedio de ligantes para las diferentes especies formadas durante la asociación de Q^{2-} con $Et(OH)_2$ en DMSO. El diagrama fue construido empleando las constantes de equilibrio ($\beta_i^{(2)}$) reportadas en la tabla 4.

Los posibles interacciones entre el dianión de la BQ con el etilenglicol se encuentran esquematizadas en la Figura I.15, en la que se representan las estructuras de 3 posibles complejos asociados. Se puede observar que los dos grupos –OH del diol están orientados hacia los oxígenos de la BQ, sugiriendo la formación de un doble puente de hidrógeno..



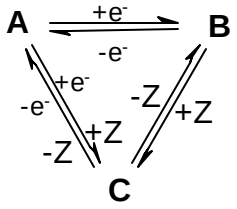
$Q^{2-}(Et(OH)_2)$ **$Q^{2-}(Et(OH)_2)_2$** **$Q^{2-}(Et(OH)_2)_4$**

Figura I.15. Esquema de los complejos formados durante la asociación de Q^{2-} con $Et(OH)_2$. Las geometrías fueron optimizadas empleando el programa Hyperchem v.6.0 (Hypercube™).

I.5.3.2 *Interferencia de la asociación entre BQ^{2-} con $Et(OH)_2$ sobre la cinética de transferencia de carga.*

Analizando el comportamiento voltamperométrico mostrado en la figura I.12, se puede observar que la separación de los potenciales de pico de los procesos de reducción y oxidación del par BQ^{-}/BQ^{2-} (proceso II) se va incrementando al aumentar la concentración de etilenglicol; es decir, el desplazamiento del pico anódico es mayor que el del pico catódico. Este comportamiento podría indicar que la cinética de transferencia de carga se modifica en presencia del etilenglicol, compitiendo con la cinética del proceso de asociación. Este comportamiento

electroquímico ha sido previamente descrito por J.M. Savéant para un proceso de reducción que presenta acoplado un proceso de formación de par iónico,[64] con una constante de equilibrio K muy cuantitativa.



Se ha establecido que cuando el proceso de formación del complejo asociado **C,** es cinéticamente rápido y la transferencia de electrones muy rápida, el potencial de media onda del proceso varía como una función tanto de la concentración de las especies Z, como de la constante de equilibrio *K*, de acuerdo a la ecuación I.36.[64]

$$E_{1/2} = E^{o} + \frac{RT}{F} ln(1 + K[Z]) \qquad \text{(I.36)}$$

En este modelo se considera que cuando K[Z] >> 1, la diferencia entre el potencial de media onda $E_{1/2}$ y el potencial estándar del par redox E^{o} (a [Z]=0) presentan un comportamiento linear con respecto a log(K[Z]), en donde la pendiente es de 59.6 mV/dec a 25°C.

Aun cuando la ecuación I.36 fue desarrollada para un proceso de formación de un par iónico de estequiometría 1:1, este modelo puede ser aplicado a las interacciones por puente de hidrógeno. En particular se considera la asociación del dianión Q^{2-} con ***m*** moléculas de etilenglicol a través de ***m*** etapas sucesivas.

$$Q^{\cdot -} + e^{-} \overset{E^{o}}{\rightleftharpoons} Q^{2-}$$

$$Q^{2-} + DH \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Q^{2-}(DH)$$

$$Q^{2-}(DH) + DH \overset{K_2}{\rightleftharpoons} Q^{2-}(DH)_2$$

$$\vdots$$

$$Q^{2-}(DH)_{m-1} + DH \overset{K_m}{\rightleftharpoons} Q^{2-}(DH)_m$$

De acuerdo al modelo de asociación utilizado, el potencial de media onda para el par redox Q^{-}/Q^{2-} en función de la concentración de $Et(OH)_2$ y de las constantes de equilibrio globales (β) puede ser descrito por la ecuación I.37

$$E_{1/2} = E^{o} + \frac{RT}{F}\ln(1 + \beta_1[DH] + \beta_2[DH]^2 + \beta_3[DH]^3) + \beta_4[DH]^4 + \beta_5[DH]^5)) \quad .....(I.37)$$

La ecuación I.37 se utiliza para describir las variaciones del potencial de media onda del proceso de reducción II de la quinona en presencia de $Et(OH)_2$ utilizando los valores de βi reportados en la tabla I.5 y considerando que la constante cinética de los proceso de asociación son altas, del orden de 1×10^{10} $M^{-1}s^{-1}$.

La figura I.16 muestra el comportamiento del $E_{1/2}$ y de los potenciales de pico anódico y catódico del proceso II, en función las constantes de equilibrio de los procesos de asociación y de la concentración de etilenglicol. El comportamiento mostrado por el $E_{1/2}$ es el esperado para un proceso monoelectrónico rápido (pendiente 59 mV/dec). Sin embargo, se puede observar que la pendiente asociada al potencial anódico es mayor (62 mV/dec) y la del potencial catódico es menor (56 mV/dec), provocando que la separación de picos se incremente al aumentar la concentración de etilenglicol. De acuerdo a lo descrito por J.M. Savéant, la variación diferente de los potenciales de pico es indicativo de que la cinética de transferencia de electrones está interfiriendo con el proceso de asociación.**(64)** Este efecto de la asociación aparece cuando la transferencia de electrón se encuentra inicialmente dentro de un proceso reversible o cuasi-reversible (energías de reorganización bajas), cuando se intensifica el proceso de asociación (se incrementa K y [Z]) el sistema redox tiende a la irreversibilidad y a ser controlado por la cinética de transferencia del electrón. Consecuentemente la separación del potencial de pico anódico y catódico se incrementa a medida que se favorece la asociación. La razón para este comportamiento es que la transferencia inversa del electrón para pasar de B→A se anula por la inmediata e irreversible trasformación del ión B a la especie asociada C.

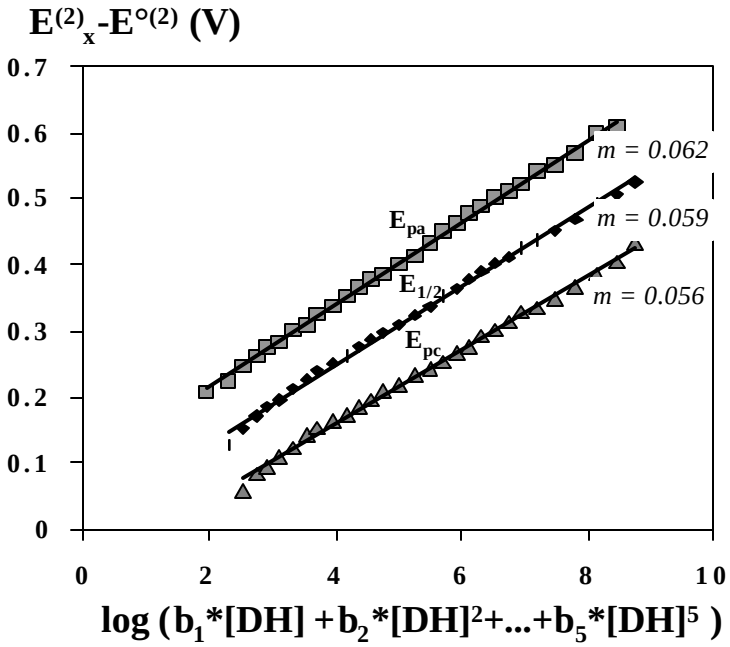


Figura I.16 Variación de los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) del proceso II, así como de los potenciales de pico catódico (E_c) y anódico (E_a), asociados al proceso II de la 1,4-benzoquinona, en función las constantes de equilibrio de los procesos de asociación y de la concentración de etilenglicol. Los voltamperogramas fueron obtenidos a una velocidad de 0.1 Vs^{-1}. La línea representa el ajuste de los datos a la ecuación I.33.

El proceso de oxidación de la especie asociada se puede ver como un mecanismo CE (químico-electroquímico), en donde existe un equilibrio de predisociación del complejo, de tal manera que se requiere una mayor energía para sobrepasar el equilibrio de predisociación y electroquímicamente, se presenta como un desplazamiento del potencial de oxidación hacia valores menos negativos.

Un punto a remarcar es que la termodinámica del proceso redox no se ve modificada por los factores cinéticos, es decir el potencial de media onda ($E_{1/2}$), al ser considerado la semisuma del potencial de pico anódico y potencial de pico catódico ((Ea+Ec)/2) no presenta efecto de la cinética de asociación.[(64)]

I.6 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha propuesto que la asociación por puentes de hidrógeno entre las especies reducidas de una quinona ($Q^{\cdot -}$ y Q^{2-}) con un donador de puentes de hidrógeno (DH) ocurre por etapas sucesivas que dependen de la concentración del DH. Utilizando este modelo se estableció un método para determinar los parámetros termodinámicos que caracterizan estos procesos de asociación. Este método se basa en un análisis voltamperométrico y se puede aplicar en los casos en que la molécula receptora de interés presente un comportamiento monoelectrónicamente reversible. Este método es de carácter general y puede ser extrapolado a otro tipo de sistemas.

El método propuesto ha permitido evaluar el número de moléculas de donador de puentes de hidrógeno que se asocian a especies aceptoras, a lo largo de un amplio intervalo de concentraciones de donador ,y también permite evaluar los valores de las constantes de asociación β_i de cada etapa.

En particular, se caracterizó el proceso de reducción de la 1,4-benzoquinona BQ el cual presenta equilibrios de asociación entre $BQ^{\cdot -}$ y BQ^{2-} con metanol. Se determinó que para una concentración 1.0 M de metanol, el número máximo de moléculas de DH que se asocian a $BQ^{\cdot -}$ es 1 y las que se asocian a BQ^{2-} son 6.

Con los valores de las constantes de asociación obtenidos fue posible construir los diagramas de distribución de especies y del número promedio de ligantes, los cuales permiten establecer la variación de la fracción molar de las diferentes especies asociadas con la concentración de DH. A partir de los diagramas de distribución fue posible también proponer una explicación a los valores fraccionarios del número de moléculas asociadas que se obtienen para $BQ^{\cdot -}$ y BQ^{2-} con metanol, utilizando la metodología propuesta por Gupta y Linschitz.

El modelo propuesto se aplicó a otros dos sistemas donde existen equilibrios de asociación, tal es el caso de la duroquinona con metanol y la benzoquinona con etilenglicol. Los valores de las constantes de equilibrio, obtenidas para el proceso de asociación entre las especies reducidas de DQ con metanol, son mayores a las obtenidas para las especies de BQ, esto significa que el efecto donador de carga de los grupos metilo sobre el carbonilo predomina sobre el posible efecto estérico, que dificultaría la asociación. Las constantes de asociación entre $Q^{\cdot -}$ y Q^{2-} con el

$Et(OH)_2$ son mayores a las obtenidas con metanol, esto sugiere la posibilidad de que los dos grupos -OH del diol participan en el proceso de asociación.

Se puede establecer que la benzoquinona neutra (BQ) no se asocia por puentes de hidrógeno al metanol ni al etilenglicol; sin embargo, se puede considerar que este tipo de interacciones podrían llevarse a cabo, utilizando donadores de puente de hidrógeno (DH) con una constante de acidez mayor a la de los alcoholes, de tal forma que los protones de DH puedan tener una mayor capacidad de interaccionar con los pares de electrones no compartidos del oxígeno, en el grupo carbonilo de la quinona. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos para la asociación entre la especie neutra de BQ con ácidos carboxílicos.

CAPÍTULO II

FACTORES QUE AFECTAN LA ASOCIACIÓN POR PUENTES DE HIDRÓGENO

II.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo I, se ha demostrado que los donadores débiles de protones logran estabilizar el estado reducido de la molécula receptora, a través de puentes de hidrógeno, por lo que la reducción de ésta es energéticamente más favorable. La estabilización de las especies aniónicas, a través de puentes de hidrógeno, provocan que la reactividad de la molécula reducida disminuya.[20,26] Por ejemplo, el carácter nucleofílico de los aniones de cualquier quinona disminuye a medida que su potencial de reducción es menos negativo. Este hecho en particular suscita un gran interés, dado que abre la posibilidad de manipular el potencial de reducción de las quinonas y consecuentemente su reactividad como nucleófilos.[65,66] Como ya se ha ilustrado de la comparación de benzoquinona y duroquinona en presencia de metanol y etilenglicol, esta reactividad puede ser fácilmente modificada controlando diversas variables. Por ejemplo, los estados de oxidación de la molécula receptora[20,45,46] y la estructura tanto del aceptor como del donador de puentes de hidrógeno. Aunque estos factores son importantes, también existen otros que permiten incidir sobre esta reactividad, tal es el caso de la estructura intrínseca de la quinona que puede tener diferentes tipos de hidrógeno como los hidroxílicos, fenólicos y los hidrógenos alfa, el tipo de disolvente y la temperatura.[67,68]

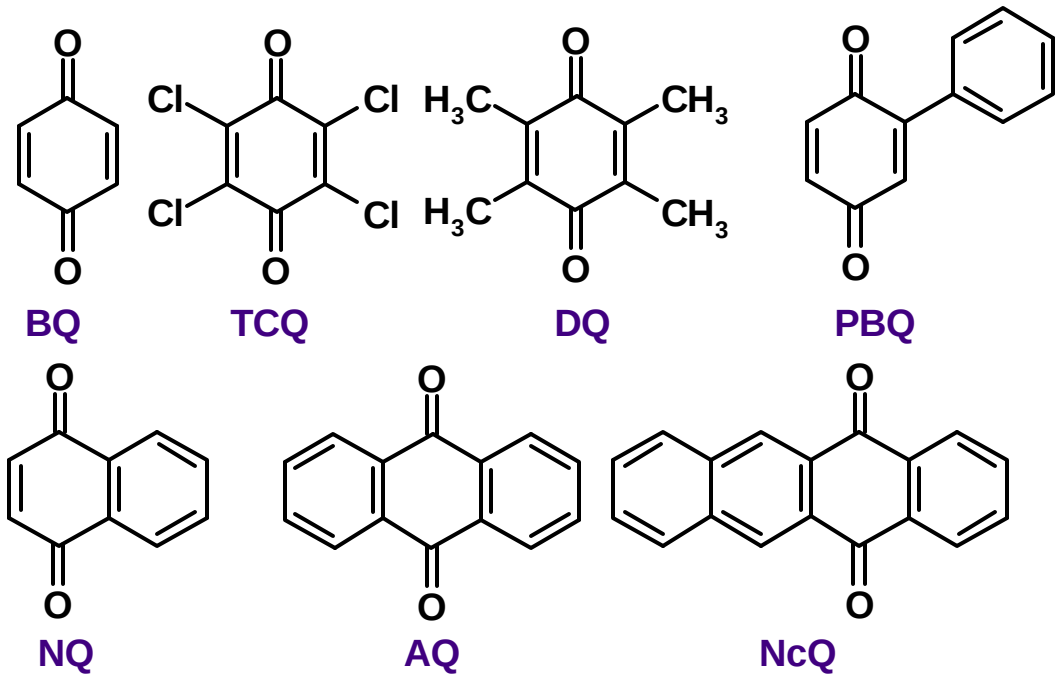
En este capítulo se reporta el estudio de la reducción electroquímica de varias quinonas en presencia de alcoholes *n*-ROH y de dioles 1,*n*-$R(OH)_2$. En este estudio se varía tanto la estructura química del donador como la del receptor de los puentes de hidrógeno. El efecto de variar la longitud de la cadena alifática de *n*-ROH y 1,*n*-$R(OH)_2$ sobre el proceso de asociación fue estudiado utilizando metanol (**MeOH**), etanol (**EtOH**), 1-propanol (**PrOH**), butanol (**BuOH**), etilenglicol (**Et(OH)$_2$**), 1,3-propanodiol (**Pr(OH)$_2$**) y 1,4-butanodiol (**Bu(OH)$_2$**). El efecto de la basicidad y de los hidrógenos alfa del núcleo quinoide fue estudiado considerando las siguientes quinonas (esquema II.1): 1,4-benzoquinona (**BQ**), tetracloro-1,4-benzoquinona (**TCQ**), tetrametil-1,4-benzoquinona (**DQ**), 2-fenil-1,4-benzoquinona (**PBQ**), 1,4-naftoquinona (**NQ**), 9,10-antraquinona (**AQ**) y 5,12-naftacenoquinona (**NcQ**) (Esquema II.1).

El disolvente, la temperatura y la posible formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, son otros de los efectos que se estudian en este capítulo. La caracterización de estos factores permitirá establecer las mejores condiciones para llevar a cabo la formación de puentes de hidrógeno. El efecto del disolvente se obtiene de la comparación y análisis de los

resultados obtenidos en tres disolventes con diferentes propiedades; el efecto de la temperatura se estudia en el intervalo de 20 a 60°C y el efecto de los puentes de hidrógeno intramolecular se estudian utilizando quinonas con grupos α-fenólicos.

En todos los casos, el análisis considera la variación del potencial de media onda como una función de la concentración del donador de protones. La estequiometría y la constante termodinámica de cada uno de los equilibrios de asociación se determinaron empleando el modelo de equilibrios de asociación consecutivos.

Utilizando diagramas de distribución de especies y del número promedio de ligantes, se obtiene una correlación entre la estructura química de Q y DH con los parámetros respectivos de los procesos de asociación por puentes de hidrógeno.



Esquema II.1. Quinonas estudiadas en los apartados II.3 a II.5 de este capítulo, 1,4-benzoquinona (**BQ**), tetracloro-1,4-benzoquinona (**TCQ**), tetrametil-1,4-benzoquinona (**DQ**), 2-fenil-1,4-benzoquinona (**PBQ**), 1,4-naftoquinona (**NQ**), 9,10-antraquinona (**AQ**) y 5,12-naftacenoquinona (**NcQ**).

II.2. ANTECEDENTES

El establecimiento de la estructura de un complejo enlazado por un puente de hidrógeno entre dos o más moléculas, es una tarea complicada y generalmente se ha abordado utilizando las técnicas espectroscópicas y los cálculos teóricos.[63,69] Desde el punto de vista de las técnicas electroquímicas, una elucidación estructural de esta naturaleza no es directa. Sin embargo, si se considera que el potencial redox de una especie es sensible a cualquier modificación de su ambiente químico, entonces el análisis de diferentes moléculas bajo ambientes químicos idénticos es una herramienta útil para hacer inferencias estructurales. Para realizar esta tarea, es conveniente considerar preliminarmente que existen varias formas en las que se puede dar el puente de hidrógeno y que estas formas van a modificar, de diferentes maneras, las propiedades de la molécula receptora, que dentro del contexto electroquímico deberá ser electroactiva. Dentro de los tipos de puente de hidrógeno que se pueden presentar, se puede citar al puente de hidrógeno intramolecular y el intermolecular. En el primer caso, estos puentes pueden ser simples o tricéntricos y modificarán de distinta forma las propiedades ácidas de los hidrógenos contenidos en las moléculas aceptoras y donadoras.[70,71] Ejemplos de este tipo de interacciones se presentan, por ejemplo, en el caso de las oxamidas, oxamatos,[70,71] quinonas hidroxisubstituidas, entre otros. Por otra parte, en el segundo caso se tiene también puentes de hidrógeno simples, dobles y triples. Dentro de los dobles, se tienen los bifurcados en los que un átomo electronegativo enlaza a dos hidrógenos o bien, un hidrógeno enlaza a dos átomos electronegativos. Ejemplos de esta clase de interacciones se pueden encontrar en los sistemas benzofenona-metanol (simple), adenina-timina (doble), guanina-citosina (triple), 1,2-difluoroetileno-HF (bifurcado).[1,2]

El establecimiento de alguna de estas variedades de puente de hidrógeno en un sistema electroquímico, tendrá sus particularidades y podrá influenciar de manera muy particular el comportamiento de un receptor electroactivo. De esta forma, en este capítulo se aborda el efecto de la estructura de la quinona y el donador de puentes de hidrógeno con el propósito de obtener información estructural utilizando series de compuestos bien definidos.

II.3 EFECTO DEL TAMAÑO DE LA CADENA ALIFÁTICA DE LOS ALCOHOLES

El efecto de incrementar el tamaño de la cadena alifática de los alcoholes se ejemplifica con el estudio de la asociación de la 1,4-benzoquinona (BQ) con los diferentes donadores de puente de hidrógeno (DH). El comportamiento voltamperométrico de la BQ en presencia de metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, etilenglicol, y 1,4-butanodiol, fue similar al descrito en las figuras I.1 y I.12. Los valores de potencial de media onda para cada proceso de reducción fueron ajustados de acuerdo a las ecuaciones I.24 y I.26, los valores obtenidos para las constantes de asociación se reportan en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Número de moléculas de DH asociadas con los intermediarios de reducción de 1,4-benzoquinona, $Q^{\cdot -}$ (*m*) y con Q^{2-} (*n*), con su respectiva constante de equilibrio $b_i^{(\cdot)}$. Valores obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales ($E_{1/2}^{(1)}$ vs. ln[DH], $E_{1/2}^{(2)}$ vs. ln[DH]), empleando las ecuaciones I.24 y I.26 respectivamente.

	DH						
$b^{(1)}(M^{-n})$	**MeOH**	**EtOH**	**PrOH**	**BuOH**	**Et(OH)$_2$**	**Pr(OH)$_2$**	**Bu(OH)$_2$**
$b_1^{(1)}$	0.81 (±0.02)	0.81(±0.02)	0.64 (±0.02)	0.80 (±0.02)	1.65 (±0.05)	2.0 (±0.1)	2.0 (±0.1)
$b^{(2)}(M^{-m})$							
$b_1^{(2)}$	2.9 (±0.3) × 10^2	3.9 (±0.4) × 10^2	3.1 (±0.2) × 10^2	1.8 (±0.2) × 10^2	2.3 (±0.3) × 10^3	2.6 (±0.9) × 10^3	2.85 (±0.16) × 10^3
$b_2^{(2)}$	4.83 (±0.01) × 10^4	2.3 (±0.5) × 10^3	6.9 (±0.4) × 10^3	4.6 (±0.4) × 10^3	2.3 (±0.2) × 10^7	8.7 (±0.3) × 10^5	6.91(±0.05) × 10^5
$b_3^{(2)}$	3.8 (±0.1) × 10^5	1.4 (±0.4) × 10^5	5.3 (±0.6) × 10^4	6.70 (±0.4) × 10^4	6.0 (±0.6) × 10^8	1.11(±0.06) × 10^7	3.62 (±0.01) × 10^7
$b_4^{(2)}$	5.80(±0.08) × 10^6	1.5 (±0.3) × 10^5	2.7(±0.9) × 10^4	4.1(±0.7) × 10^3	1.6 (±0.6) × 10^7	1.34 (±0.06) × 10^8	1.82 (±0.01) × 10^8
$b_5^{(2)}$	2.1(±0.5) × 10^2	9.0(±1.0) × 10^5	9.5 (±0.9) × 10^5	6.7 (±0.1) × 10^5	7.6 (±0.2) × 10^{10}	9.0 (±0.3) × 10^8	2.04(±0.01) × 10^9
$b_6^{(2)}$	1.95 (±0.03) × 10^7	1.6 (±0.1) × 10^6	1.3 (±0.1) × 10^6				1.40 (±0.01) × 10^9

Para analizar el efecto de la longitud de la cadena alifática de los alcoholes, sobre las constantes de asociación, se analizan los diagramas del número promedio de ligantes ($\overline{n}$) en

función de la concentración de DH (Figura II.1), que se han construido empleando los valores reportados en la Tabla II.1. Los diagramas de la Figura II.1, muestran que el proceso de asociación con los dioles (Figura II.1d y e) son más cuantitativos que los que se dan con los monoalcoholes (Figura II.1a-c) y requieren menor concentración del DH, para asociar una o dos moléculas del diol.

Para los monoalcoholes, el primer equilibrio de asociación es similar para todos, indicando que el proceso de asociación está determinado por la basicidad de Q^{2-} y por la acidez de los monoalcoholes, la cual presenta pequeñas variaciones en DMSO (pka en DMSO: MeOH = 28.2, EtOH = 27.9, BuOH = 28.4).[20,72] Sin embargo, para estequiometrías mayores que 1, se presenta una variación del número promedio de ligantes ($\bar{n}$) para los diferentes monoalcoholes, indicando un efecto de la cadena alifática sobre el proceso de asociación. Este efecto es más evidente en el $\bar{n}$ obtenido para una concentración 1 M de DH y permite concluir que el efecto estérico se presenta sólo a altas estequiometrías. En donde el DH con menor impedimento estérico es el MeOH.

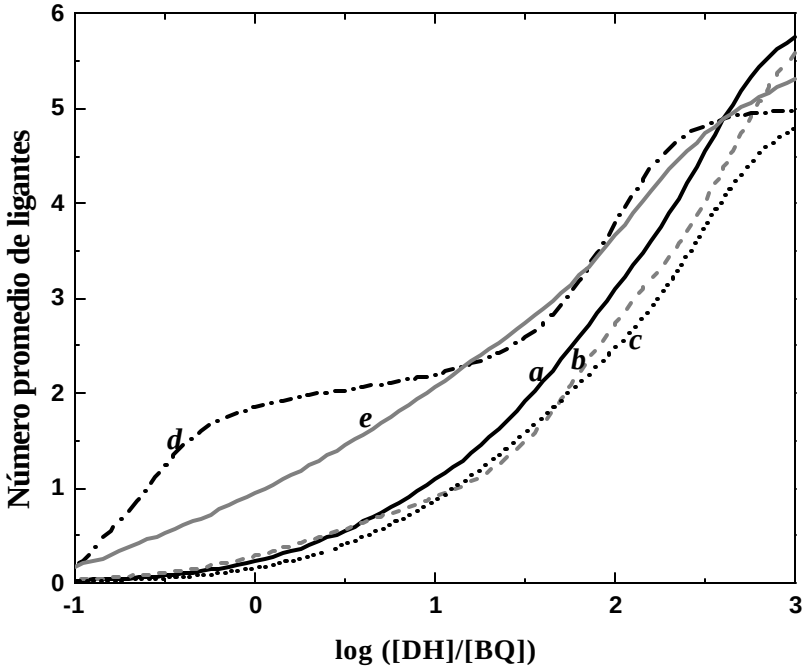


Figura II.1. Diagramas del número promedio de ligantes para las diferentes especies formadas durante la asociación del dianión de la benzoquinona Q^{2-} con DH. Los diagramas fueron trazados empleando las constantes de equilibrio entre Q^{2-} con diferentes donadores de puentes de hidrógeno (DH): a) metanol, b) etanol, c) butanol, d) etilenglicol y e) 1,4-butanodiol

Para el caso de los dioles (Figura II.1d-e), a estequiometrías menores a 2, el proceso de asociación con etilenglicol (pKa= 28.4 en DMSO) es más cuantitativo (Figura II.1d) que con el butanodiol (Figura II.1e); sin embargo, para estequiometrías mayores a 3, el fenómeno se invierte. En el caso del etilenglicol, el dianión se estabiliza con dos moléculas del DH en un amplio intervalo de concentraciones, indicando que el intermediario Q^{2-} puede interactuar con lo dos grupos OH de cada molécula. El diagrama del número promedio de ligantes del butanodiol (Figura II.1e) es similar al de un monoalcohol, sólo que con procesos más cuantitativos. La mayor estequiometría que se alcanza con el butanodiol, es un indicador de que al incrementarse el tamaño de la cadena alifática del diol, sólo un grupo –OH es el que puede interactuar con la quinona, permitiendo una estequiometría de asociación mayor que con el etilenglicol (Figura II.1d).

Los resultados obtenidos para la asociación entre el dianión de la quinona y los diferentes alcoholes muestran que para DHs con constantes de acidez similares, la cuantitatividad y la estequiometría dependen del número de grupos donadores de puente de hidrógeno que presente en su estructura el DH y del tamaño de la misma molécula.

II.4 EFECTO DE LA BASICIDAD DE LA QUINONA

El efecto de la basicidad de la quinona sobre el proceso de asociación entre Q^{2-} y DH (metanol y etilenglicol) fue estudiado empleando tres quinonas con diferente estructura química y basicidad. La BQ es empleada como referencia; la molécula menos básica es la tetracloro-1,4-benzoquinona (TCQ), en donde el grupo cloro actúa como un grupo electroatractor de carga, disminuyendo la densidad electrónica del átomo de oxígeno; y la molécula más básica fue la tetrametil-1,4-benzoquinona (DQ), en donde los metilos actúan como electrodonadores de densidad electrónica, incrementando la basicidad de los intermediarios **(62)**.

II.4.1 Correlación $E_{1/2}$, pKa de los aniones y basicidad de las quinonas

Desafortunadamente no se cuenta con los valores de constantes de acidez de las quinonas neutras, entonces la acidez de éstas se relaciona directamente a las constantes de acidez, en

DMSO, del dianión correspondiente (ver Tabla II.2) Los valores de potencial de media onda para DQ y TCQ en ausencia del DH, muestran la influencia de la basicidad de la quinona sobre las propiedades redox. Ambos potenciales de la TCQ (E^o_1=0.09 y E^o_2=-0.715 V/SCE) son menos negativos que los de la BQ (E^o_1=-0.385 y E^o_2=-1.21 V/SCE); mientras que para DQ, los procesos redox ocurren a potenciales más negativos (E^o_1=-0.72 y E^o_2=-1.505 V/SCE)[23]. Este comportamiento es consecuencia de la diferente densidad electrónica que existe sobre los oxígenos[73,74] y que es resultado del efecto inductivo que presentan los grupos funcionales directamente sustituidos en el anillo de la quinona. La naturaleza del sustituyente afecta la reactividad de las quinonas y de sus intermediarios de reducción.[73,74]

Tabla II.2 Valores logarítmicos negativos de la constante de acidez en DMSO (pK_a) para las especies QH^-, relacionados con las especies dianión de las quinonas correspondientes, y valores de potencial de media onda para los procesos de reducción I ($Q/Q^{\cdot-}$) y II ($Q^{\cdot-}/Q^{2-}$).

Quinona	pK_a (DMSO)[62] $QH^- = Q^{2-} + H^+$	$E^{(1)}_{1/2}$ (V/SCE)	$E^{(2)}_{1/2}$ (V/SCE)
DQ	27.1	-0.72	-1.505
BQ	26.2	-0.385	-1.210
TCQ	17.6	0.09	-0.715

II.4.2 Influencia de la basicidad de las quinonas en los procesos de asociación

Los valores de potencial de media onda experimentales en función de la concentración de DH (MeOH y $Et(OH)_2$), obtenidos en la reducción de las tres quinonas, fueron ajustados con las ecuaciones I.24 y I.26. Los valores de las constantes de asociación entre Q^{2-} con metanol y etilenglicol así obtenidos, se encuentran reportados en las Tablas II.1 y II.3. A partir de los valores de β y empleando la ecuación I.31, se trazaron los correspondientes diagramas del número promedio de ligantes (Figura II.2 y II.3). Estos diagramas muestran que el dianión de TCQ (Figura II.2c y II.3c) es la especie menos básica y consecuentemente la menos asociada. Por ejemplo, para una relación de concentraciones [DH]/[TCQ] =500, el dianión de TCQ^{2-} está solamente asociado con tres moléculas de etilenglicol, mientras que a la misma relación de concentraciones, el número de moléculas que se han asociado a BQ^{2-} son 5.

Para estequiometrías menores a 4, el proceso de asociación del dianión de la quinona más básica (DQ^{2-}, Figura II.2a y II.3a) con ambos alcoholes es más cuantitativo que para BQ (Figura II.2b y II.3b). Esta diferencia está relacionada al diferente grado de basicidad de las quinonas; sin embargo, la pequeña diferencia es indicativa de que existen otros factores que afectan al proceso de asociación. El comportamiento mostrado sugiere que existe un efecto estérico de los grupos metilo de la quinona, que dificultan la asociación con los DH. Esta afirmación se ve corroborada para estequiometrías mayores de 4, en donde los procesos de asociación son similares para ambas quinonas.

Tabla II.3 Número de moléculas de metanol, asociadas con $Q^{\cdot -}$ (*n*) y con DQ^{2-} (*m*) y su respectiva constante de equilibrio $\boldsymbol{b}_i^{()}$. Valores obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales($E_{1/2}^{(1)}$ y $E_{1/2}^{(2)}$ vs. ln[DH]), empleando las ecuaciones I.24 y I.26. Las quinonas utilizadas fueron la tetracloro-1,4-benzoquinona (TCQ) y la tetrametil-1,4-benzoquinona (DQ)

$\mathbf{b^{(1)}(M^{-n})}$	**DQ con MEOH**	**TCQ con MEOH**	**DQ con $Et(OH)_2$**	**TCQ con $Et(OH)_2$**
$\mathbf{b_1^{(1)}}$	1.2 (±0.04)		1.66 (±0.09)	
$\mathbf{b^{(2)}(M^{-m})}$				
$\mathbf{b_1^{(2)}}$	$3.5\ (\pm 0.6) \times 10^2$	$1.71\ (\pm 0.06) \times 10^1$	$3.2\ (\pm 0.7) \times 10^3$	$2.36\ (\pm 0.07) \times 10^2$
$\mathbf{b_2^{(2)}}$	$1.5\ (\pm 0.2) \times 10^4$	$2.2\ (\pm 0.7) \times 10^1$	$2.2\ (\pm 0.6) \times 10^7$	$7.1\ (\pm 0.6) \times 10^3$
$\mathbf{b_3^{(2)}}$	$4.2\ (\pm 0.4) \times 10^5$	$8.0\ (\pm 0.2) \times 10^1$	$8.4\ (\pm 0.2) \times 10^9$	$3.2\ (\pm 0.9) \times 10^1$
$\mathbf{b_4^{(2)}}$	$1.03\ (\pm 0.08) \times 10^7$		$4.1\ (\pm 0.2) \times 10^{10}$	$1.15(\pm 0.02) \times 10^4$
$\mathbf{b_5^{(2)}}$	$3.5\ (\pm 0.3) \times 10^6$		$1.61\ (\pm 0.06) \times 10^{11}$	
$\mathbf{b_6^{(2)}}$	$6.71\ (\pm 0.03) \times 10^8$			

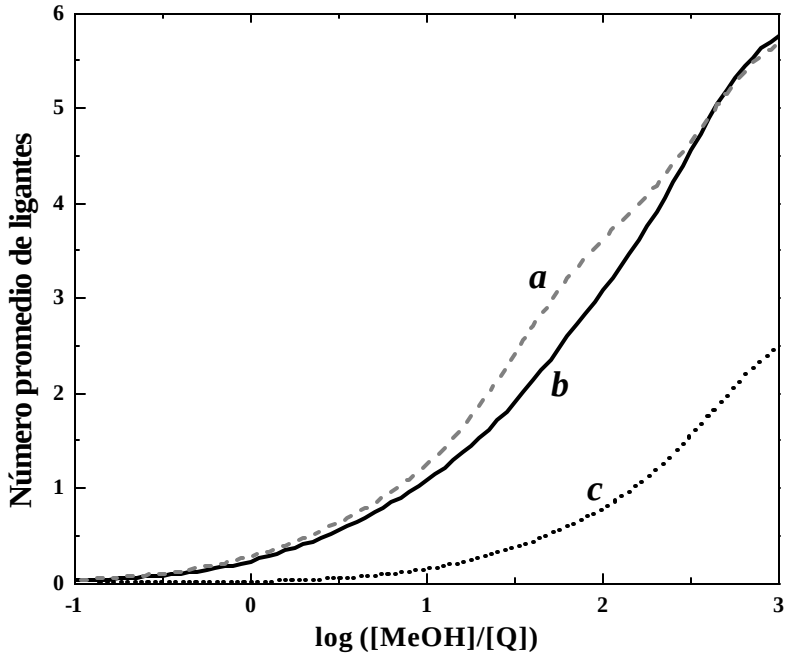


Figura II.2. Diagramas del número promedio de ligantes para las diferentes especies formadas durante la asociación de Q^{2-}con metanol. Los diagramas fueron trazados empleando las constantes de equilibrio entre metanol con los dianiones de tres quinonas: a) DQ^{2-}, b) BQ^{2-} y c) TCQ^{2-}

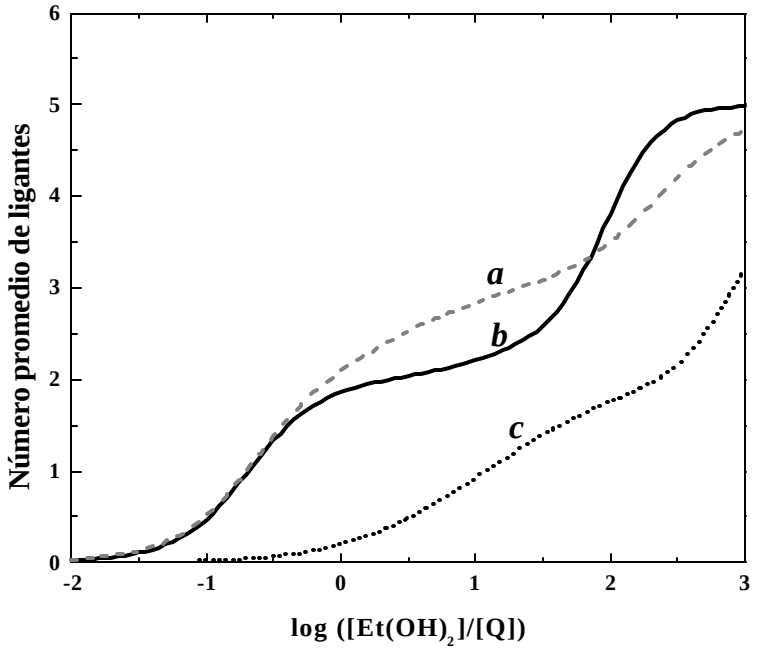


Figura II.3. Diagramas del número promedio de ligantes para las diferentes especies formadas durante la asociación de Q^{2-}con etilenglicol. Los diagramas fueron trazados empleando las constantes de equilibrio entre etilenglicol con los dianiones de tres quinonas: a) DQ^{2-}, b) BQ^{2-} y c) TCQ^{2-}

II.5 EFECTO DE LOS PROTONES a DE LA QUINONA SOBRE EL PROCESO DE ASOCIACIÓN

II.5.1 Correlación $E_{1/2}$, energía LUMO y basicidad

De acuerdo a los resultados previos, la estequiometría y la cuantitatividad de los procesos de asociación están relacionados con la basicidad de la quinona y con el efecto estérico de los grupos localizados en las posiciones alfa del anillo quinoide. Con la finalidad de conocer más en detalle el efecto de los sustituyentes del núcleo de la quinona, se estudió una familia de quinonas (BQ, NQ, PBQ, ANQ, NcQ) con diferente basicidad y con diferente ambiente estérico.[65,66,73] Desafortunadamente no se cuenta con los valores de las constantes de acidez de los aniones correspondientes de estas quinonas, para establecer una escala de acidez de las quinonas a estudiar.

Un parámetro que se puede correlacionar con la basicidad de las quinonas es su potencial de reducción, como se mostró en el caso de la BQ, DQ y TCQ. Otra correlación que es posible establecer es entre la constante de basicidad con la energía LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de las moléculas neutras. El potencial de media onda requerido para la construcción de estas correlaciones se obtiene a partir de los voltamperogramas experimentales de cada una de las quinonas. Los valores de las energías LUMO de las moléculas fueron calculados empleando el método semiempírico PM3. La Figura II.4 muestra la correlación obtenida para $E_{1/2}$ en función de la energía LUMO. Se puede observar que la correlación entre estos parámetros es de tipo lineal y que considerando como referencia las posiciones de DQ, BQ, TCQ es posible establecer el orden de basicidad de las quinonas consideradas en esta sección. De acuerdo a la correlación obtenida, el orden de basicidad de las quinonas y de sus intermediarios aquí estudiados es: BQ < PBQ < NQ < AQ < NcQ. La basicidad es esencialmente atribuida al incremento en la densidad electrónica en los átomos de oxígeno, por los efectos electrodonadores del grupo fenilo y de los anillos aromáticos fusionados al anillo.[65,66,73] Como resultado se establece que los intermediarios menos básicos deben ser los de BQ y los más básicos corresponden a la AQ y NcQ.

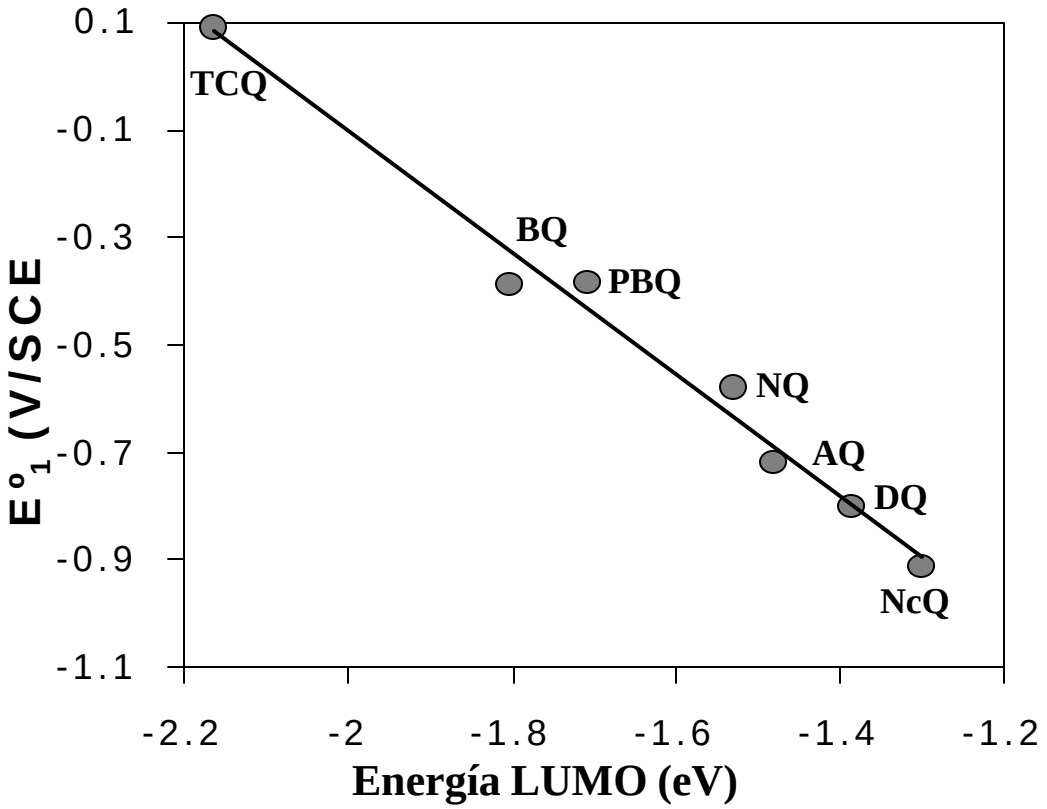


Figura II.4. Variación del potencial de media onda de los pares redox Q/Q $^{\cdot-}$ en DMSO con la energía LUMO de Q. Se considera un grupo de quinonas Q: 1,4-benzoquinona (**BQ**), tetracloro-1,4-benzoquinona (**TCQ**), tetrametil-1,4-benzoquinona (**DQ**), 2-fenil-1,4-benzoquinona (**PBQ**), 1,4-naftoquinona (**NQ**), 9,10-antraquinona (**AQ**) y 5,12-naftacenoquinona (**NcQ**).

II.5.2 Procesos de asociación dependientes del número de protones a de la quinona

Las constantes de asociación de las diferentes quinonas dianión Q^{2-} con metanol y etilenglicol, fueron evaluadas de acuerdo al modelo de equilibrios sucesivos, tal como se ha descrito anteriormente, los valores se reportan en las Tablas II.4 y II.5. Estos valores fueron utilizados para construir los diagramas del número promedio de ligantes ($\bar{n}$) mostrados en las Figuras II.5 y II.6.

A partir de la relación de basicidad establecida, no se puede afirmar que esta propiedad sea un factor determinante en el proceso de asociación de Q^{2-} con DH. Para el caso de los aniones de la BQ, que son los intermediarios menos básicos, el proceso de asociación con ambos

alcoholes es más cuantitativo (figura II.5a y II.6a) que con los intermediarios de las quinonas más básicas (figura II.5c y d y II.6c y d). En donde los valores de β_i, que son una medida de la intensidad de la asociación, siguen una tendencia contraria a la esperada en relación a la basicidad de la quinona (Tabla II.3 y II.4). Particularmente, para relaciones altas de concentraciones DH/Q, se puede observar que la estequiometría del complejo de asociación disminuye de la siguiente manera: BQ>PBQ>NQ>AQ (Figuras II.5a-d y II.6a-d), contrariamente al orden que guardan sus constantes de basicidad. Esto parece indicar que la asociación depende, de manera más importante, del número de protones alfa que contenga el anillo quinoide. Cuando no existen hidrógenos alfa en la quinona, como en el caso de AQ y NcQ ((Figuras II.5d-e y II.6d-e), la basicidad determina directamente la intensidad y la estequiometría de la asociación por puentes de hidrógeno. Estos resultados muestran que en el proceso de asociación deben existir factores más importantes que la basicidad del dianión.

Tabla II.4. Número de moléculas de metanol asociadas con Q^- (*n*) y Q^{2-} (*m*), y constantes de equilibrio para el monoanión $b_i^{(1)}$ y para el dianión $b_j^{(2)}$. Los valores fueron obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales $E_{1/2}^{(1)}$) y $E_{1/2}^{(2)}$ como una función de ln[MeOH] empleando las ecuaciones I.24 I.26 respectivamente.

	Quinonas				
$\mathbf{b^{(1)}(M^{-n})}$	**BQ**	**PBQ**	**NQ**	**AQ**	**NcQ**
$\mathbf{b_1^{(1)}}$	0.81 (±0.02)	1.3 (±0.04)			
$\mathbf{b^{(2)}(M^{-m})}$					
$\mathbf{b_1^{(2)}}$	$2.9\ (\pm0.3)\times10^2$	$2.1\ (\pm0.2)\times10^2$	$1.25\ (\pm0.09)\times10^2$	$8.3\ (\pm0.2)\times10^1$	$6.3\ (\pm0.1)\times10^1$
$\mathbf{b_2^{(2)}}$	$4.83\ (\pm0.01)\times10^4$	$1.7\ (\pm0.1)\times10^4$	$4.7\ (\pm0.3)\times10^3$	$1.44\ (\pm0.02)\times10^3$	$1.76\ (\pm0.02)\times10^3$
$\mathbf{b_3^{(2)}}$	$3.8\ (\pm0.1)\times10^5$	$9.9\ (\pm0.9)\times10^4$	$5.25\ (\pm0.15)\times10^4$	$2.3\ (\pm0.6)\times10^2$	$1.5\ (\pm0.7)\times10^1$
$\mathbf{b_4^{(2)}}$	$5.80(\pm0.08)\times10^6$	$1.5\ (\pm0.1)\times10^6$	$4.1\ (\pm0.7)\times10^3$	$1.02\ (\pm0.01)\times10^4$	$9.48\ (\pm0.08)\times10^3$
$\mathbf{b_5^{(2)}}$	$2.1(\pm0.5)\times10^2$	$3.2\ (\pm0.7)\times10^5$	$2.2\ (\pm0.3)\times10^5$		
$\mathbf{b_6^{(2)}}$	$1.95\ (\pm0.03)\times10^7$	$6.3\ (\pm0.3)\times10^6$			

El comportamiento encontrado, muestra que la fuerza de las interacciones y la estequiometría del complejo $Q^{2-}(DH)_m$ se incrementa con el número de hidrógenos alfa del núcleo quinoide, consecuentemente se puede proponer que los hidrógenos alfa juegan un papel

muy importante en la asociación por puentes de hidrógeno. Esta importancia se ha demostrado para el caso de la asociación entre la 1,4-benzoquinona neutra y el ácido benzóico, en donde el hidrógeno hidroxílico del carboxilo interactúa con el átomo de oxígeno de la quinona, mientras que el oxígeno puede interactuar con un hidrógeno alfa de la quinona.**(36)**

Tabla II.5. Número de moléculas de etilenglicol asociadas con Q^- (*n*) y Q^{2-} (*m*), y constantes de equilibrio para el monoanión $b_i^{(1)}$ y para el dianión $b_j^{(2)}$. Los valores fueren obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales $E_{1/2}^{(1)}$ y $E_{1/2}^{(2)}$ como una función de ln[$Et(OH)_2$] empleando las ecuaciones I.24-I.26 respectivamente.

Quinonas					
$\mathbf{b^{(1)}(M^{-n})}$	**BQ**	**PBQ**	**NQ**	**AQ**	**NcQ**
$\mathbf{b_1^{(1)}}$	1.65 (±0.05)	1.4 (±0.1)	1.5 (±0.05)		
$\mathbf{b^{(2)}(M^{-m})}$					
$\mathbf{b_1^{(2)}}$	$2.3\ (\pm 0.3)\times 10^3$	$3.5\ (\pm 0.5)\times 10^3$	$2.2\ (\pm 0.4)\times 10^3$	$2.01\ (\pm 0.8)\times 10^3$	$9.6\ (\pm 0.9)\times 10^2$
$\mathbf{b_2^{(2)}}$	$2.3\ (\pm 0.2)\times 10^7$	$1.96\ (\pm 0.06)\times 10^7$	$1.47\ (\pm 0.03)\times 10^7$	$1.52\ (\pm 0.04)\times 10^6$	$4.5\ (\pm 0.1)\times 10^5$
$\mathbf{b_3^{(2)}}$	$6.0\ (\pm 0.6)\times 10^8$	$5.56\ (\pm 0.09)\times 10^8$	$1.76\ (\pm 0.03)\times 10^8$	$2.7(\pm 0.9)\times 10^4$	$1.21(\pm 0.08)\times 10^6$
$\mathbf{b_4^{(2)}}$	$1.6\ (\pm 0.6)\times 10^7$	$6.4\ (\pm 0.5)\times 10^7$	$1.2\ (\pm 0.8)\times 10^7$	$4.9\ (\pm 0.6)\ 5\times 10^6$	$2.5\ (\pm 0.1)\times 10^6$
$\mathbf{b_5^{(2)}}$	$7.6\ (\pm 0.2)\times 10^{10}$	$7.8(\pm 0.1)\times 10^9$	$7.3\ (\pm 0.1)\times 10^8$		

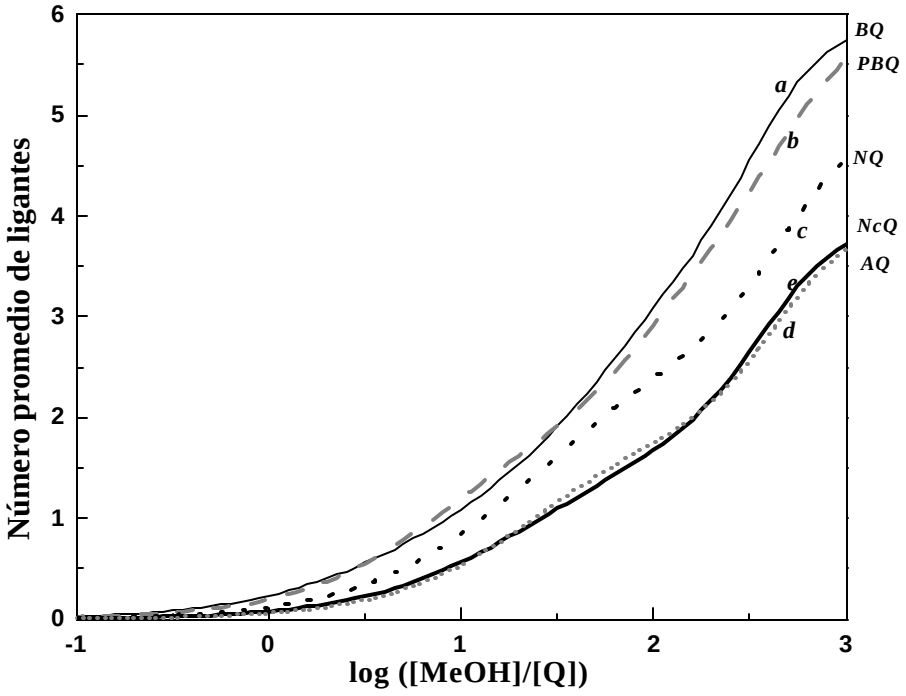


Figura II.5. Diagramas del número promedio de ligantes para las diferentes especies formadas durante la asociación de Q^{2-} con metanol. Los diagramas fueron trazados empleando las constantes de equilibrio entre metanol con los dianiones de diferentes quinonas: a) BQ^{2-}, b) PBQ^{2-}, c) NQ^{2-}, d) AQ^{2-}, e) NcQ^{2-}.

A partir de los resultados obtenidos para la familia de quinonas utilizadas en el apartado II.5, se puede establecer que el proceso de asociación por puentes de hidrógeno entre especies Q^{2-} con los diferentes alcoholes puede ser determinado por la basicidad, efectos estéricos y por el número de hidrógenos alfa presentes en el núcleo de la quinona. La basicidad de la quinona determina la intensidad de la asociación cuando no existen protones alfa, contrariamente la intensidad de esta interacción es más importante cuando el número de protones alfa del anillo quinoide se incrementa. La transición de una situación estéricamente controlada a una situación controlada por la basicidad, puede ser modulada con la concentración del donador de protones presente en el medio.

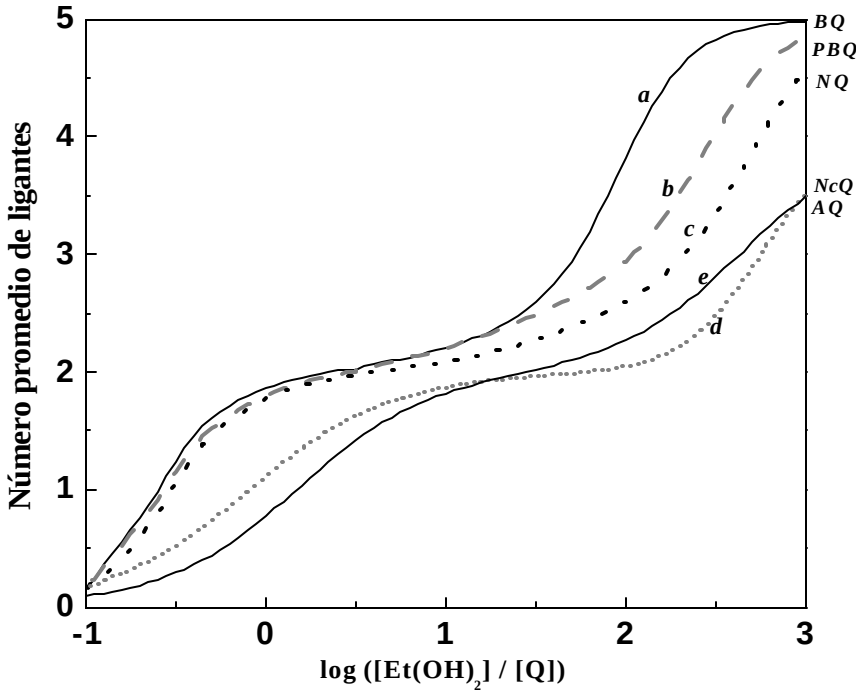


Figura II.6 Diagramas del número promedio de ligantes para las diferentes especies formadas durante la asociación de Q^{2-}con etilenglicol. Los diagramas fueron trazados empleando las constantes de equilibrio entre metanol con los dianiones de diferentes quinonas: a) BQ^{2-}, b) PBQ^{2-}, c) NQ^{2-}, d) AQ^{2-}, e) NcQ^{2-}.

II.6. QUINONAS QUE PRESENTAN PUENTES DE HIDRÓGENO INTRAMOLECULARES

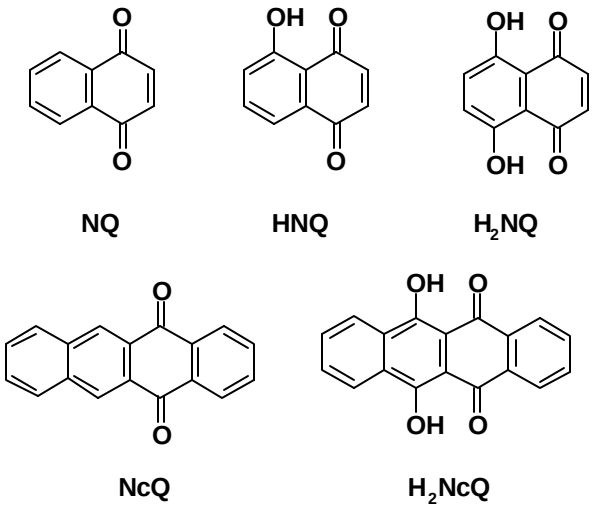
Los puentes de hidrógeno en sistemas biológicos pueden estar formados por el enlace entre un donador de puentes de hidrógeno y un aceptor de puentes de hidrógeno de moléculas diferentes. Otra modo en la que se puede presentar este tipo de interacción es de forma intramolecular; esto sucede cuando en una misma molécula se presenta tanto aceptores como donadores de puentes de hidrógeno. En el caso en que la asociación por puentes de hidrógeno se realice de forma intermolecular entre dos moléculas idénticas, se dice que se ha formado un homoaducto también llamado homocomplejo.

Algunas quinonas que contienen hidrógenos ácidos dentro de su estructura son biológicamente más activas que aquéllas que no los tienen.[75,76] Por ejemplo, algunas hidróxinaftoquinonas han mostrado una actividad tripanocida mayor que aquéllas que carecen de

los grupos –OH.[77] Comparaciones realizadas con las correspondientes metoxi y acetoxi-quinonas muestran que los puentes de hidrógeno internos en las hidroxiquinonas, contribuyen a la estabilización de la semiquinona, probablemente a través de la deslocalización de la carga al compartir un hidrógeno entre los dos átomos de oxígeno vecinos[78].

II.6.1 Comportamiento electroquímico de quinonas que presentan grupos α-fenólicos

Considerando la importante correlación que existe entre el potencial redox de las quinonas con su actividad biológica, en esta sección se estudian las modificaciones en el potencial redox, ocasionadas por la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares. El estudio se realizó comparando el comportamiento voltamperométrico de dos grupos de quinonas (α-fenol-quinonas), las hidróxi-naftoquinonas y las hidróxi-naftacenoquinonas (Esquema II.2).



Esquema II.2. Quinonas estudiadas en el apartado II.6 de este capítulo, 1,4-naftoquinona (**NQ**), la 5 hidróxi-1,4-naftoquinona (HNQ) y la 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona (H_2NQ), 5,12-naftacenoquinona (**NcQ**) y la 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona (H_2NcQ).

II.6.1.1 Comportamiento voltamperométrico de las naftoquinonas

A partir del comportamiento voltamperométrico es posible deducir información relacionada al efecto de la estructura química sobre los procesos de reducción de una molécula.

En este caso, para determinar el efecto de los grupos hidroxilo (α-fenólicos) sobre la reducción de la quinona, se compara y analiza los voltamperogramas de tres naftoquinonas, la naftoquinona (NQ), la 5-hidróxi-1,4-naftoquinona (HNQ) y la 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona (H_2NQ) (Esquema II.2.).

En la Figura II.7 se muestra el comportamiento voltamperométrico obtenido para cada una de las naftoquinonas. Se observa que la reversibilidad de los dos procesos reducción de la quinona, no se afectan por la presencia de los grupos hidroxilo dentro de la estructura de la naftoquinona. Sin embargo, los parámetros voltamperométricos que se ven modificados son: el potencial de pico, la diferencia de potencial entre los procesos I y II, y el coeficiente de difusión.

La reversibilidad que presentan los procesos de reducción de HNQ y H_2NQ, es indicativo de que los grupos hidroxilo, no son lo suficientemente ácidos para protonar al anión radical, ni al dianión de la quinona. Al no existir protonación se mantienen los dos procesos de transferencia monoelectrónicos.

La disminución en la corriente de pico de las especies HNQ y H_2NQ, está directamente relacionada con la disminución en el coeficiente de difusión de la quinona, consecuencia de la presencia de los grupos hidroxilo. Estos grupos -OH incrementan el volumen molecular, pueden interactuar con los grupos carbonilo de otra quinona, a través de puentes de hidrógeno intermoleculares y pueden interactuar con las moléculas del disolvente, en donde el DMSO tiene la capacidad de ser aceptor y donador de puentes de hidrógeno [(79)]. La interacción por puentes de hidrógeno entre estas moléculas provoca una disminución en la constante de difusión de las hidróxinaftoquinonas.

El desplazamiento de los potenciales de reducción hacia valores menos negativos, muestran que las moléculas hidroxiladas son más fáciles de reducir. En este caso, el proceso de reducción de HNQ y H_2NQ requerirá menos energía que los procesos de reducción de NQ. Este comportamiento es consecuencia de la presencia de los hidroxilos, pues al incrementarse el número de grupos –OH, la reducción de la naftoquinona ocurre a potenciales menos negativos. Una de las formas en que los hidroxilos pueden favorecer la reducción de la especie es a través de la formación de puentes de hidrógeno, inter o intra molecular, con los oxígenos de la quinona. Esta interacción estabiliza la carga negativa de los oxígenos carbonílicos de la quinona y de los productos de su reducción.

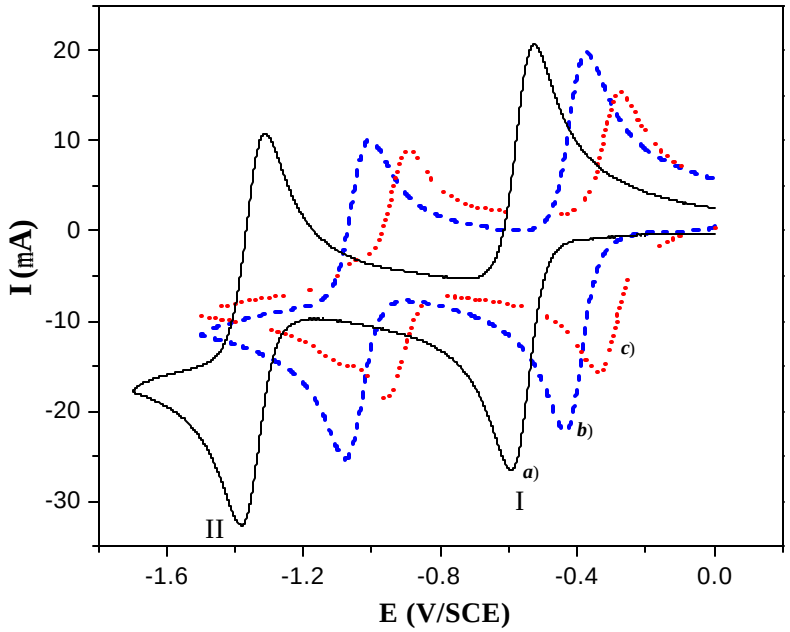


Figura II.7 Voltamperogramas típicos para 3 diferentes naftoquinonas (2.0 mM) en medio de 0.2 M Bu_4PF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo, v = 0.1 Vs^{-1}, a 25°C: a) NQ, b) HNQ, c) H_2NQ.

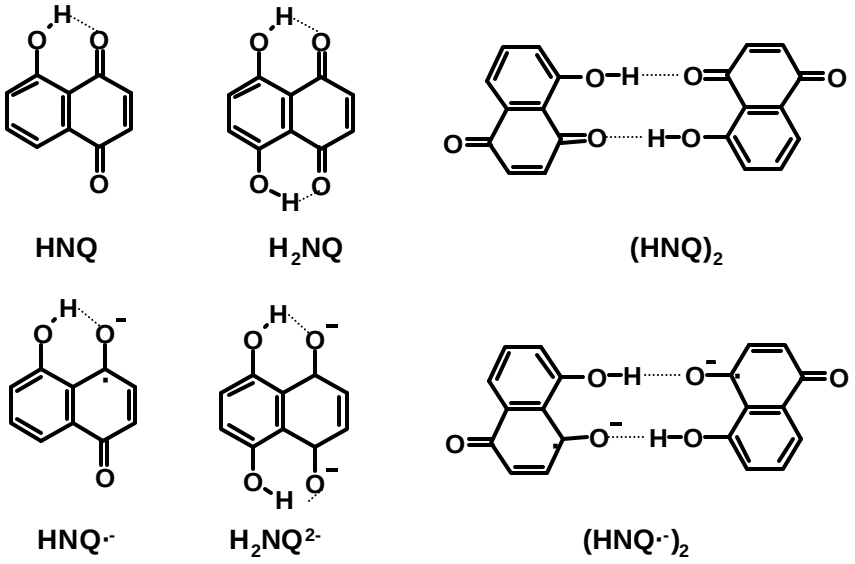
Los potenciales de media onda para la reducción de las naftoquinonas están reportados en la Tabla II.6. Se observa que en la reducción de HNQ, la presencia del grupo hidroxilo afecta más al segundo proceso de reducción, el cual sufre una variación en $E_{1/2}$ de 0.286 V, con respecto al mismo proceso de NQ. Para el primer proceso de reducción de HNQ, el potencial varía sólo en 0.150 V, con respecto al de NQ.

El segundo grupo hidroxilo en la H_2NQ, provoca una variación en los valores de $E_{1/2}$ del proceso de reducción I de 93 mV y de 108 mV para el proceso II, con respecto a los correspondientes a la reducción de HNQ. Estas variaciones son menores a las que provoca el primer hidroxilo en HNQ con respecto a NQ.

El comportamiento voltamperométrico que muestra el segundo proceso de reducción de las quinonas hidroxiladas, HNQ y H_2NQ respecto a NQ (Tabla II.6), es similar al comportamiento obtenido para la reducción de la NQ en presencia de MeOH (Ver Anexo A), en donde el desplazamiento del potencial de pico II se presenta cuando el dianión de la NQ se asocia con el alcohol. Otra similitud en estos sistemas es que el valor de la constante de asociación entre NQ^{2-} y la primera molécula de alcohol, es mayor al valor de las constantes de equilibrio de los procesos de asociación subsecuentes, mientras que en el caso de las hidróxi-naftoquinonas, el

primer grupo hidroxilo provoca un mayor desplazamiento de los potenciales de pico, respecto al cambio provocado por el segundo -OH.

A partir de la similitud en el comportamiento voltamperométrico de HNQ y H_2NQ con el obtenido para la NQ en presencia de MeOH, se puede establecer que en las hidróxi-naftoquinonas existe la formación de puentes de hidrógeno. Este tipo de interacciones pueden ser de tipo intermolecular o intramolecular a consecuencia de los grupos -OH que poseen las quinonas (Esquema II.3).



Esquema II.3. Algunas de las posibles interacciones por puente de hidrógeno entre las hidróxi-naftoquinonas en forma neutra o reducida.

Tabla II.6 Potenciales de media onda (V/SCE) para los procesos de reducción de las naftoquinonas.

Quinona	$E_{1/2}$ I	$E_{1/2}$ II	$E_{1/2}$ I-$E_{1/2}$ II
naftoquinona (NQ)	-0.556	-1.328	0.762
5-hidróxi-1,4-naftoquinona (HNQ)	-0.405	-1.042	0.637
5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona (H_2NQ)	-0.312	-0.934	0.622

Para determinar la existencia de la autoasociación de las hidróxinaftoquinonas, se realizó un estudio voltamperométrico para H_2NQ, en un intervalo de concentraciones de 0 hasta 10 mM. La Figura II.8 muestra algunos de los voltamperogramas obtenidos para la H_2NQ a las diferentes concentraciones trabajadas, en los que se observa el incremento en las corrientes de pico por

aumento de la concentración. Los resultados de la variación de la corriente de pico se muestran en la Figura II.9. En esta figura se muestra que la corriente de pico catódico I_{pc} varía linealmente con la concentración. Este comportamiento sugiere que el coeficiente de difusión de H_2NQ es el mismo en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Si el coeficiente de difusión no se modifica al aumentar la concentración de la naftoquinona, entonces es posible descartar la posible interacción entre las especies neutras de H_2NQ (autoasociación), en un intervalo de concentraciones menor a 10 mM; ya que la autoasociación provocaría una disminución del coeficiente de difusión. Esto concuerda con lo reportado en la literatura en donde es más favorable la interacción intramolecular[(80)].

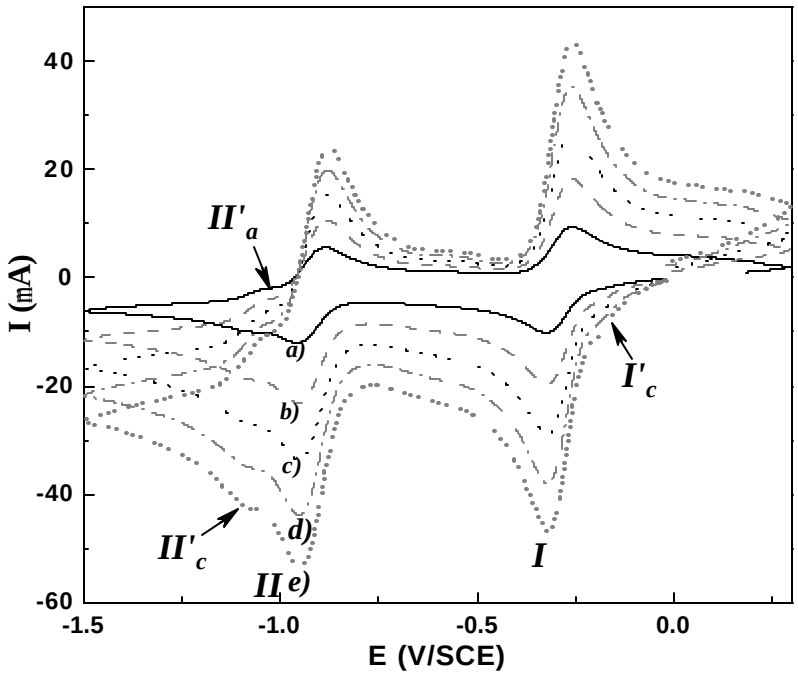


Figura II.8 Voltamperogramas típicos para 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona a diferentes concentraciones, 0.2 M Bu_4PF_6 en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo a una velocidad de $0.1Vs^{-1}$.Las concentraciones son: a)1.2, b)2.3, c) 3.4, d) 4.4 y e) 5.4 mM de H_2NQ.

Otra característica de los voltamperogramas mostrados en la Figura II.8, es el desplazamiento del potencial de media onda del segundo proceso de reducción $E_{1/2}$ II, a potenciales menos negativos, conforme la concentración de la H_2NQ se incrementa. La Figura II.10 muestra que la variación de $E_{1/2}$ II en función de ln[H_2NQ] es una relación de tipo lineal, con una pendiente muy pequeña (inferior a 5 mV/década). Este tipo de comportamiento puede

sugerir la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, entre las especies dianión de la dihidróxi-naftoquinona (H_2NQ^{2-}). Sin embargo, el valor tan pequeño de la pendiente indica que los puentes intermoleculares deben ser menos importantes que los intramoleculares.

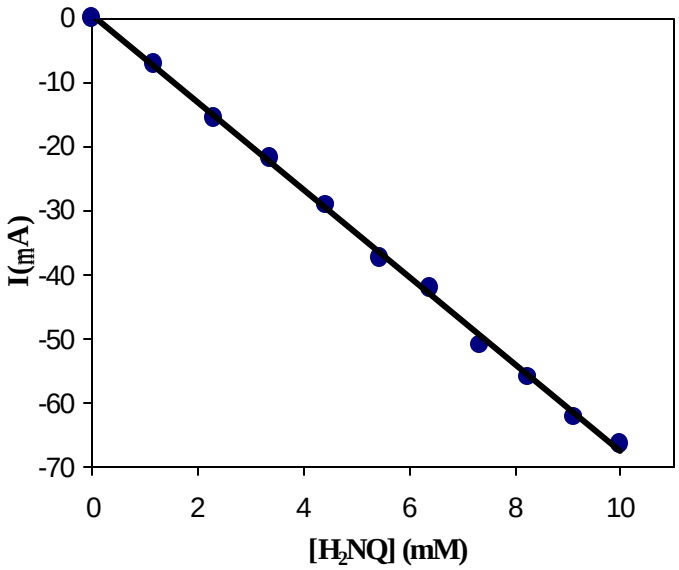


Figura II.9 Corriente de pico catódico I_{pc} del proceso de reducción I, en función de la concentración de 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona, datos obtenidos de la figura II.8.

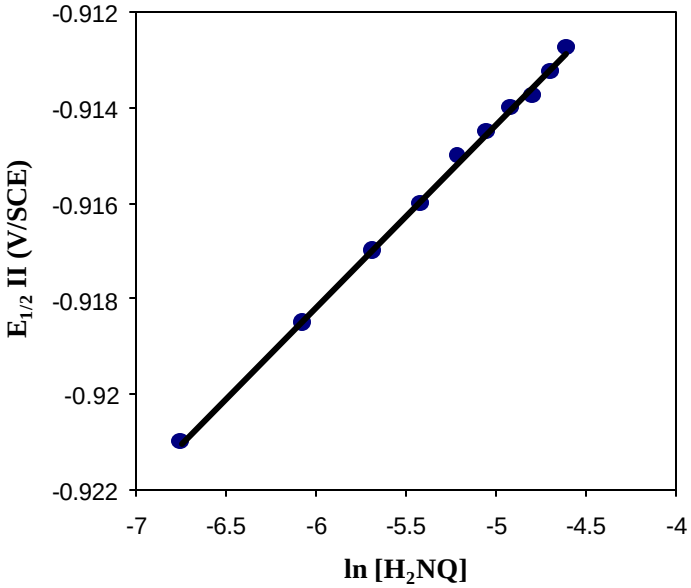


Figura II.10 Potencial de media onda del proceso de reducción II, en función de la concentración de 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona, datos obtenidos de la figura II.8.

Por otra parte, el voltamperograma de la H_2NQ presenta dos características que no existen en la NQ, una es la pre-onda (I'_c) que se presenta antes del pico de reducción I, y la otra es un proceso óxido-reducción reversible a potenciales ligeramente más negativos que el potencial del segundo proceso de reducción. Este proceso etiquetado como II', presenta una separación de pico anódico y catódico (II'a, II'c) de aproximadamente 40 mV. Las características del proceso II' sugieren que algunas de las especies involucradas en los procesos de reducción de la H_2NQ, se pueden adsorber reversiblemente en el electrodo. La caracterización de estos procesos se ha realizado de manera paralela, y no son discutidos en esta sección. (ver Anexo 3)

Con los resultados aquí analizados, se puede proponer que los grupos –OH de las hidróxi-naftoquinonas favorecen la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, en las especies reducidas, por lo que la reducción de estas quinonas es energéticamente más favorable.

II.6.1.2 Comportamiento voltamperométrico de las naftacenoquinonas

El sistema de hidróxi-naftacenoquinonas permite ampliar el estudio del efecto de la presencia de donadores de puente de hidrógeno intramolecular sobre el proceso de reducción de la quinona. Se comparan los voltamperogramas de la 5,12-naftacenoquinona (NcQ)con la 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona (H_2NcQ) en DMSO (Figura II.11). En este estudio se encontró que la H_2NcQ presenta una solubilidad baja, menor a 0.2 mM, originada por la presencia de los dos grupos hidroxilo, ya que la NcQ presenta una buena solubilidad en el DMSO. Considerando estas limitaciones, el estudio voltamperométrico de la H_2NcQ se llevó a cabo en soluciones saturadas. Los voltamperogramas de la Figura II.11, muestran procesos de reducción reversibles para las dos quinonas. Al igual que en H_2NQ, la presencia de los grupos hidroxilo provoca que los procesos de reducción de H_2NcQ se presenten a potenciales menos negativos, respecto a los procesos de la molécula sin grupos -OH (NcQ), siendo más afectado el potencial del proceso II.

Los potenciales de pico catódico y anódico del proceso I para la H_2NcQ, se evaluaron a partir de la Figura II.11, encontrando que la separación de picos es menor a 30mV. Además, también se observó que las corrientes del pico de reducción II disminuyen conforme se realiza un mayor número de ciclos voltamperométricos, empleando la misma superficie de electrodo

(Figura II.12). Las dos características mencionadas anteriormente, sugieren que en el comportamiento electroquímico de la H_2NcQ existe un proceso de adsorción involucrado.

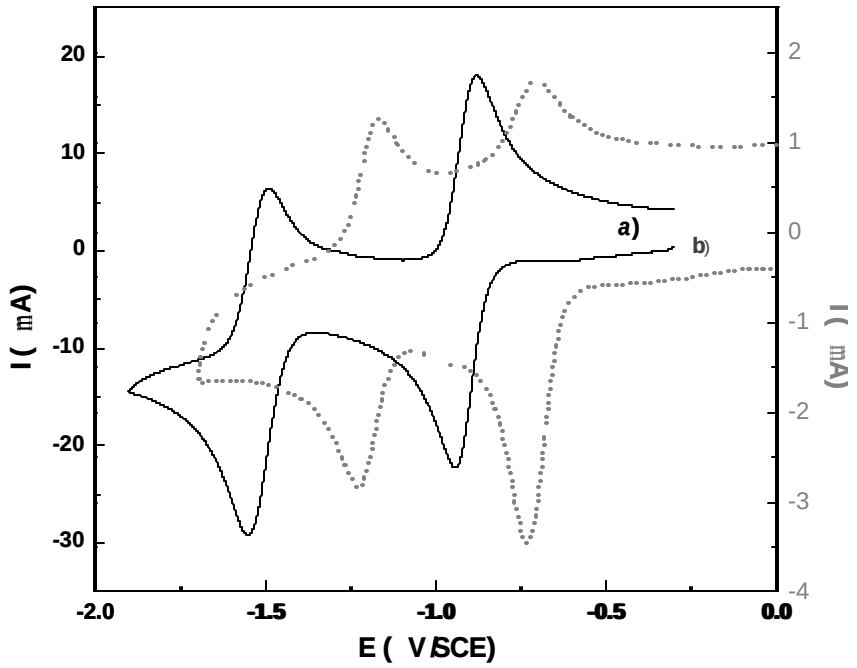


Figura II.11 Voltamperogramas típicos (v = 0.1 Vs^{-1} a 25°C) para: a) 5,12-naftacenoquinona (2 mM) y b) 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona (solución saturada) en 0.2 M Bu_4NPF_6,en DMSO sobre un electrodo de carbón vítreo. La escala de la derecha corresponde al voltamperograma de la H_2NcQ.

A partir de un estudio voltamperométrico para H_2NcQ, a diferentes velocidades de barrido y con un estudio con electrodo de disco rotatorio, se determinó que H_2NcQ se adsorbe a la superficie del electrodo. La adsorción de la H_2NcQ es relativamente fuerte, modificándose la superficie del electrodo. La especie adsorbida se puede detectar al caracterizar por voltamperometría cíclica, en una solución que contenía solamente el electrolito soporte, el electrodo resultante del estudio voltamperométrico de la H_2NcQ (ver Anexo C).

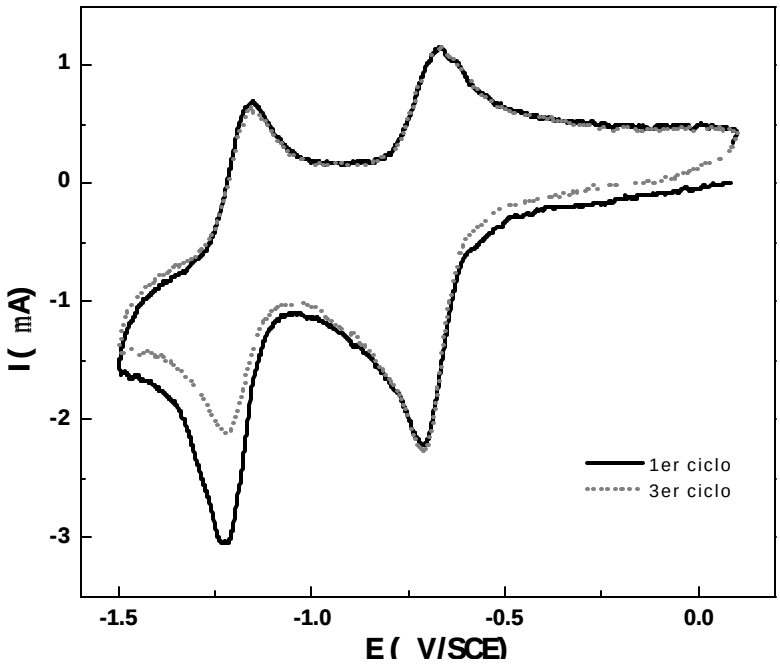


Figura II.12 Voltamperogramas típicos (v = 0.1 Vs^{-1} a 25°C) para 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona (solución saturada), 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo. Influencia del número de ciclos de barrido de potencial.

II.6.2 Efecto de los puentes de hidrógeno intra-moleculares en las quinonas sobre las constantes de asociación de $Q^{\bullet-}$ y Q^{2-} con los alcoholes.

En el capítulo I, se estableció que las especies reducidas de la quinonas ($Q^{\bullet-}$ y Q^{2-}) pueden asociarse con alcoholes a través de puentes de hidrógeno intermoleculares y que estos procesos pueden verse modificados por diversos factores (sección II.3 y II.5). En esta sección se propone estudiar las asociaciones entre un DH y los productos de reducción de quinonas que presentan grupos hidroxilo. El objetivo es determinar el efecto de la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares sobre las constantes de asociación entre un DH con las especies Q^{2-}. El análisis de los resultados se realizó comparando las constantes de asociación de los productos de reducción de la NQ, HNQ, H_2NQ con MeOH y $Et(OH)_2$; y por otra parte, se comparan los resultados obtenidos para la asociación de NcQ^{2-} y H_2NcQ^{2-} solamente con $Et(OH)_2$. Los valores de las constantes de asociación se determinaron de la misma manera que para los equilibrios de asociación de las quinonas presentadas en el capítulo I.

II.6.2.1 Constantes de asociación entre NQ^{2-} HNQ^{2-} y H_2NQ^{2-} con MeOH y $Et(OH)_2$

El comportamiento voltamperométrico de la NQ en DMSO en ausencia y presencia del DH es muy similar al comportamiento obtenido para la BQ (ver Anexo A). Los resultados obtenidos para las constantes de asociación de NQ^{2-} con MeOH y $Et(OH)_2$ ya han sido reportados en apartado II.4.

Los voltamperogramas obtenidos para la HNQ en DMSO, a diferentes concentraciones de MeOH, se muestran Figura II.13. Se puede observar que esta quinona presenta los dos procesos de reducción reversibles y que esta reversibilidad se mantiene aún a altas concentraciones de MeOH. El desplazamiento de la señal del proceso de reducción II es mayor al desplazamiento mostrado por las señales del proceso I. El comportamiento voltamperométrico mostrado por la HNQ a diferentes concentraciones de MeOH, permite aplicar el modelo representado por las ecuaciones I.24 y I.26, para determinar el valor de sus constantes de asociación por puentes de hidrógeno.

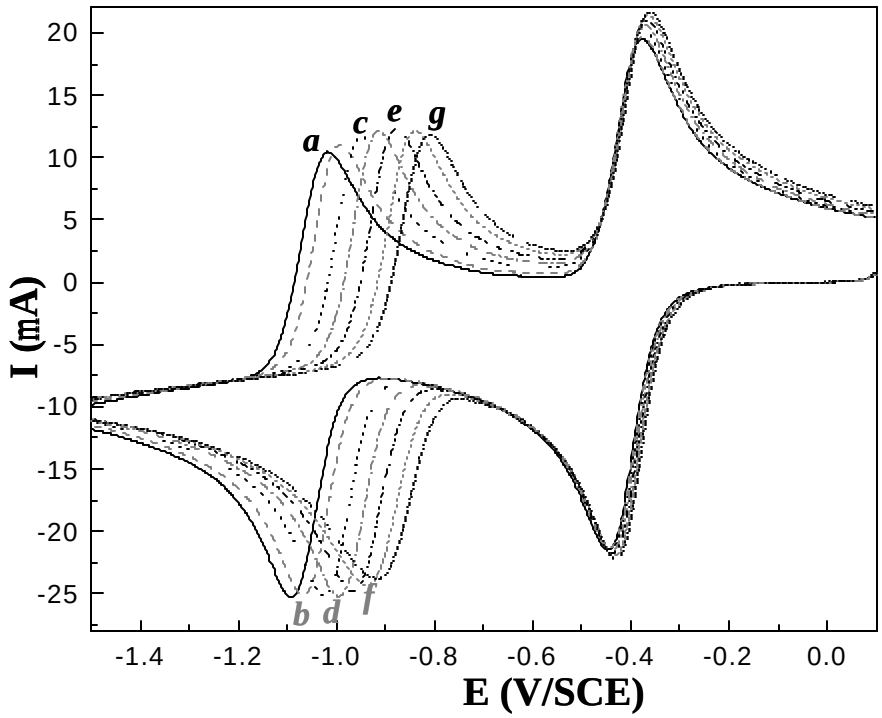


Figura II.13. Voltamperogramas típicos (ν = 0.1 Vs^{-1} a 25°C) obtenidos para 2.0 mM HNQ en una solución 0.2 M Bu_4NPF_6 en DMSO, utilizando un electrodo de carbón vítreo, en presencia de diferentes concentraciones de MeOH: a) 0.0, b) 22, c) 115, d) 248, e) 459, f) 759 y g) 1050 mM)

En la Figura II.14 se muestran los voltamperogramas para la H_2NQ en DMSO a diferentes concentraciones de MeOH. Se puede observar que en todo el intervalo de concentraciones estudiado, la quinona presenta los dos procesos de reducción reversibles característicos; además del tercer proceso etiquetado como II´, en el que se involucra la adsorción de $H_2NQ^{\bullet-}$ (ver sección II.5.1.1). El proceso II' se desplaza hacia valores de potencial menos negativos al aumentar la concentración de MeOH, de la misma manera que los picos del proceso II. El comportamiento de los procesos II y II´ confirma que la especie adsorbida es el radical anión ($H_2NQ^{\bullet-}$) y que al realizarse la reducción de ambos, se forma el dianión (H_2NQ^{2-}), el cual se asocia con el metanol, sin importar si el anión radical estuvo o no adsorbido.

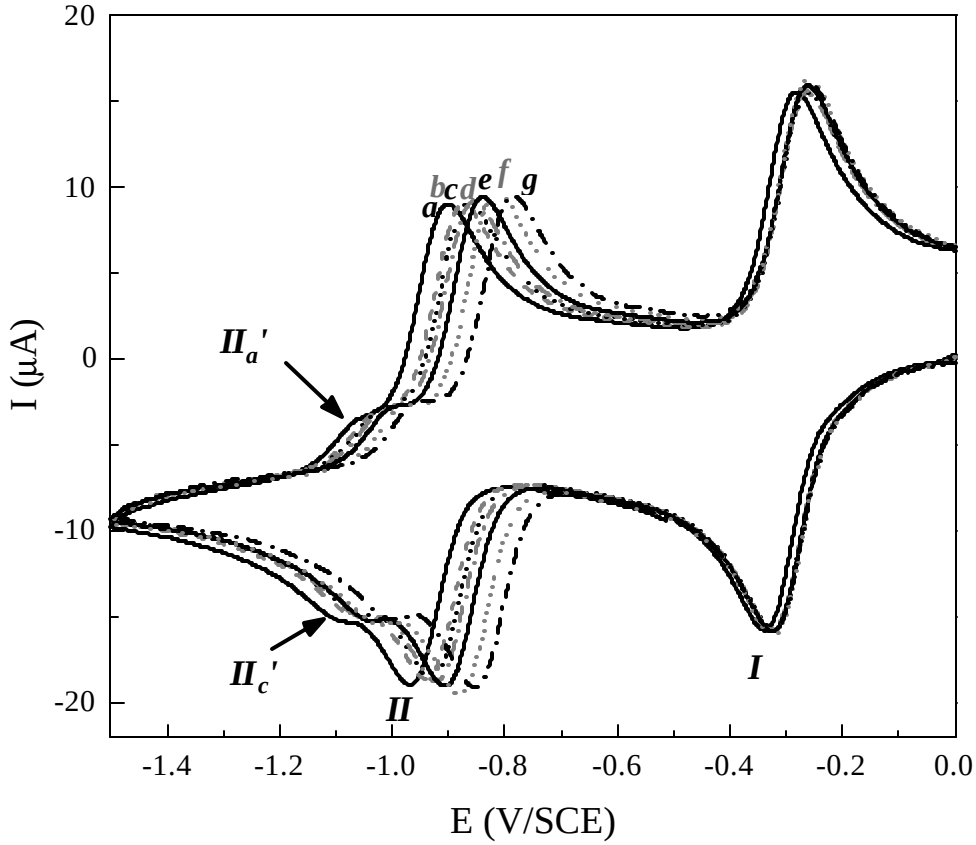


Figura II.14 Voltamperogramas típicos (v = 0.1 Vs^{-1} a 25°C) obtenidos para 2.0 mM H_2NQ en una solución 0.2 M Bu_4NPF_6 en DMSO, utilizando un electrodo de carbón vítreo, en presencia de diferentes concentraciones de MeOH *a*) 0.0, *b*) 15, *c*) 60, *d*) 130, *e*) 275, *f*) 586 y *g*) 1003 mM.

A partir de las constantes de asociación entre las especies reducidas $Q^{\bullet -}$ y Q^{2-} con MeOH, se evaluó el efecto de los grupos -OH de las naftoquinonas sobre la asociación por puente de hidrógeno.

En la Tablas II.7 y II.8 se presentan los valores de las constantes globales de asociación entre las especies Q^{2-} con MeOH y $Et(OH)_2$ de las tres naftoquinonas, obtenidos a partir de los desplazamientos de $E_{1/2}$ y utilizando las ecuaciones I.24 y I.26. En el caso de la naftoquinona, su comportamiento electroquímico así como sus procesos de asociación han sido discutidos en la sección II.5. Se puede observar que la presencia del grupo –OH en la posición 5 de HNQ provoca que las constantes de asociación entre HNQ^{2-} con MeOH sean menores a las obtenidas para NQ^{2-}. Así la constante de asociación de $HNQ^{2-}(MeOH)$ (β_1=62.4 M^{-1}) representa la mitad del valor que se obtiene para la primer constante de asociación de $NQ^{2-}(MeOH)$ (β_1=125 M^{-1}). Esta misma tendencia se presenta para los valores de las demás constantes de asociación, en donde la presencia del -OH provoca que las constantes de asociación de HNQ^{2-} sean menores en un orden de magnitud.

Para el caso de las especies reducidas de H_2NQ se puede observar que las constantes de asociación presentan los valores más bajos, indicando que los puentes de hidrógeno intramoleculares se han establecido antes de la posible asociación con el metanol. Como ejemplo, la primera constante de asociación $H_2NQ^{2-}(MeOH)$ (K_1=10.18 M^{-1}) presenta un valor equivalente al valor de la tercera constante parcial de asociación entre NQ^{2-} y MeOH:

$$NQ^{2-}(MeOH)_2 + MeOH \rightleftharpoons NQ^{2-}(MeOH)_3 \text{ ..... } K_3=11.17\ M^{-1}.$$

Tabla II.7 Constantes globales de asociación entre las especies Q^{2-} y MeOH de diferentes naftoquinonas, en DMSO + 0.2 M Bu_4NPF_6.

$b^{(2)}(M^{-m})$	NQ	HNQ	H_2NQ
$b_1^{(2)}$	$1.25\ (\pm 0.09) \times 10^2$	$6.24\ (\pm 0.14) \times 10^1$	10.18(±0.05)
$b_2^{(2)}$	$4.7\ (\pm 0.3) \times 10^3$	$3.20\ (\pm 0.11) \times 10^2$	9.56(±0.32)
$b_3^{(2)}$	$5.25\ (\pm 0.15) \times 10^4$	$1.18\ (\pm 0.03) \times 10^3$	6.20(±0.46)
$b_4^{(2)}$	$4.1\ (\pm 0.7) \times 10^3$		
$b_5^{(2)}$	$2.2\ (\pm 0.3) \times 10^5$		

Tabla II.8. Constantes globales de asociación entre las especies Q^{2-} y $Et(OH)_2$ de diferentes naftoquinonas, en DMSO + 0.2 M Bu_4NPF_6.

$b^{(2)}(M^{-m})$	NQ	HNQ	H_2NQ
$\mathbf{b_1^{(2)}}$	$2.2\ (\pm 0.4) \times 10^3$	$1.51\ (\pm 0.01) \times 10^3$	$4.24\ (\pm 0.05) \times 10^1$
$\mathbf{b_2^{(2)}}$	$1.47\ (\pm 0.03) \times 10^7$	$1.06\ (\pm 0.02) \times 10^4$	$1.01\ (\pm 0.02) \times 10^2$
$\mathbf{b_3^{(2)}}$	$1.76\ (\pm 0.03) \times 10^8$	$2.74\ (\pm 0.19) \times 10^4$	$2.40\ (\pm 0.03) \times 10^2$
$\mathbf{b_4^{(2)}}$	$1.2\ (\pm 0.8) \times 10^7$	$4.38\ (\pm 0.43) \times 10^4$	
$\mathbf{b_5^{(2)}}$	$7.3\ (\pm 0.1) \times 10^8$		
$\mathbf{b_1^{(1)}}$	1.5 (±0.05)	0.78 (±0.02)	

Para confirmar esta tendencia se realizaron experimentos voltamperométricos con las mismas quinonas utilizando como DH al etilenglicol, y se determinaron las constantes de asociación. En el caso de las asociaciones de las especies anión ($Q^{\bullet -}$) y dianión (Q^{2-}) con $Et(OH)_2$, se puede observar un efecto similar al mostrado en las asociaciones con MeOH. Al comparar el valor de la constante de asociación $\mathbf{b_2^{(2)}}$ de las tres naftoquinonas con $Et(OH)_2$, se observa que la presencia de un –OH provoca la disminución del valor de la constante global del HNQ^{2-} en tres órdenes de magnitud. En el caso de la H_2NQ^{2-} el segundo –OH provoca una disminución de dos órdenes de magnitud en el valor de la constante de asociación global comparada con el valor de la $\mathbf{b_2^{(2)}}$ de HNQ^{2-}.

Otra forma de mostrar el efecto de la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares es utilizando los diagramas del número promedio de ligantes, los cuales se muestran en las Figuras II.15 y II.16. En estas figuras se observa que el dianión que se asocia a los DH, a más baja concentración es NQ^{2-}; y la que requiere una mayor concentración del DH para asociarse a una molécula es H_2NQ^{2-}. Es decir, al aumentar el número de posibles puentes de hidrógeno intramoleculares, el número de moléculas de DH que se pueden asociar al dianión disminuyen. Para una relación de concentraciones [DH]/[Q] = 1000, tanto para MeOH como para $Et(OH)_2$, la especie NQ^{2-} se asocia a más de 4 moléculas de DH, la HNQ^{2-} se asocia a 3 y la H_2NQ^{2-} se asocia sólo a 2 moléculas de DH.

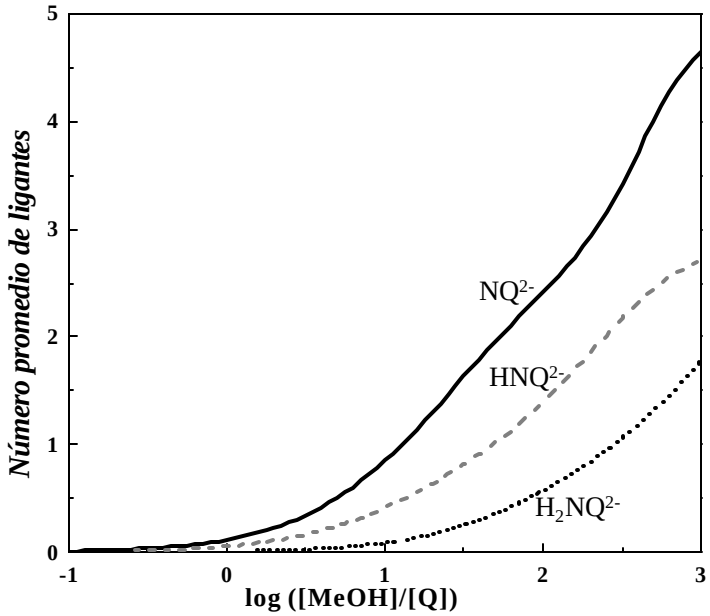


Figura II.15. Diagramas del número promedio de ligantes para las especies de $Q^{2-}(MeOH)_m$ en DMSO, para 3 diferentes naftoquinonas: NQ (——), HNQ (▬ ▬) y H_2NQ (▪▪▪▪▪▪▪).

Los diagramas del número promedio de ligantes para Q^{2-} con $Et(OH)_2$ muestra un intervalo de concentraciones en los que predomina una estequiometría definida ($0 \leq \log([DH]/[Q]) \leq 1.5$). Para el caso de NQ^{2-}, que no presenta puentes de hidrógeno intramoleculares, la estequiometría predominante es con dos moléculas de $Et(OH)_2$, una por cada carbonilo. El dianión HNQ^{2-} que presenta un puente de hidrógeno intramolecular, se asocia a sólo una molécula de $Et(OH)_2$. Para el dianión H_2NQ^{2-}, que tiene dos puentes de hidrógeno intramoleculares, en el intervalo de concentración establecido, la mayoría de las moléculas no se encuentran asociadas al $Et(OH)_2$.

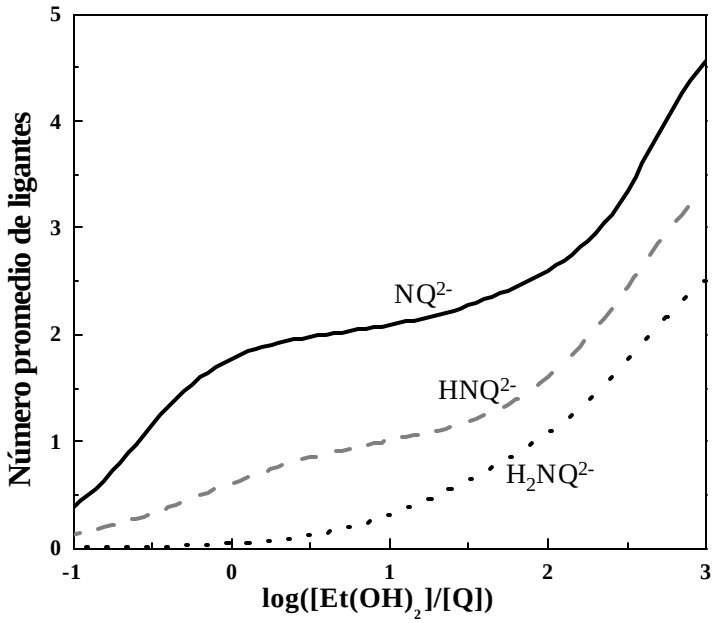


Figura II.16. Diagramas del número promedio de ligantes para las especies de $Q^{2-}(Et(OH)_2)_m$ en DMSO, para 3 diferentes naftoquinonas: NQ (——), HNQ (▬ ▬) y H_2NQ (▪▪▪▪▪▪▪▪).

II.6.2.2 Constantes de asociación entre NcQ^{2-} y H_2NcQ^{2-} con $Et(OH)_2$.

Como se mostró en la sección anterior, los puentes de hidrógeno intramoleculares bloquean o inhiben la formación de puentes intermoleculares entre los dianiones de las quinonas y los alcoholes. Un ejemplo contundente es el caso de la H_2NcQ, en la que no fue posible detectar la asociación entre las especies $H_2NcQ^{\bullet-}$ H_2NcQ^{2-} con MeOH. En este caso no existen desplazamientos de los potenciales de pico de los procesos I y II, aún a concentraciones de 1.0M MeOH.

En la Figura II.17 se muestran los voltamperogramas para la NcQ en DMSO a diferentes concentraciones de $Et(OH)_2$, se puede observar que esta quinona presenta procesos de reducción reversibles característicos, en donde el proceso II se desplaza hacia potenciales menos negativos al aumentar las concentraciones de $Et(OH)_2$. El desplazamiento de potenciales de pico, es menor al mostrado para la BQ en presencia del $Et(OH)_2$, indicando que las constantes de asociación serán menores. Estas constantes se han presentado en la sección II.5.

El comportamiento voltamperométrico para la H_2NcQ en DMSO a diferentes concentraciones de $Et(OH)_2$, se muestra en la Figura II.18. Se puede observar que el DH no

provoca desplazamientos de los potenciales de pico del proceso I, por lo que no se puede detectar una asociación entre el anión radical de esta quinona con el $Et(OH)_2$. El que los picos del proceso I mantengan la forma más aguda, es consecuencia de la adsorción de H_2NcQ. Por otra parte, al incrementar la concentración del DH, los picos del proceso de reducción II se desplazan ligeramente hacia valores menos negativos manteniendo su reversibilidad. Al comparar los voltamperogramas de la NcQ y de H_2NcQ es posible predecir que los procesos de asociación de H_2NcQ^{2-} son muy poco cuantitativos, es decir, se requieren más altas concentraciones del DH, para que la asociación de $H_2NcQ^{2-}(Et(OH)_2)_m$ proceda.

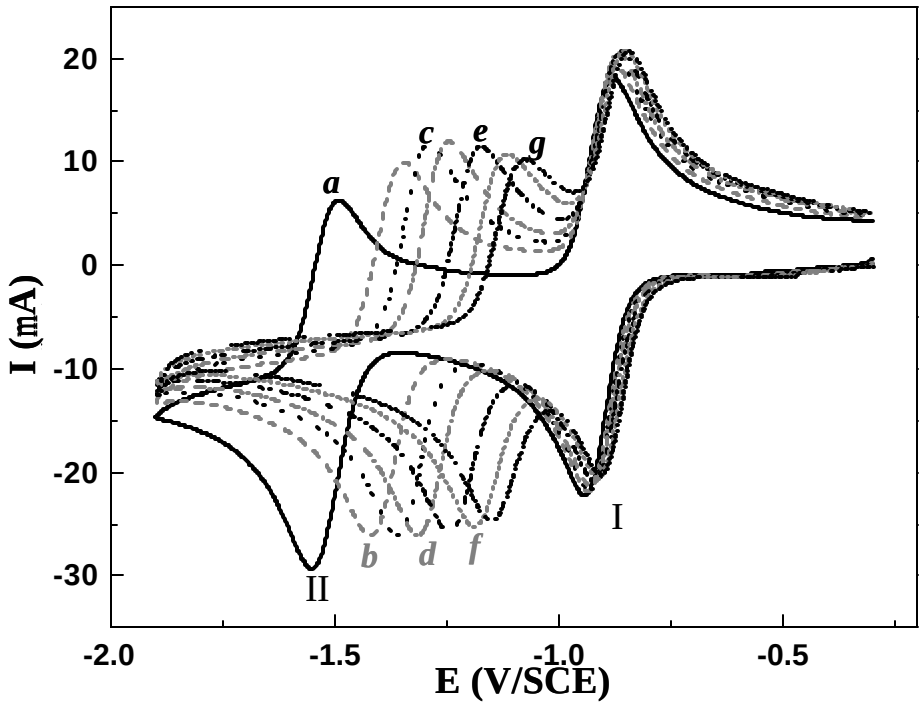


Figura II.17. Voltamperogramas típicos (ν = 0.1 Vs^{-1} a 25°C) para 2.0 mM NcQ, 0.2 M Bu_4NPF_6 en DMSO, utilizando un electrodo de carbón vítreo, a diferentes concentraciones de $Et(OH)_2$: a) 0.0, b) 20, c) 58, d) 125, e) 367, f) 743 y g)1069 mM.

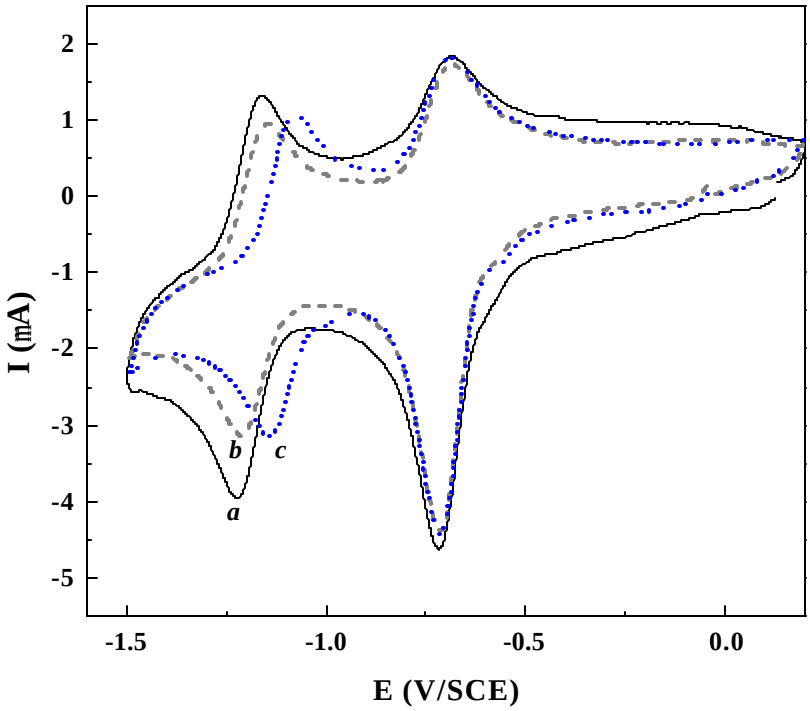


Figura II.18. Voltamperogramas típicos (ν = 0.1 Vs^{-1} a 25°C) para 2.0 mM H_2NcQ, 0.2 M Bu_4NPF_6 en DMSO, utilizando un electrodo de carbón vítreo, a diferentes concentraciones de $Et(OH)_2$: a) 0.0, b) 0.71 y c) 1.1 M.

A partir de las variaciones de los potenciales de media onda del proceso II se estimó el valor de las constantes de asociación de H_2NcQ^{2-}, las cuales se reportan en la Tabla II.9, estos valores no son precisos, a causa de que la concentración de la quinona no fue determinada exactamente debido a su baja solubilidad. Además de que existe el proceso de adsorción de la H_2NcQ. Considerando el grado de error que tiene los valores estimados, solamente son utilizados para mostrar que el proceso de asociación intermolecular se ve fuertemente afectado por los puentes de hidrógeno intramoleculares, tal como se muestra en el diagrama del número promedio de ligantes de la Figura II.19.

El diagrama del número promedio de ligantes para las naftacenoquinonas muestran que en ausencia de los puentes de hidrógeno intramoleculares, para el dianión NcQ^{2-} existe una zona de concentración en la que predomina la estequiometría 1:2 ($NcQ^{2-}(DH)_2$), es decir una molécula de

$Et(OH)_2$ por cada oxígeno de la quinona. Por el contrario, para el caso de la H_2NcQ^{2-}, los dos puentes de hidrógeno intramoleculares bloquean la posible asociación con el $Et(OH)_2$.

Tabla II.9 Constantes globales de asociación entre las especies Q^{2-} y $Et(OH)_2$ de dos diferentes naftacenoquinonas, en DMSO + 0.2 M de Bu_4NPF_6.

$b^{(2)}(M^{-m})$	NcQ (25ºC)	H_2NcQ (25ºC)
$b_1^{(2)}$	$9.6\ (\pm 0.9) \times 10^2$	4.91 (±0.20)
$b_2^{(2)}$	$4.5\ (\pm 0.1) \times 10^5$	$1.06\ (\pm 0.03) \times 10^1$
$b_3^{(2)}$	$1.21(\pm 0.08) \times 10^6$	
$b_4^{(2)}$	$2.5\ (\pm 0.1) \times 10^6$	

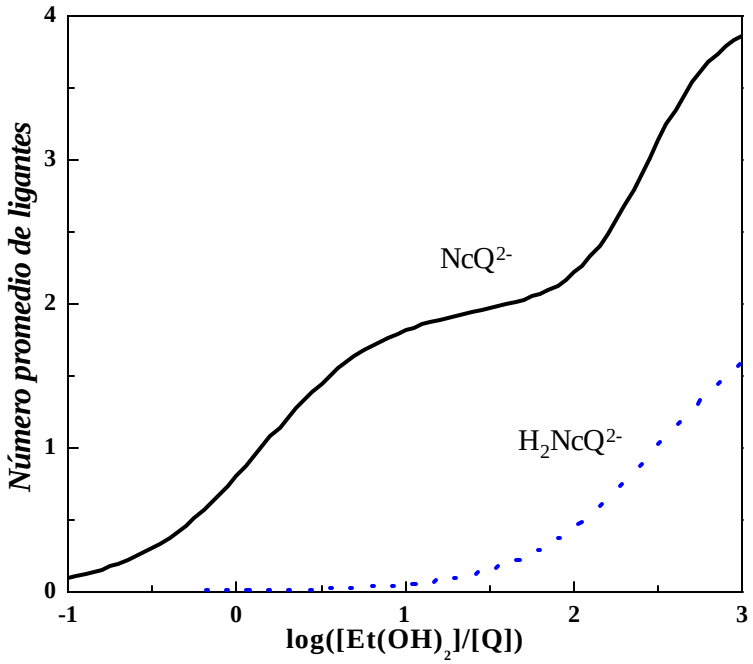


Figura II.19. Diagramas del número promedio de ligantes para las especies de $Q^{2-}(EtOH_2)_m$ en DMSO, para dos naftacenoquinonas diferentes: NcQ (——) y H_2NcQ (▪▪▪▪▪▪▪).

Los voltamperogramas de las quinonas que presentan grupos hidróxilos en posición β al carbonilo (α-fenólicos), permiten concluir que estos grupos no tienen propiedades ácidas fuertes, pues no se detectan procesos de protonación durante la reducción electroquímica de la quinona. Por otra parte, estos grupos –OH actúan como agentes donadores de puentes de hidrógeno, por lo

que las quinonas y sus productos de reducción pueden autoasociarse o formar puentes intramoleculares.

La presencia de los hidróxilos dentro de la estructura de la quinona favorece la adsorción del intermediario $H_2NQ^{\bullet-}$ y de la H_2NcQ, en esta última la adsorción se ve favorecida al aumentar el número de anillos aromáticos que presenta la molécula.

La presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares disminuye la capacidad de las quinonas y de sus productos de reducción para asociarse con moléculas de MeOH y $Et(OH)_2$.

En este caso se estudiaron hidróxi-quinonas, que presentan el grupo -OH en posición β al carbonilo que favorecen la formación de los puentes de hidrógeno intramoleculares. Como perspectiva y para ampliar el estudio de la formación de este tipo de puentes de hidrógeno y de la posible formación de homoaductos, sería necesario estudiar otras familias de quinonas en las que el grupo donador de puentes de hidrógeno se localiza en diferentes posiciones dentro de la estructura de la molécula.

II.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS PROCESOS DE REDUCCIÓN Y DE ASOCIACIÓN.

II.7.1 Relación entre la temperatura y el potencial de reducción.

El efecto de la temperatura sobre el proceso redox, desde el punto de vista termodinámico, está directamente relacionado con el potencial estándar E^0 de la reacción, que para un proceso reversible se puede expresar como potencial de media onda $E_{1/2}$, tal es el caso de la reducción voltamperométrica reversible de las quinonas.

El potencial estándar de una reacción está relacionada con la energía libre a través de la ecuación II.7.[57]

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \qquad \text{(II.7)}$$

donde la energía libre estándar se relaciona también con el valor de la constante de equilibrio de una reacción química:

$$DG^0 = -RT \ln K_{reación} \qquad \text{(II.8)}$$

A partir de las relaciones termodinámicas representadas por las ecuaciones II.7 y II.8 se puede establecer que el potencial de media onda está directamente relacionado con el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción, y por lo tanto, un estudio del efecto de la temperatura sobre el potencial de media onda, está relacionado con los cambios entálpicos y entrópicos del proceso de transferencia de electrones.**(57)** Tomando como referencia el proceso redox del hidrógeno, en el electrodo estándar de hidrógeno, la reacción que a la que se refiere el valor de DG^0 es:

$$O + 1/2H_2(g) \rightleftharpoons R^- + H^+ \qquad \text{(II.9)}$$

En una reacción química o proceso redox, los cambios entálpicos generalmente están asociados a la energía térmica involucrada en los procesos de formación o ruptura de nuevos enlaces, cambios conformacionales y la diferencia energética entre el proceso de solvatación del reactivo (especie oxidada) y de los productos (especie reducida) **(55)**. Por otra parte, los cambios entrópicos estarán relacionados con los grados de libertad de las especies que participan en la transferencia de electrones. Esta propiedad termodinámica es de particular importancia, ya que la entropía de los estados oxidado y reducido depende de los modos de interacción de estas especies con el disolvente.**(55,81)**

El interés sobre el proceso de solvatación, ha conducido a que en la mayoría de los trabajos relacionados al efecto de la temperatura sobre el proceso de transferencia electrónica, la entropía sea la propiedad de interés.**(82)** Por ejemplo, Svaan y Parker han estudiado el efecto de la temperatura sobre procesos de electrodo en los que se involucra la reducción de moléculas orgánicas.**(82)** Estos autores consideran que el cambio de energía libre de Gibbs, que es la fuerza impulsora de la reacción, se relaciona con el potencial de media onda de acuerdo a la ecuación II.10, donde la variable ΔG^0 se expresa en términos de su contribución entálpica y entrópica

$$\Delta G^0 = -nFE_{1/2} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad \text{(II.10)}$$

Un rearreglo de la ecuación II.10 permite obtener una función donde el potencial de media onda varía con la temperatura de acuerdo a un modelo lineal.

$$E_{1/2} = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{\Delta H^0}{nF} + \frac{\Delta S^0 T}{nF} \qquad \text{(II.11)}$$

Para obtener esta ecuación se consideró que la relación de coeficientes de difusión y la relación de coeficientes de actividad, del par redox involucrado, son iguales a la unidad e independientes de la temperatura. También se considera que ΔH es independiente de T en el intervalo de temperatura estudiado. Estos argumentos son válidos a bajas concentraciones y en intervalos de temperatura pequeños. Tomando en cuenta estas consideraciones, es posible determinar la entropía del sistema de transferencia de carga a partir de la pendiente de la función $E_{1/2}$ vs. T:

Empleando la ecuación II.10, Svaan y Parker han determinado los cambios de entropía asociados a la formación del anión radical, derivado de compuestos aromáticos polinucleares y de heteroaromáticos en acetonitrilo. Sus resultados muestran que la entropía de la reacción electroquímica está asociada con la energía libre de solvatación, tal y como se ha mostrado para complejos metálicos. En estudios posteriores estos mismos autores, muestran que la entropía está afectada por factores estéricos, por las propiedades del electrolito soporte y por las del disolvente.**(82)**

Para realizar estudios de medición de entropías del proceso de reducción, es necesario utilizar sistemas experimentales que permitan imponer y medir con precisión la temperatura en el sistema electroquímico.**(68.83)** Por otra parte, el electrodo de referencia, utilizado en las mediciones de $E_{1/2}$ a temperatura variable, debe mantenerse a temperatura constante, además de que se debe tomar en cuenta el potencial de unión líquida, en el caso de que el electrodo de referencia se encuentre separado del sistema de medición con una solución de diferente naturaleza iónica.

Otra forma de evaluar los potenciales de media onda, considerando los diferentes efectos, es utilizando el par ferricinio/ ferroceno (Fc^+/Fc) como estándar interno. Este par redox fue propuesto por Strehlow**(68,84)** y considera que el potencial redox de este par es independiente del disolvente. Esta aseveración ha sido comprobada por mediciones de la entropía y es válida sólo en disolventes apróticos, ya que en disolventes próticos, si se presentan pequeñas variaciones en la entropía asociada a la transferencia de carga.

En este trabajo se utiliza la metodología desarrollada por Svaan y Parker[68,85] para evaluar la entropía de reducción de la naftoquinona y de la hidróxi-naftoquinona en DMSO. En el caso de la naftoquinona, se espera un cambio de entropía relacionada solamente a cambios en la solvatación de las especies, a consecuencia de la carga adquirida por los átomos de oxígeno. En el caso de la hidróxi-naftoquinona, la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular provocaría un cambio en la distribución de la carga y consecuentemente en la solvatación. Por lo anterior, en este estudio se busca evaluar sí la entropía del proceso de reducción es sensible a la formación de puentes de hidrógeno.

Los experimentos voltamperométricos se realizaron en un intervalo de temperatura entre 20 a 60°C. Para determinar ΔH y ΔS, los valores de potenciales de media onda se refirieron al potencial del electrodo estándar de hidrógeno (NHE), corrigiendo respecto a las variaciones de potencial que presenta el par ferricinio/ferroceno (Fc^+/Fc).

II.7.2 Reducción de NQ

La Figura II.20 muestra los voltamperogramas obtenidos para el sistema de NQ + Fc en DMSO, a diferente temperatura. En estos voltamperogramas se presentan los dos procesos de reducción de la quinona y el proceso oxido-reducción de ferroceno. El aumento en las corrientes de pico es consecuencia de la disminución de la viscosidad del disolvente y por consiguiente, del aumento de los coeficientes de difusión de las especies. Los potenciales del par Fc^+/Fc (0.45V/SCE), utilizado como referencia, presentan variaciones muy pequeñas hacia valores más positivos, al aumentar la temperatura del sistema. Esta variación es del orden de magnitud del error experimental, con el que se miden los potenciales; por lo tanto, se puede considerar que efectivamente el par Fc^+/Fc funciona como un estándar, en la medición de los potenciales de la quinona. Este resultado es consistente con el hecho de que tanto en el Fc como en el Fc^+, la carga se encuentra distribuida en toda la molécula debido al efecto retrodonador de los ligantes sobre el ión Fe, lo que implica que la solvatación de ambas especies es comparable.

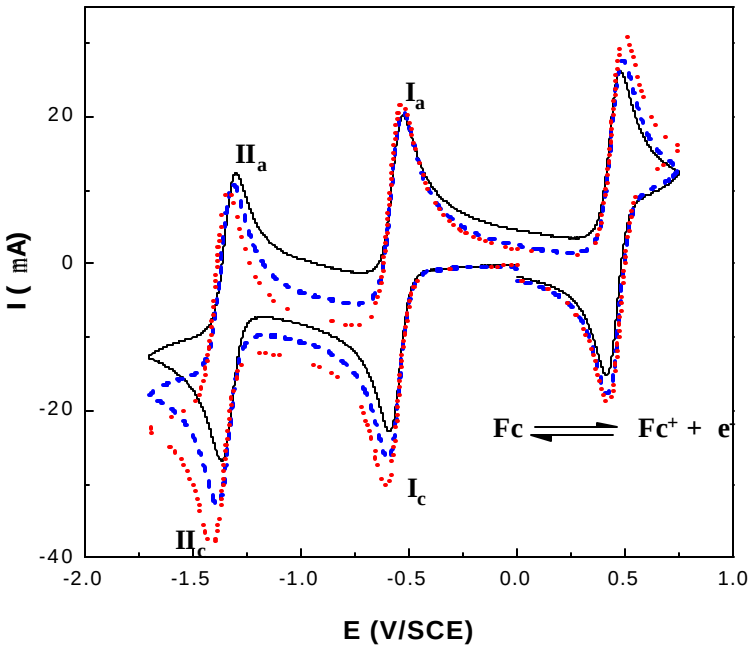


Figura II.20 Voltamperogramas típicos (v= 0.1 Vs^{-1}) obtenidos para una solución 2 mM de 1,4-naftoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, 2 mM de ferroceno (Fc), en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo, a diferentes temperaturas: 20°C (——), 40°C (– – –) y 60°C (·····).

Para la reducción de la naftoquinona, los potenciales de reducción presentan variaciones hacia valores más negativos al aumentar la temperatura, siendo mayor la variación en el proceso de reducción II. Estas variaciones de potencial, con respecto a la temperatura, son mayores a las que se presentan en la oxidación del ferroceno. Este comportamiento se puede relacionar con las cargas adquiridas por la molécula de quinona, localizadas sobre los oxígenos. La presencia de cargas localizadas provoca un cambio en la solvatación de las especies al pasar del estado oxidado al reducido y viceversa.

Para realizar el análisis cuantitativo del efecto de la temperatura sobre los procesos de reducción de la quinona, se construyeron gráficas que relacionan el potencial de media onda con la temperatura ($E_{1/2}$ vs. T). Los potenciales de media onda para los procesos de reducción I y II de la naftoquinona se evaluaron a partir de voltamperogramas experimentales, similares a los mostrados en la Figura II.20, en un intervalo de temperatura de 293 a 333 °K. El valor de la pendiente que relaciona $E_{1/2}$ vs. T, se obtiene a partir de un análisis de regresión lineal de los datos experimentales.

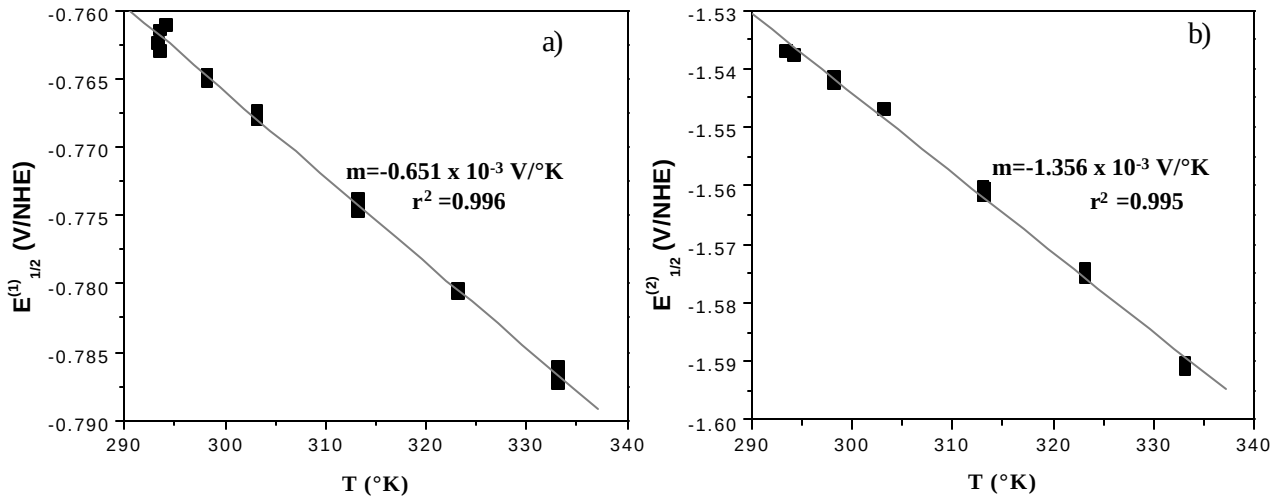


Figura II.21 Influencia de la temperatura sobre el potencial de media onda de los procesos de reducción de la naftoquinona en DMSO, a) proceso I ($Q/Q^{\bullet-}$), b) proceso II ($Q^{\bullet-}/Q^{2-}$).

Las gráficas de la figura II.21 y los valores de la pendiente de $E_{1/2}$ vs. T, muestran que el potencial del segundo proceso de reducción de la naftoquinona es más sensible al cambio en la temperatura. Basándose en la ecuación II.11, se establece que el cambio de entropía es mayor en el proceso redox $NQ^{\bullet-}/NQ^{2-}$ con respecto a $NQ/NQ^{\bullet-}$.

A partir de los valores de las pendientes $E_{1/2}$ vs. T, se obtienen los valores de las entropías asignadas a los procesos de reducción I y II de la NQ. Para el primer proceso de transferencia de carga se evaluó una $\Delta S = -60$ J $mol^{-1}K^{-1}$ y para el segundo proceso se tiene un valor de $\Delta S = -130.8$ J $mol^{-1}K^{-1}$. El cambio en la entropía del primer proceso es la mitad del cambio observado en la segunda transferencia de carga. El signo negativo asociado al cambio de entropía tiene como significado una disminución en los grados de libertad de las moléculas que rodean a los aniones de la quinona, lo cual se puede visualizar como un mayor ordenamiento del sistema.**(68.83)**

Este comportamiento de la entropía se relaciona directamente con la distribución de carga dentro de la molécula, y con el reordenamiento de la esfera de solvatación. El proceso de reducción parte de una molécula neutra y en la primera transferencia de carga se forma un anión radical, que posee una carga negativa que puede estar ubicada en cualquiera de los dos oxígenos de la molécula. Durante la segunda reducción se forma un dianión, en el que las cargas negativas se sitúan sobre ambos átomos de oxígeno. Esta diferencia en el número y distribución de carga dentro de la molécula de la quinona, son los factores que determinan que la variación en la entropía de la segunda reducción sea mucho mayor a la que presenta la primera transferencia de

carga. Es decir la presencia de dos cargas localizadas debe exigir un reordenamiento mayor de las moléculas que solvatan a la especie redox.

El cambio entrópico se ha asignado a los reordenamientos en la solvatación de las especies; sin embargo, también podría estar involucrado el reordenamiento de los cationes del electrolito (Bu_4N^+), los cuales se podrían asociar a las especies reducidas. Esta situación queda descartada, a partir del hecho que el DMSO es un disolvente aprótico polar, en el cual las asociaciones con cationes más voluminosos que el tetrapropilamonio no son energéticamente favorecidas.[86]

II.7.3 Reducción de H_2NQ

El comportamiento voltamperométrico de H_2NQ, en función de la temperatura, se presenta en la Figura II.22. En este sistema se ha mostrado la existencia de puentes de hidrógeno intramoleculares, durante la reducción de H_2NQ. Los voltamperogramas de H_2NQ a diferente temperatura, muestran que los potenciales de reducción de la quinona varían hacia valores más negativos al aumentar la temperatura, esta tendencia es similar a la que se observó en la NQ.

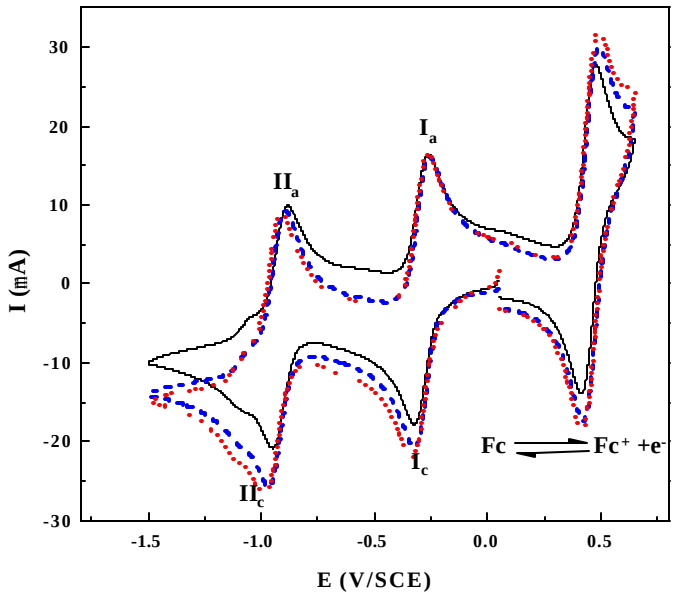


Figura II.22 Voltamperogramas típicos (v= 0.1 Vs^{-1}) obtenidos para una solución 2 mM de 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, 2 mM de ferroceno (Fc), en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo, a diferentes temperaturas: 20°C (——), 40°C (– – –) y 60°C (•••••).

Las variaciones de potencial de media onda para los dos procesos de reducción de H_2NQ en función de la temperatura se muestran en la Figura II.23. Los datos experimentales se ajustan a la ecuación II.10, de los valores de la pendiente $E_{1/2}$ vs. T, se obtiene el valor del cambio de entropía asociado a cada uno de los procesos de reducción.

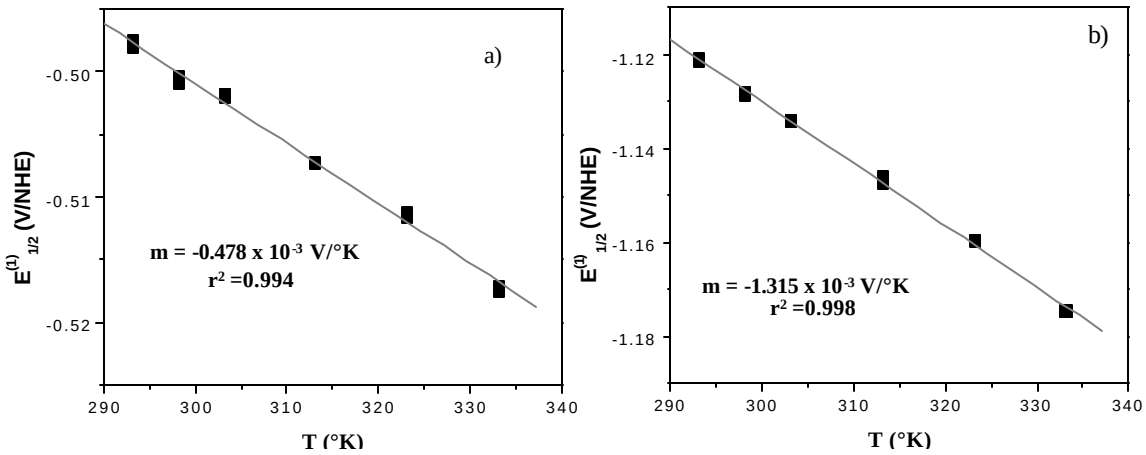


Figura II.23 Influencia de la temperatura sobre el potencial de media onda de los procesos de reducción de la 5,8-dihydroxi-naftoquinona en DMSO, a) proceso I ($Q/Q^{\cdot-}$), b) proceso II ($Q^{\cdot-}/Q^{2-}$).

El cambio entrópico del primer proceso de reducción de H_2NQ es -46.0 J mol^{-1} K^{-1} y el segundo proceso de reducción es -127.1 J mol^{-1} K^{-1}. Estos cambios entrópicos concuerdan con lo establecido para la NQ en donde al aumentar el número de cargas negativas en la quinona, el reordenamiento en la esfera de solvatación es mayor.

Una comparación entre los valores del cambio entrópico, obtenidos para los procesos de reducción de NQ con los obtenidos para H_2NQ (Tabla II.10), muestra que el cambio en la entropía es mayor para los procesos de reducción de NQ y menor para los de H_2NQ. Para explicar estos resultados, se propone la situación en la cual las cargas que adquiere la molécula H_2NQ, durante la formación del anión radical y del dianión, se pueden ubicar en cualquiera de los 4 oxígenos de la molécula, y que estas cargas adquiridas son compensadas por los puentes de hidrógeno intramoleculares. Esta disminución en la densidad de carga negativa exige un reordenamiento menor de la esfera de solvatación.

Tabla II.10 Variaciones en la entropía de los procesos de reducción de la 1,4-naftoquinona y 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona, en DMSO.

	ΔS ($J*mol^{-1}*K^{-1}$)	ΔS ($J*mol^{-1}*K^{-1}$)
	NQ	**H_2NQ**
Proceso I	-60.0	-46.0
Proceso II	-130.8	-127.1

Los resultados obtenidos para las entropías de reducción de NQ y H_2NQ, muestran que esta propiedad termodinámica es más negativa, cuando existe la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares en la molécula de H_2NQ.

Con el fin de reforzar la hipótesis de que el cambio entrópico de los procesos de reducción de las quinonas se ve modificado por la estabilización de las cargas negativas a través de la formación de puentes de hidrógeno, se decidió estudiar la variación de la entropía en sistemas donde existe la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares.

II.7.4 Reducción de NQ en presencia de MeOH

La determinación de la variación en la entropía de los procesos de reducción de la naftoquinona, en sistemas donde existe la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, se realizó caracterizando los sistemas de NQ en presencia de dos concentraciones de metanol: 0.123 y 1.12 M. De acuerdo a los resultados de la sección II.5, a una concentración de 0.123M de MeOH, se tiene que predominan las especies $NQ^{2-}(MeOH)_2$ y $NQ^{2-}(MeOH)_3$ y a una concentración de 1.12 M, predominan las especies asociadas con más de 5 moléculas de metanol. Los potenciales de media onda para los procesos de reducción I y II de la naftoquinona, en función de la temperatura, se evaluaron a partir de voltamperogramas experimentales similares a los mostrados en la Figura II.24. Los valores de potencial se corrigieron respecto al comportamiento observado por el ferroceno, considerando a este proceso de oxido-reducción como referencia.

Los resultados experimentales obtenidos para la NQ en presencia de metanol, a diferente temperatura (Figura II.24), muestran que al incrementarse la temperatura, las variaciones de potencial de pico del proceso óxido-reducción de ferroceno continúan siendo pequeñas y que los

procesos de reducción de la quinona presentan una mayor variación de potencial hacia valores más negativos. Esta mayor variación en el potencial de los procesos redox corresponde a una mayor variación en la entropía de los procesos de reducción.

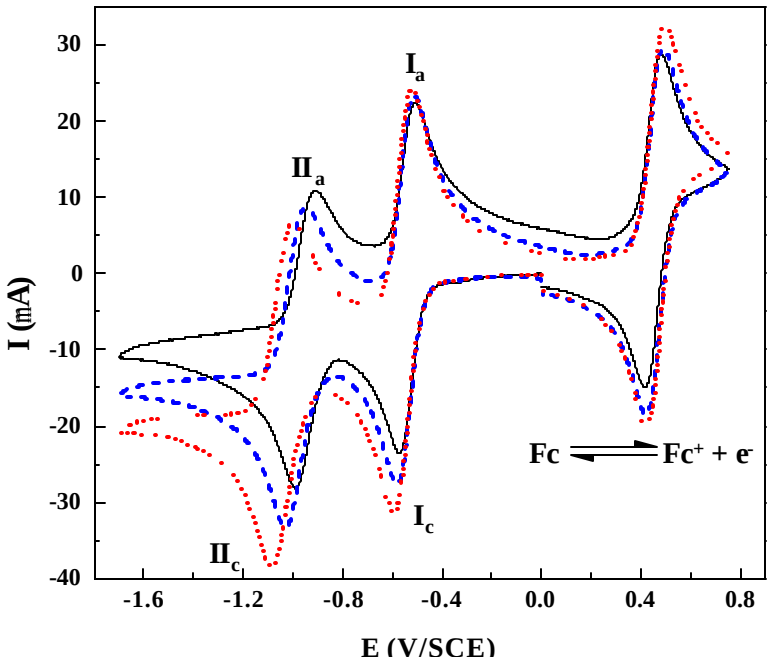


Figura II.24 Voltamperogramas típicos (ν = 0.1 Vs^{-1}) para una solución 2.0 mM de 1,4-naftoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, 1.12 M MeOH en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo, a diferente temperatura: 20°C (——), 40°C (– – –) y 60°C (••••••)

En las Figuras II.25 se muestra la dependencia del potencial de media onda, de los procesos de reducción I y II de la naftoquinona, en función de la temperatura (T), considerando dos diferentes concentraciones de metanol.

Analizando los valores de las pendientes, reportados en la Figura II.25a, obtenidos para el proceso de reducción I de la NQ, se puede establecer que al incrementar la concentración de MeOH en el sistema, la pendiente se hace sólo ligeramente más negativa, lo que significa un ligero cambio en la entropía del proceso I ante la presencia de MeOH (ver tabla II.11). En estas condiciones, no se pudo detectar una asociación entre $NQ^{\cdot-}$ y MeOH; por lo que el cambio de entropía se puede relacionar con una reorientación de las moléculas de MeOH en la interfase del electrodo.

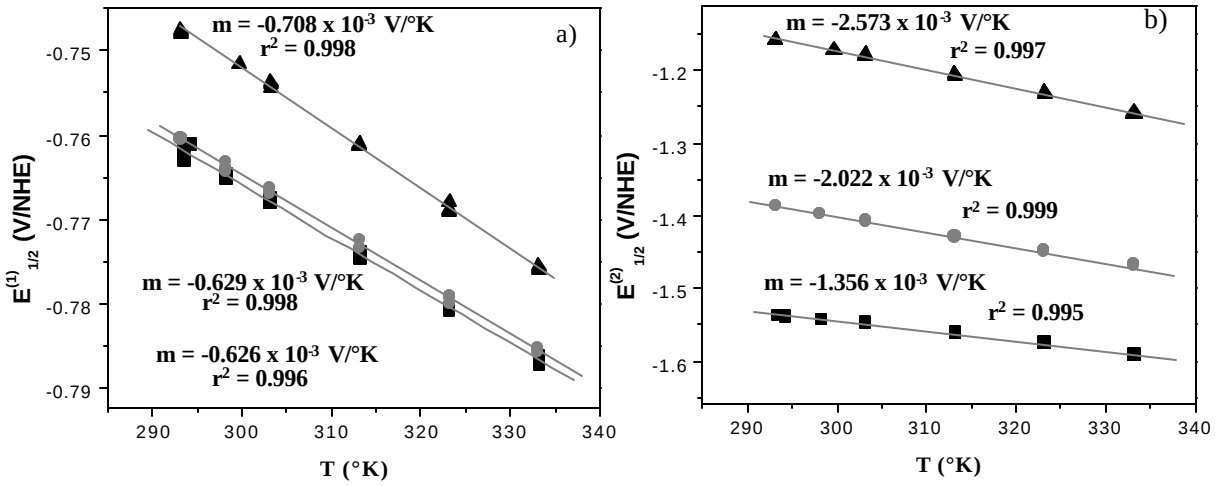


Figura II.25 Influencia de la temperatura sobre el potencial de media onda de los procesos de reducción de la naftoquinona en DMSO, a) proceso I ($Q/Q^{\cdot-}$), b) proceso II ($Q^{\cdot-}/Q^{2-}$). En presencia de diferente concentración de MeOH, ( ) 0.0 M, ( ) 0.123 M y ( ) 1.12 M.

El comportamiento de los potenciales del proceso de reducción II en función de la temperatura y a diferentes concentraciones de MeOH, Figura II.25b, muestra modificaciones más importantes que las observadas para el proceso I. El cambio en la entropía de la reacción se incrementa al aumentar la concentración de MeOH (Tabla II.11). El cambio en los valores de entropía por efecto del metanol es más notorio a una concentración 1.12 M de MeOH, en el cual el valor de la pendiente $E_{1/2}$ vs. T se duplica respecto a la que se obtiene en ausencia del DH.

Tabla II.11 Variaciones en la entropía de los procesos de reducción de la 1,4-naftoquinona en presencia de diferentes concentraciones de MeOH.

	ΔS (J mol^{-1} K^{-1})		
	0.0 M	**0.123 M**	**1.12 M**
Proceso I	-60.4	-60.7	-68.3
Proceso II	-130.8	-195.1	-248.3

En el proceso de reducción de la NQ en presencia de MeOH, se considera que la entropía está directamente relacionada con el proceso de solvatación y con el proceso de asociación por puentes de hidrógeno.[68,85] Cuando el dianión NQ^{2-} no se asocia al MeOH, existe un cambio de entropía de –130.8 J·mol^{-1}K^{-1}, cuando se asocia a 2 moléculas de MeOH, el cambio de entropía se

hace más negativo (–195.1 $J mol^{-1} K^{-1}$) y cuando se asocia más de 5 moléculas de MeOH, el cambio de entropía es de –248.3 $J mol^{-1} K^{-1}$. Este comportamiento muestra que al favorecerse la asociación por puentes de hidrógeno, las moléculas de NQ^{2-} disminuyen sus grados de libertad en la interfase electrodo-solución.

Si acoplados a la transferencia de electrones se tienen los procesos de asociación por puentes de hidrógeno, entonces, el potencial de media onda depende del potencial estándar del proceso redox y de las constantes globales de asociación. Considerando el modelo de asociaciones sucesivas, donde solamente la especie reducida Q^{2-} se asocia y que los valores de $\beta_n^{(2)}[DH]^m >> 1$, entonces,

$$E_{1/2}^{(2)} = E_{1/2}^{o(2)} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\beta_1^{(2)}[DH] + \beta_2^{(2)}[DH]^2 + ... + \beta_m^{(2)}[DH]^m\right) \qquad \text{(II.12)}$$

En la Ecuación II.12 las constantes de equilibrio $\beta_n^{(1)}$ se pueden escribir en función de la energía libre, tal y como se hace para el potencial ($E^0 = -\Delta G^0/nF$):

$$\beta_m^{(2)} = e^{-\Delta G_m^{(2)}/RT} \qquad \text{(II.13)}$$

A partir de las relaciones termodinámicas II.7 y II.13, la ecuación II.12 se puede reescribir como II.14, y se puede demostrar que para una concentración dada, esta ecuación se puede reducir a una forma lineal con T:

$$E_{1/2}^{(2)} = -\frac{\Delta G^{0(2)}}{nF} + \frac{RT}{nF}\ln\left(e^{-\Delta G_1^{(2)}/RT}[DH] + e^{-\Delta G_2^{(2)}/RT}[DH]^2 + ... + e^{-\Delta G_m^{(2)}/RT}[DH]^m\right) \text{ .. (II.14)}$$

donde $\Delta G_i^{(2)} = \Delta H_i^{(2)} - \Delta S_i^{(2)} T$.

A partir de la ecuación II.14 se puede concluir que los cambios en el $E_{1/2}$ como consecuencia de la adición de donadores de puentes de hidrógeno, son variaciones en la energía libre de los procesos de solvatación y de asociación. Por lo tanto, las variaciones de entropía determinadas a partir de $E_{1/2}$ vs. T, para la reducción de la quinona en presencia de MeOH, incluyen el cambio entrópico del proceso redox y el cambio entrópico de la asociación de los aniones con las moléculas de DH. Sin embargo, con los estudio realizados en esta sección no es posible desacoplar el valor para cada una de estas dos contribuciones. El cambio en la entalpía y

entropía son dependientes de la estequiometría del complejo, la que a su vez depende de la concentración de DH.

Otro parámetro que se puede obtener a partir de la representación lineal $E_{1/2}$ vs. T es la entalpía (Ecuación II.10), el valor se estima a partir del intercepto de la función lineal.[(68)] Los valores calculados para ΔH se reportan en la Tabla II.12. Se puede observar, en todos los casos que la entalpía es positiva y que, a medida que se incrementa la concentración de metanol, el valor de ΔH disminuye. Esta variación en la entalpía, muestra que el proceso de reducción de la quinona en presencia de DH absorbe una menor cantidad de energía, como consecuencia de la estabilización de la carga negativa mediante la formación de puentes de hidrógeno. Es importante hacer notar la diferencia de magnitudes entre los valores de entalpía (kJ mol^{-1}) y de la entropía (J mol^{-1} K^{-1}), además de que la contribución de la entropía al *DG* es *TDS*.

Tabla II.12 Variaciones en la entalpía de los procesos de reducción de la 1,4-naftoquinona en presencia de diferentes concentraciones de MeOH.

	ΔH (kJ mol^{-1})		
[MeOH]	**0.0 M**	**0.123 M**	**1.12 M**
Proceso I	55.788	55.628	52.068
Proceso II	109.748	76.638	38.658

Los resultados aquí presentados, muestran que la variación del potencial de reducción de la quinona ante la presencia de DH, es consecuencia tanto de la disminución del calor absorbido (ΔH), como del mayor ordenamiento de las moléculas (ΔS). Este comportamiento se ejemplifica con el sistema de NQ en presencia de 1.12 M de MeOH. En este caso, la variación de entalpía disminuye su valor al pasar de 109.748 kJ mol^{-1} (0.0 M) a 38.658 kJ mol^{-1} (1.12 M de MeOH); y la entropía pasa de -138.8 J mol^{-1} K^{-1} a -248.3 J mol^{-1} K^{-1}.

Los valores de entropía y entalpía obtenidos para la reducción tanto de NQ, muestran que ambos valores disminuyen (tomando en consideración los signos de los valores correspondientes), al realizar los procesos de reducción en presencia de metanol (Tabla II.12). El valor de la entalpía es menor en presencia de MeOH, a consecuencia de la asociación del dianión a las moléculas de MeOH, indicando que el valor de la entalpía del proceso de asociación tiene signo negativo. El valor de la entropía disminuye (se hace más negativo) al existir una mayor

reorganización de las moléculas que rodean a los iones de la quinona, en donde los grupos hidroxilo del MeOH se deben orientar respecto a la carga negativa.

De acuerdo a la ecuación II.10, ($\Delta G^0 = -nFE_{1/2} = \Delta H^0 - T\Delta S^0$) una variación negativa en la entropía provoca que la energía libre del proceso se vuelva más positiva, desfavoreciendo la reacción; por otra parte, la disminución en la entalpía da como resultado que la energía libre del proceso redox disminuya, originando un menor gasto energético para lograr la reducción de la quinona. El efecto de la entalpía prevalece en el valor de la energía libre, a consecuencia de que la variación entrópica es del orden de Joules y la de la entalpía es en kilo Joules. Sin embargo, es necesario hacer notar que el ΔG^0 es siempre positiva, debido a que los valores de potencial de reducción relacionados con los pares redox del proceso II, de todos los casos aquí analizados, son negativos respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

II.7.5 Reducción de H_2NQ en presencia de MeOH

El comportamiento voltamperométrico de H_2NQ en presencia de 1.78 M de MeOH, en función de la temperatura se muestra en la Figura II.26. En este sistema el desplazamiento de los potenciales de pico hacia valores más negativos es menor que el que se presenta para el sistema NQ + MeOH. Una de las causas del menor desplazamiento es la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, y este tipo de puentes de hidrógeno provoca que disminuya el número de moléculas de MeOH que se puedan asociar a los aniones de la quinona. De acuerdo al diagrama de la Figura II.18 a una concentración 1.78 M de MeOH, el dianión H_2NQ^{2-} se encuentra asociado a 2 y 3 moléculas de MeOH.

Para corroborar si la variación en la entropía del proceso de reducción concuerda con la disminución en la capacidad de asociarse de los intermediarios electrogenerados de la H_2NQ, se analiza la variación de los potenciales de los dos procesos de reducción de H_2NQ en función de la temperatura (Figuras II.27a y II.27b), y a partir de los valores de la pendiente $E_{1/2}\, vs.\, T$ se obtienen los valores del cambio de entropía asociado a cada uno de los procesos de reducción.

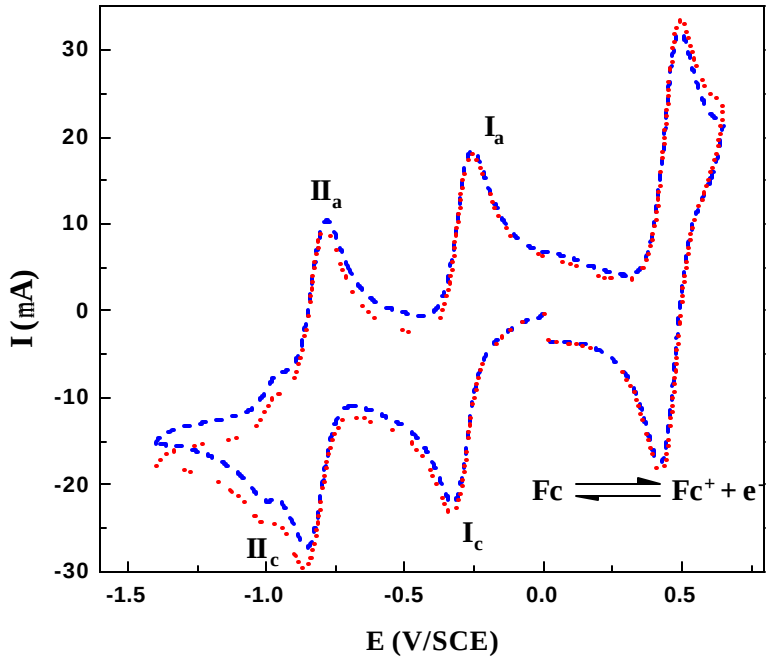


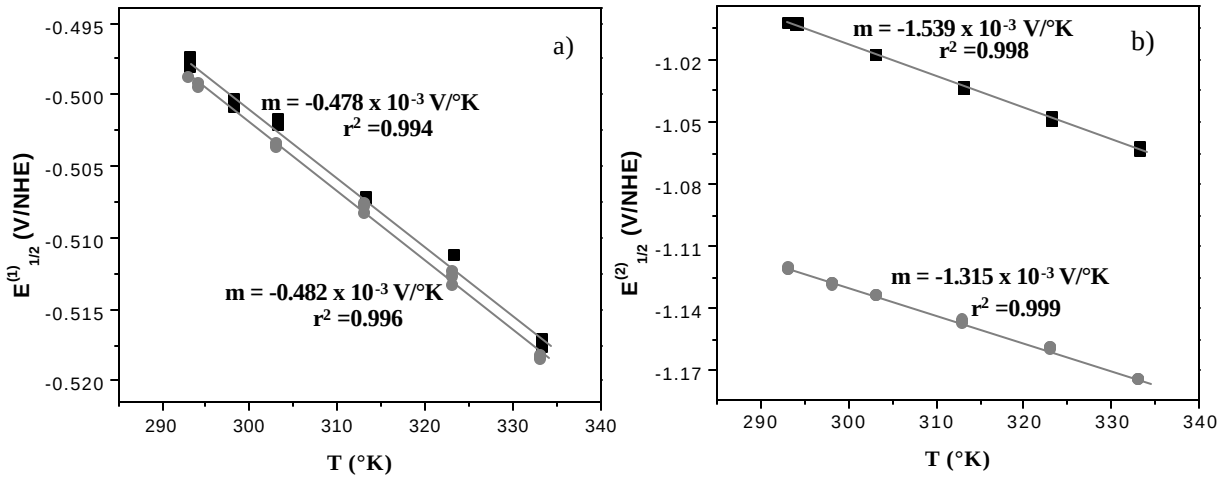
Figura II.26 Voltamperogramas típicos (v = 0.1 Vs^{-1}) para una solución 2.0 mM de 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, 1.78 M MeOH en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo, a diferente temperatura: 20°C (——), 40°C (– – –) y 60°C (••••••).

Los resultados confirman que las variaciones en la entropía de reducción de la quinona son mayores para el segundo proceso redox y que esta variación se hace más negativa en presencia de metanol (Tabla II.13). La disminución en la entropía concuerda con los resultados obtenidos para la NQ, en donde la presencia del metanol en la interfase provoca una mayor reorganización de las moléculas que rodean a los iones de la quinona.

Comparando los valores de cambio de entropía del proceso de reducción I de la H_2NQ en ausencia y en presencia del metanol (1.78M), se detecta que el cambio es similar en los dos casos. El que a altas concentraciones de MeOH el valor de la entropía no cambie, es consecuencia de que el anión radical $H_2NQ^{\bullet-}$ no se asocia a las moléculas de MeOH.

En el caso de las variaciones de entropía del segundo proceso de reducción de la H_2NQ en ausencia y presencia MeOH (Tabla II.13), muestra que al asociarse el dianión de H_2NQ^{2-} a 2 y 3 moléculas de MeOH, la entropía del sistema se hace más negativa (de -127.1 a -145.2 J mol^{-1} K^{-1}). Sin embargo, esta variación en el ΔS confirma que la interacción H_2NQ^{2-} con el MeOH es mucho menor que la que se presenta entre el MeOH con NQ^{2-} (Tabla II.11).

En este caso, la formación de los puentes de hidrógeno intramoleculares provoca una menor asociación del dianión con el MeOH y la disminución en el número de moléculas que estabilizan la carga negativa origina que el cambio en la entropía sea menor.



Fgura II.27. Influencia de la temperatura sobre el potencial de media onda de los procesos de reducción de la H_2NQ en DMSO a diferentes concentraciones de MeOH, ( ) 0.0 y ( )1.78 M, a) proceso I ($Q/Q^{\cdot-}$), b) proceso II ($Q^{\cdot-}/Q^{2-}$).

Tabla II.13. Variaciones en la entropía y en la entalpía de los procesos de reducción de la 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona en presencia y ausencia de MeOH.

	ΔS (J mol^{-1} K^{-1})	ΔS (J mol^{-1} K^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})
[MeOH]	**0.0 M**	**1.78 M**	**0.0 M**	**1.78 M**
Proceso I	-46.0	-44.4	34.52	35.13
Proceso II	-127.1	-145.2	70.91	54.17

A partir de los valores de las ordenadas al origen de la función $E_{1/2}$ vs. T se estima el valor de la entalpía del proceso de reducción. Los valores de las entalpías para los procesos de reducción de la H_2NQ en ausencia y presencia de metanol se reportan en la tabla II.13. Las entalpías correspondientes al proceso I son similares en presencia y en ausencia de metanol, por lo que se confirma que no existe la formación de puentes de hidrógeno entre $H_2NQ^{\cdot-}$ y MeOH. En el caso del proceso II, el valor de la entalpía es menor en presencia del MeOH, y que es

consecuencia de que al asociarse el dianión H_2NQ^{2-} a dos moléculas de MeOH, se favorezca energéticamente la reducción del anión radical al dianión.

En la Tabla II.14 se esquematiza el efecto del donador de puentes de hidrógeno sobre los parámetros termodinámicos de la reducción de la quinona, tanto la entropía como la entalpía son menores en presencia del MeOH. La variación total en la energía libre de Gibbs es la suma de el cambio de energía por la transferencia electrónica mas el cambio de energía por el proceso de asociación ($\Delta G = \Delta G_{(Red)} + \Delta G_{(Asoc)}$).

Tabla II.14. Variaciones en los parámetros termodinámicos del proceso de reducción II de una quinona ($Q^{\cdot -} + e^- \rightleftharpoons Q^{2-}$)en ausencia y en presencia de MeOH.

Medio Aprótico	Con MeOH	Relación
$\Delta H > 0$	$\Delta H > 0$	$\Delta H_{(Aprot)} > \Delta H_{(MeOH)}$
$\Delta S < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta S_{(Aprot)} > \Delta S_{(MeOH)}$
$\Delta G > 0$	$\Delta G > 0$	$\Delta G_{(Aprot)} > \Delta G_{(MeOH)}$

II.7.6 Efecto de la temperatura sobre los procesos de asociación de NQ^{2-} y H_2NQ^{2-} con MeOH.

A partir de la variación de la temperatura del sistema electroquímico se determinó el cambio entrópico de los procesos de reducción de la quinona. Se establece que la entropía disminuye al aumentar la carga negativa de la quinona y al incrementarse la concentración del DH. Otro de los parámetros de gran utilidad en el estudio de la formación de puentes de hidrógeno es el valor de las constantes de asociación β, por lo que es importante determinar cómo se afectan los valores de β por la temperatura.

La temperatura es uno de los factores que afectan de manera importante los equilibrios químicos, ya que puede inhibir o favorecer la reacción química de acuerdo al carácter exotérmico o endotérmico de la misma.

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre las constantes de asociación entre Q^{2-} con DH, se realizaron experimentos voltamperométricos para NQ y H_2NQ a 25ºC y 50ºC, empleando DMSO como disolvente y adicionando metanol. Los potenciales de media onda se evaluaron tomando como estándar interno al par ferricinio/ferroceno (Fc^+/Fc). A partir de las variaciones de $E_{1/2}$ en función de la concentración de MeOH, se determinaron los valores de las constantes de asociación entre los dianiones NQ^{2-} y H_2NQ^{2-} con el metanol (Tabla II.15).

Comparando los valores de $\mathbf{b_1^{(2)}}$ y $\mathbf{b_2^{(2)}}$ para los dos dianiones de las quinonas a diferente temperatura, se observa que al aumentar la temperatura del sistema el valor de la constante de asociación por puentes de hidrógeno disminuye; es decir, a mayor temperatura el proceso de asociación Q^{2-} con MeOH es menos favorecido.

Tabla II.15•-Constantes globales de asociación entre NQ^{2-} y H_2NQ^{2-} con MeOH en DMSO a 25 ºC y 50ºC.

$\mathbf{b^{(2)}(M^{-m})}$	$\mathbf{NQ^{2-}}$ **(25ºC)**	$\mathbf{NQ^{2-}}$ **(50ºC)**	$\mathbf{H_2NQ^{2-}}$ **(25ºC)**	$\mathbf{H_2NQ^{2-}}$ **(50ºC)**
$\mathbf{b_1^{(2)}}$	$1.25\ (\pm 0.09) \times 10^2$	$1.05\ (\pm 0.10) \times 10^2$	10.18 (±0.05)	6.86 (±0.06)
$\mathbf{b_2^{(2)}}$	$4.70\ (\pm 0.30) \times 10^3$	$1.99\ (\pm 0.12) \times 10^3$	9.56 (±0.32)	8.27 (±0.09)
$\mathbf{b_3^{(2)}}$	$5.25\ (\pm 0.15) \times 10^4$	$2.78\ (\pm 0.12) \times 10^4$		

Los diagramas del número promedio de ligantes para la asociación entre NQ^{2-} y MeOH, a 25 ºC y 50ºC, muestran que la asociación por puentes de hidrógeno de las primeras 3 moléculas de MeOH se ven favorecidas a bajas temperaturas (Figura II.28)

El mismo comportamiento se observa en el diagrama del número promedio de ligantes para la asociación entre H_2NQ^{2-} y MeOH, en el que la asociación de las dos primeras moléculas se ve favorecida a bajas temperaturas (Figura II.29).

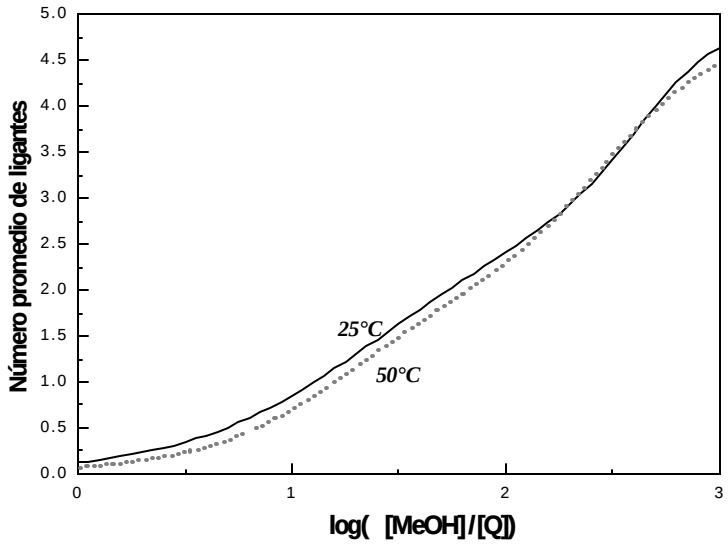


Figura II.28 Diagrama del número promedio de ligantes para la asociación entre NQ^{2-} y MeOH, a 25 ºC (——) y 50ºC (— — ▪).

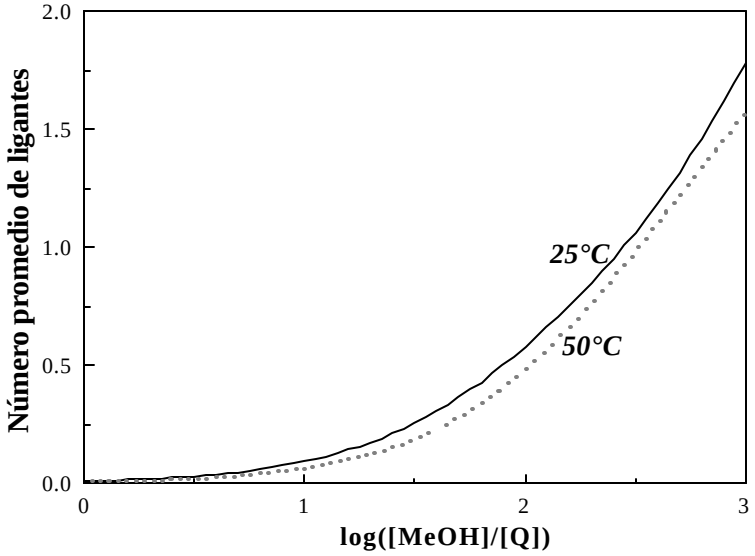


Figura II.29 Diagrama del número promedio de ligantes para la asociación entre H_2NQ^{2-} y MeOH, a 25 ºC (——) y 50ºC (— — ▪).

El efecto de la temperatura sobre las primeras etapas de la asociación está de acuerdo con lo reportado para la formación de puentes de hidrógeno entre otro tipo de moléculas, tales como

el ácido acético, el agua y los alcoholes, en donde los puentes de hidrógeno pueden ser destruidos al aumentar la temperatura.[1,2,65]

De acuerdo a la termodinámica, cuando la temperatura (T) de un sistema químico cambia lo hace también la constante de equilibrio (K). La ecuación que puede predecir el efecto de T sobre K es la ecuación II.8, la cual se puede rescribir como:

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)/RT} = e^{-\Delta H^\circ / RT} \cdot e^{\Delta S^\circ / R} \quad \text{..... (II.15)}$$

En la ecuación II.15, el término $e^{-\Delta S^\circ / R}$ es independiente de la temperatura mientras que el término que involucra a la entalpía es dependiente de T, por lo que con un aumento en la temperatura el termino $e^{-\Delta H^\circ / RT}$ se incrementa sólo si ΔH° es positiva y decrece si ΔH° es negativa.

De acuerdo a los resultados discutidos en el apartado II.7.4, para la reducción de NQ en presencia de MeOH, se determinó que el cambio de entalpía de los procesos de asociación es de signo negativo. Además, se estableció que el término ΔH° es el que contribuye en mayor proporción al valor de ΔG°. Por lo anterior y de acuerdo a la ecuación II.15, un aumento en la temperatura provoca que disminuya el valor de las constantes de equilibrio de los procesos de asociación (entre las especies $Q^{\bullet-}$ y Q^{2-} con los alcoholes). Para determinar experimentalmente la magnitud con la que se afectan cada una de las constantes de asociación es necesario realizar un mayor número de experimentos en el intervalo de temperatura propuesto.

II.8 EFECTO DEL DISOLVENTE SOBRE LOS PROCESOS DE ASOCIACIÓN

En la sección anterior, se ha mostrado que la temperatura modifica la entropía del proceso de reducción de las quinonas y además que un incremento en la temperatura disminuye la capacidad de asociación por puentes de hidrógeno. Continuando con el estudio de los factores que están involucrados en el proceso de asociación, se decidió proponer que un cambio de disolvente puede modificar la intensidad con la que se forman los puentes de hidrógeno. En este caso, algunas de las propiedades del disolvente que pueden afectar directamente los procesos de asociación son: la constante dieléctrica, la capacidad donadora de protones, la interacción por

dipolos o puentes de hidrógeno de las moléculas del disolvente[1,2, 87]; estas propiedades afectan tanto con el dianión Q^{2-} como con el MeOH. Considerando al disolvente como un factor importante en el valor de las constantes de equilibrio de asociación, se decidió comparar tanto el comportamiento voltamperométrico como las constantes de asociación de una quinona en tres diferentes disolventes.

Desde el punto de vista electroquímico, se ha establecido que el potencial termodinámico redox de la reducción de una molécula orgánica depende de sus posibles interacciones donador-aceptor con el disolvente.[68,87,88] En algunos sistemas, se ha encontrado que existe una relación de tipo lineal entre la energía libre o la entalpía de solvatación con el potencial redox. El efecto directo del disolvente, sobre un proceso simple de transferencia de electrones, se puede obtener a partir de mediciones de entropía, la cual refleja principalmente la energética de la solvatación. Para algunos procesos redox se ha encontrado que el efecto del disolvente, sobre la entropía es en el mismo orden y concuerda con las propiedades ácidas del disolvente.[68,85]

Una de las propiedades del disolvente que mejor correlacionan con el potencial del proceso de reducción, es el número donador y el número aceptor de densidad electrónica[68]. De acuerdo a Gutmann[87] el número donador (*ND*) de un disolvente (*S*), se basa en la entalpía de formación del aducto *S* $SbCl_5$, la cual describe la solvatación del catión por el disolvente *S*. Por otro lado, el número aceptor (*NA*) se basa en el corrimiento químico del ^{31}P en el aducto Et_3PO *S*, obtenido por resonancia magnética nuclear, esta propiedad está relacionada con el grado de solvatación del anión.

Algunas correlaciones entre el *NA* con los potenciales estándar (*E*) para varios aniones y, con los potenciales de reducción de porfirinas y quinonas, se encuentran reportadas en la literatura.[82,88,89] En todos los casos, cuando el *NA* se incrementa, el potencial varía hacia valores menos negativos y la entropía se hace más negativa. La relación que existe entre *E*, *NA* y entropía, se asocia al orden de las moléculas del disolvente alrededor del radical anión; este orden se incrementa cuando aumenta el *NA*. Un incremento en la solvatación permite estabilizar mejor la carga de la molécula.[68]

II.8.1 Efecto del disolvente sobre los procesos de Reducción de BQ.

En este trabajo se decidió comparar el efecto de tres disolventes, en los cuales es posible mantener la reversibilidad de los procesos de reducción de las quinonas. La diferencia entre ellos es su capacidad de donar y aceptar densidad electrónica, características relacionadas con su estructura molecular. Los valores de *NA* y *ND* de una variedad de disolventes se encuentran reportados en la literatura.[87,90]

El dimetilsulfóxido (DMSO) tiene el valor mayor en su número donador (29.8), seguido por el acetonitrilo (AN) (14.1) y el de menor número donador es el diclorometano (DCM) (0.0 similar al disolvente usado como referencia para la determinación de estos valores, 1,2-dicloroetano).[87] En lo que respecta al número aceptor, el DMSO y el ACN tienen el mismo valor de 19.3 y el DCM tiene un valor de 20.4.

El efecto del disolvente sobre los procesos de asociación, se analizó a partir de los voltamperogramas de la benzoquinona en los tres disolventes y comparando los valores de las constantes de asociación de $BQ^{\bullet-}$ y BQ^{2-} con MeOH en cada uno de los disolventes. Los voltamperogramas característicos para la BQ en cada uno de los tres disolventes se muestran en la Figura II.30. Se observa que para la misma concentración de BQ, las corrientes de pico son diferentes. Esta diferencia en las corrientes se puede atribuir a la viscosidad del medio, ya que de acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein,[91] la constante de difusión de la especie electroactiva varía inversamente proporcional a la viscosidad. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el medio más viscoso es el DMSO y es en este sistema en donde se obtienen las menores corrientes de pico.

Otra diferencia entre los voltamperogramas de la Figura II.30 es el potencial de pico de los procesos de reducción de la quinona (Tabla II.16), los cuales son diferentes en cada disolvente. Considerando que la capacidad aceptora de los tres disolventes es similar, entonces las comparaciones de potencial se realizan en base al número donador (*ND*) de cada disolvente. Los potenciales de los procesos de reducción I y II varían de forma contraria uno respecto al otro. Al disminuir el número donador del disolvente, el proceso I se desplaza a potenciales más negativos y el proceso II se desplaza hacia potenciales menos negativos. Este comportamiento da como resultado que la diferencia $\boldsymbol{E_{1/2}I - E_{1/2}II}$ sea mayor al aumentar el número donador del disolvente.

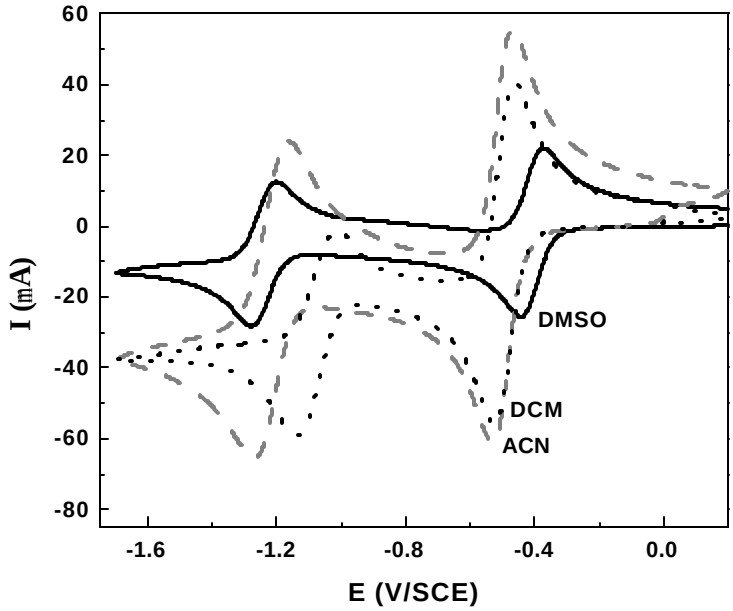


Figura II.30 Voltamperogramas típicos (ν =0.1 Vs^{-1} a 25°C) para una solución 2.0 mM de 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en diferentes disolventes: diclorometano (DCM), acetonitrilo (AN), dimetilsulfóxido (DMSO).

Tabla II.16 Potenciales de media onda (V/SCE) para los procesos de reducción de la benzoquinona en tres disolventes diferentes, dimetilsulfóxido, acetonitrilo y diclorometano.

Disolvente	***ND****	***NA****	$E_{1/2}$ *I*	$E_{1/2}$ *II*	$E_{1/2}$ *I* - $E_{1/2}$ *II*
DMSO	29.8	19.3	-0.385	-1.245	0.860
ACN	14.1	19.3	-0.496	-1.235	0.739
DCM	0.0	20.4	-0.490	-1.078	0.588

*ND representa el número donador y **NA representa el número aceptor del disolvente.[87,89]

El comportamiento del potencial del proceso de reducción I, está relacionado con estabilización del anión radical de las quinonas a través de la solvatación. En este caso el DMSO posee una mayor capacidad de solvatación, por lo que la reducción de Q a $Q^{\bullet-}$ se presenta a potenciales menos negativos. Esta capacidad es consecuencia de su alta capacidad de solvatar tanto aniones como cationes. Por el contrario en el caso del ACN y el DCM, la solvatación del anión radical parece ser menor ya que los potenciales de reducción de Q a $Q^{\bullet-}$ son más negativos.

Comparando el proceso de reducción II de la quinona en los tres disolventes, se tiene que $E_{1/2\ (DMSO)} < E_{1/2\ (ACN)} < E_{1/2\ (DCM)}$. Esta relación de valores de potencial indica que en DCM existe una mayor estabilización del dianión Q^{2-}, es decir, la segunda reducción de la quinona, en DCM, se ve favorecida respecto a los otros disolventes. En este caso, la estabilización del dianión no puede ser por solvatación, ya que es el DCM el que presenta menor capacidad de solvatar las especies cargadas. Las otras especies que pueden estabilizar al dianión de la quinona son los iones del electrolito, los cuales en el DCM están menos solvatados. En este caso se propone que el dianión de la quinona puede interactuar con el ión tetrabutilamonio (Bu_4N^+) para formar un par iónico, estabilizando la especie reducida de la quinona y por lo tanto, el potencial de reducción tiende hacia valores menos negativos.[28,92,93]

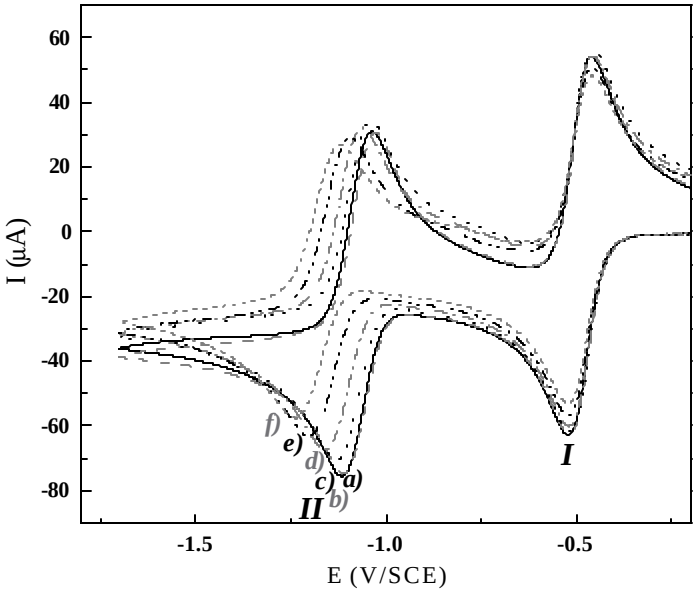


Figura II.31 Voltamperogramas típicos (v = 0.1Vs^{-1}, a 25°C) para una solución 2.0 mM de 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en acetonitrilo a diferentes concentraciones de DMSO: *a*) 0.0, *b*) 126, *c*) 310, *d*) 606 y *e*) 1160 y *e*) 1901 mM.

La propuesta de formación del par iónico está basada en un experimento voltamperométrico de BQ en ACN y en DCM, a los que se les adicionó pequeñas cantidades de DMSO. La Figura II.31 muestra el comportamiento voltamperométrico de BQ en ACN al incrementarse la concentración del DMSO. La presencia del DMSO incrementa la viscosidad del medio y por lo tanto las corrientes pico de ambos procesos de reducción disminuyen. A las

concentraciones de DMSO trabajadas, el potencial del proceso de reducción I no se modifica considerablemente; sin embargo, el proceso de reducción II de la quinona se desplaza hacia potenciales más negativos a consecuencia de que el DMSO solvata fuertemente a los iones del electrolito.

Los experimentos voltamperométricos de BQ en los tres disolventes muestran que el potencial depende de la interacción entre el disolvente con las especies electroactivas y con los iones del electrolito. Estas características sugieren que en el proceso de asociación entre $Q^{\bullet -}$ y Q^{2-} con los DH, el disolvente debe ser un factor determinante en el valor de las constantes de equilibrio, en donde la diferencia radica en el grado de solvatación de las diferentes especies químicas.

II.8.2 Efecto del disolvente sobre la asociación entre $BQ^{\bullet -}$ y BQ^{2-} con MeOH y con $Et(OH)_2$.

El comportamiento voltamperométrico de BQ en acetonitrilo, a diferentes concentraciones de MeOH y $Et(OH)_2$, se muestran en las Figuras II.32 y II.33. El desplazamiento de los potenciales de pico tanto del proceso de reducción I como del II, son mayores a los obtenidos en DMSO, para una concentración idéntica del DH (Figuras I.1 y I.12). El mayor desplazamiento de potencial corresponde a procesos de asociación más cuantitativos.

El proceso de asociación entre Q^{2-} y el $Et(OH)_2$, es tan cuantitativo que, para una concentración 0.6 M de $Et(OH)_2$ el desplazamiento es tan grande, que las señales del proceso II se traslapan con las del proceso I (Figura II.33d). Este traslapamiento de los dos procesos de reducción origina un nuevo pico, el cual corresponde a un proceso redox de dos electrones. Por las diferencias en los potenciales de pico (ΔE_p) se podría clasificar a este nuevo proceso como electroquímicamente semi-rápido. El comportamiento de la BQ + $Et(OH)_2$ en ACN, nos muestra que con sólo procesos de asociación por puentes de hidrógeno es posible modificar el potencial de reducción del par $Q^{\bullet -}/Q^{2-}$ en más de 800 mV y que es posible reducir la quinona en un proceso reversible de dos electrones.

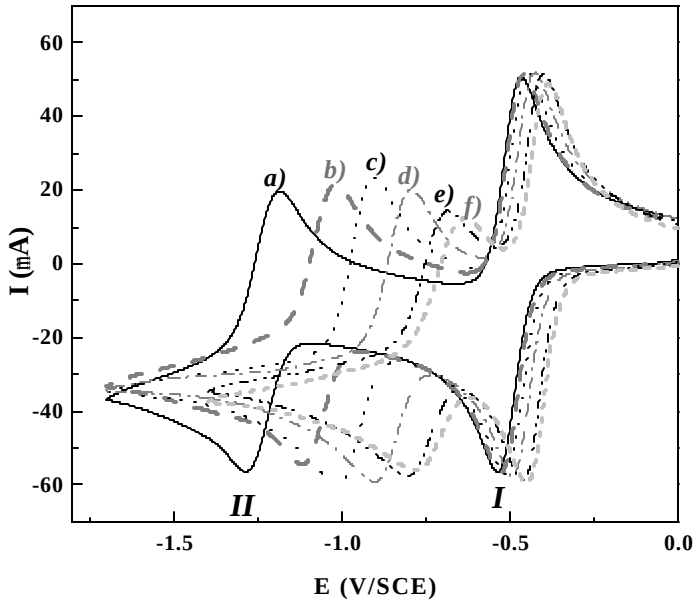


Figura II.32 Voltamperogramas típicos (v = 0.1Vs^{-1}) para 2.0 mM 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en acetonitrilo a diferentes concentraciones de MeOH: *a*) 0.0, *b*) 31, *c*) 109, *d*) 304, *e*) 692 y *e*) 953 mM.

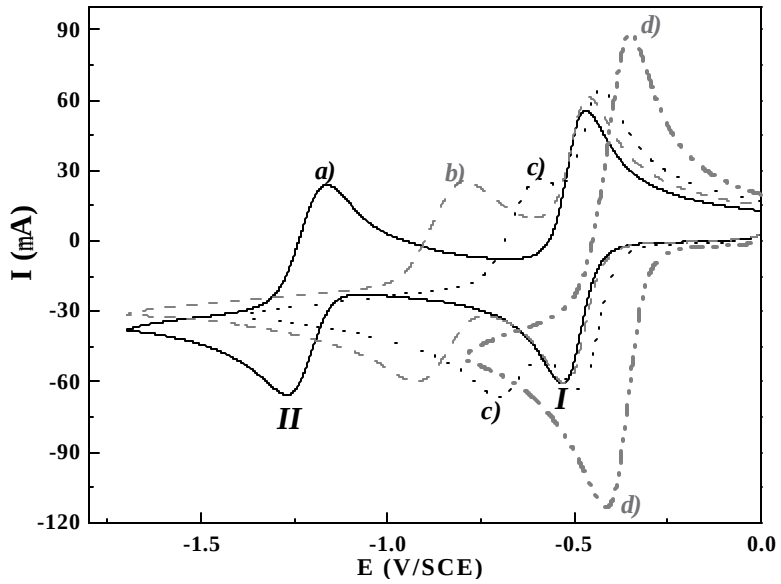


Figura II.33 Voltamperogramas típicos (v = 0.1Vs^{-1}) para 2.0 mM 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en acetonitrilo a diferentes concentraciones de $Et(OH)_2$.: *a*) 0.0, *b*) 11, *c*) 92 y *d*) 595 mM.

Los voltamperogramas para BQ en diclorometano, a diferentes concentraciones de MeOH y $Et(OH)_2$ (Figuras II.34 y II.35), muestran grandes desplazamientos de potenciales de pico, que corresponden a procesos de asociación muy cuantitativos entre Q^{2-} y DH. Este tipo de

asociaciones provocan que la reversibilidad electroquímica aparente del proceso de reducción II se vea modificada al incrementarse la concentración de metanol. En este sistema, el pico IIa presenta desplazamientos de potencial mayores a los desplazamientos del pico IIc, de acuerdo a lo demostrado por J. Saveant,[64] este tipo de comportamiento se puede asignar a un proceso electroquímico controlado por la transferencia de carga, como consecuencia de asociaciones cinéticamente muy rápidas y termodinámicamente muy cuantitativas.[64] En el sistema de DCM aquí trabajado, las asociaciones de Q^{2-} tanto con Bu_4N^+ como con DH son muy cuantitativas, siendo mayor la asociación con DH.

$$BQ^{2-} + j\,Bu_4N^+ \rightleftharpoons BQ^{2-}(Bu_4N^+)_j \qquad BQ^{2-} + m\,DH \rightleftharpoons BQ^{2-}(DH)_m$$

A bajas concentraciones del DH el dianión BQ^{2-} se asocia con Bu_4N^+ y al incrementarse la concentración de DH, se va favoreciendo la asociación por puentes de hidrógeno.

Para el proceso de oxidación de $Q^{2-}(DH)_m$, se debe presentar un equilibrio de disociación anterior a la transferencia de carga.

$$BQ^{2-}(DH)_m \longrightarrow BQ^{2-} + mDH$$

$$BQ^{2-} \longrightarrow BQ^{\cdot-} + e^-$$

El proceso de oxidación del complejo asociado $Q^{2-}(DH)_m$ en DCM se puede representar como un mecanismo Químico-Electroquímico (CE, ver sección I.3.2). Este mecanismo se puede comprobar mediante un estudio de variación de las velocidades de barrido de potencial y con un estudio de cronoamperometría de doble pulso.

Los voltamperogramas obtenidos para BQ con $Et(OH)_2$ en DCM (Figura II.35), confirman que en este disolvente, la asociación por puentes de hidrógeno es más favorecida. Los procesos de asociación son tan cuantitativos que provocan un traslapamiento de las señales de proceso redox II con las de proceso I, a una concentración de $Et(OH)_2$ de 0.2 M. La concentración de DH requerida para obtener el proceso redox de dos electrones es menor a la concentración de $Et(OH)_2$ utilizada en ACN (0.6 M) (Figura II.33).

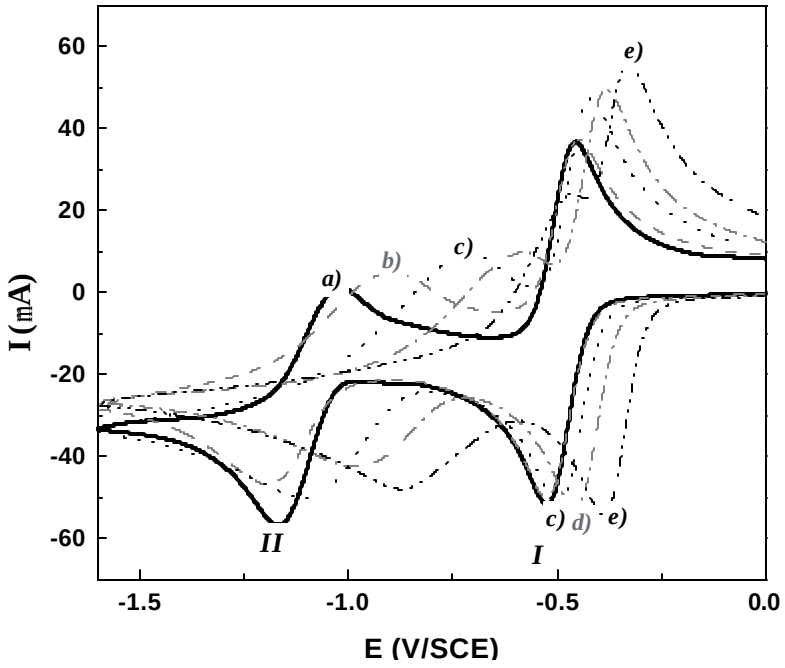


Figura II.34 Voltamperogramas típicos (ν = 0.1 Vs^{-1}, a 25°C) para una solución 2.0 mM de 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DCM, a diferentes concentraciones de MeOH. *a*) 0.0, *b*) 4.8, *c*) 91, *d*) 276 y *e*) 450 mM

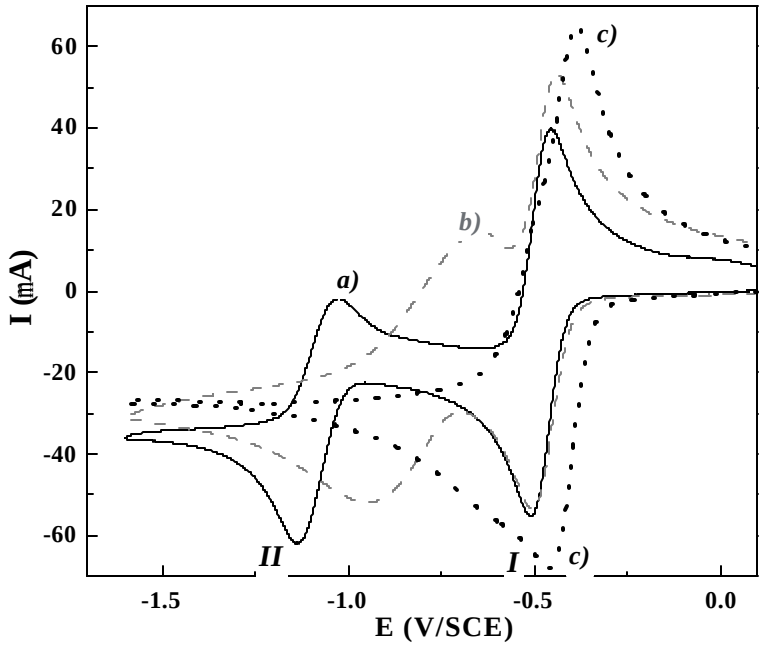


Figura II.35 Voltamperogramas típicos (ν = 0.1 Vs^{-1}, a 25°C) para una solución 2.0 mM de 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DCM, a diferentes concentraciones de $EtOH_2$: *a*) 0.0, *b*) 4.8 y *c*) 91 mM. La solución adicionada de $Et(OH)_2$ fue 2.0 M en una mezcla 8:100 de DMSO:DCM.

A partir del comportamiento voltamperométrico, es posible establecer que la asociación de los aniones de BQ con los DH son favorecidas por los disolventes en el siguiente orden DCM > ACN > DMSO. La forma cuantitativa de realizar esta comparación es a través de los valores de las constantes de asociación de BQ^{2-} con DH.

Para el sistema BQ +DH en ACN, es posible evaluar los potenciales de media onda solamente en un intervalo de concentraciones de DH menores a las utilizadas en DMSO, esto es consecuencia del traslape de las señales II y I, a altas concentraciones del DH.

En los voltamperogramas de BQ + DH en DCM (Figuras II.34 y II.35), la medición de los potenciales de media onda también se dificulta. La incertidumbre en los valores de $E_{1/2}$ se incrementa a medida que la reversibilidad del proceso II se va perdiendo; así como cuando ocurre el traslapamiento de los dos procesos de reducción. Estas características voltamperométricas provocan que el intervalo de concentraciones de DH, en el que se puede determinar correctamente las mediciones de potencial sea pequeño. Por otra parte, el disolvente DCM tiene como desventaja la baja solubilidad del $Et(OH)_2$, y por lo tanto no es posible realizar la adición directa de $Et(OH)_2$ al sistema experimental de BQ en DCM. En estas condiciones y con el único fin de caracterizar cualitativamente la asociaciones de BQ^{2-} con $Et(OH)_2$, se utilizó una solución de $Et(OH)_2$ en DCM +DMSO, en la que una pequeña cantidad de DMSO aumenta la solubilidad del DH.

Los valores de las constantes de asociación globales entre BQ^{-} y BQ^{2-} con MeOH en los tres disolventes se muestran en la Tabla II.17. Considerando que el grado de error en los valores de $E_{1/2}$ se incrementan a mayor concentración de MeOH, se puede establecer que las constantes con una mayor precisión son $\beta_1^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\beta_1^{(2)}$ y $\beta_2^{(2)}$.

Comparando el valor de las constantes de asociación de BQ^{-} con MeOH en cada uno de los disolventes, se observa que en DCM, con número aceptor mayor y número donador menor, las constantes de asociación $\beta_1^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$ son mayores; por el contrario, en el DMSO la constante $\beta_1^{(1)}$ presenta el valor menor.

Los valores de las constantes de asociación globales entre BQ^{2-} con MeOH y $Et(OH)_2$ reportados en las Tablas II.17 y II.18, muestran que aunque el DMSO y el ACN presentan igual número aceptor (*NA*) las constantes de asociación son diferentes.

Tabla II.17. Constantes globales de asociación entre $BQ^{\bullet-}$ y BQ^{2-} con MeOH, en tres diferentes disolventes.

$b^{(q)}(M^{-m})$	**DMSO**	**ACN**	**DCM**
	NA=19.3 *ND*=29.8	*NA*=19.3 *ND*=14.1	*NA*=20.4 *ND*=0.0
$\mathbf{b_1^{(2)}}$	$2.9\ (\pm0.3)\times10^{2}$	$8.40\ (\pm0.95)\times10^{2}$	$1.63\ (\pm0.47)\times10^{2}$
$\mathbf{b_2^{(2)}}$	$4.83\ (\pm0.01)\times10^{4}$	$1.54\ (\pm0.26)\times10^{5}$	$2.46\ (\pm0.38)\times10^{4}$
$\mathbf{b_3^{(2)}}$	$3.8\ (\pm0.1)\times10^{5}$	$1.30\ (\pm0.15)\times10^{7}$	$9.97\ (\pm4.15)\times10^{3}$
$\mathbf{b_4^{(2)}}$	$5.80(\pm0.08)\times10^{6}$	$3.55\ (\pm0.20)\times10^{8}$	$4.13\ (\pm0.36)\times10^{6}$
$\mathbf{b_5^{(2)}}$	$2.1(\pm0.5)\times10^{2}$	$1.43\ (\pm0.65)\times10^{7}$	$2.86\ (\pm0.49)\times10^{8}$
$\mathbf{b_6^{(2)}}$	$1.95\ (\pm0.03)\times10^{7}$	$2.36\ (\pm0.06)\times10^{10}$	$4.27\ (\pm0.30)\times10^{9}$
$\mathbf{b_1^{(1)}}$	0.81 (±0.02)	9.37 (±0.61)	$1.48\ (\pm0.07)\times10^{1}$
$\mathbf{b_2^{(1)}}$		16.39 (±0.87)	$1.44\ (\pm0.05)\times10^{2}$

Tabla II.18. Constantes globales de asociación entre $BQ^{\bullet-}$ con $Et(OH)_2$ y BQ^{2-} con $Et(OH)_2$, en dos diferentes disolventes .

$b^{(2)}(M^{-m})$	**BQ (DMSO)**	**BQ (ACN)**
$\mathbf{b_1^{(2)}}$	$2.3\ (\pm\ 0.3)\times10^{3}$	$7.96\ (\pm0.95)\times10^{3}$
$\mathbf{b_2^{(2)}}$	$2.3\ (\pm\ 0.2)\times10^{7}$	$2.53\ (\pm0.26)\times10^{7}$
$\mathbf{b_3^{(2)}}$	$6.0\ (\pm\ 0.6)\times10^{8}$	$5.32\ (\pm0.15)\times10^{10}$
$\mathbf{b_4^{(2)}}$	$1.6\ (\pm\ 0.6)\times10^{7}$	$7.83\ (\pm0.20)\times10^{13}$
$\mathbf{b_5^{(2)}}$	$7.6\ (\pm\ 0.2)\times10^{10}$	$4.36\ (\pm0.65)\times10^{15}$
$\mathbf{b_1^{(1)}}$	1.65 (±0.05)	$3.40\ (\pm0.04)\times10^{1}$
$\mathbf{b_2^{(1)}}$		$1.44\ (\pm0.10)\times10^{2}$

En la Figura II.36, se muestran los diagramas del número promedio de moléculas de MeOH asociados al anión radical $BQ^{\bullet-}$, en tres disolventes diferentes, estos diagramas fueron

construidos con los datos reportados en la tabla II.17. El disolvente que permite una mayor interacción entre BQ^{-} con MeOH, es el DCM, seguido por el ACN y por último el DMSO, este comportamiento correlaciona con el número donador de electrones asignado a cada disolvente.

De acuerdo a este comportamiento se determina que la propiedad del disolvente que más influye en la asociación es el número donador. El DMSO que posee una alta capacidad aceptora (*NA*=19.3) y donadora de densidad electrónica (*ND*=29.8), puede solvatar tanto los aniones de la quinona como los iones del electrolito, además, puede establecer puentes de hidrógeno con el DH adicionado. Estas propiedades de solvatación del DMSO disminuyen la posibilidad de asociación de DH con los productos de reducción de BQ.

Para el caso de la asociación de BQ^{2-} con MeOH, los diagramas del número promedio de moléculas de MeOH asociados, se muestran en la Figura II.37, estos diagramas fueron construidos con los datos reportados en la tabla II.17. El comportamiento observado en DCM es ambiguo. A bajas concentraciones de MeOH la asociación con el dianión es menos favorecida, mientras que a altas concentraciones de MeOH se favorece una mayor asociación entre BQ^{2-} y MeOH. El comportamiento observado a altas concentraciones de MeOH, es el esperado para un disolvente con el mayor *NA* y el menor *ND*, en el que la asociación se favorece como consecuencia de la menor solvatación de los DH. Sin embargo, el comportamiento observado a bajas concentraciones del DH tiene relación con el posible par iónico que se forma entre BQ^{2-} y Bu_4N^+. En estas condiciones, $[Bu_4N^+PF_6^-]$= 0.2 M y [MeOH] << 0.2 M tal parece que cinéticamente se favorece la formación del par $BQ^{2-}(Bu_4N^+)$, por lo que el potencial del pico II_c no se desplaza. Pero termodinámicamente se deben favorecer los procesos de asociación con DH, por lo que durante el tiempo transcurrido antes del alcanzar el potencial de oxidación (II_a) se logra formar el complejo $BQ^{2-}(DH)_m$. Al encontrarse estabilizado BQ^{2-} por más moléculas de DH, su potencial de oxidación se desplaza hacia valores menos negativos.

Entre el DMSO y el ACN, el disolvente que favorece una interacción mayor entre BQ^{2-} con MeOH es el ACN. Se puede corroborar que al ser el DMSO el disolvente con el mayor número aceptor, más básico y coordinante, interfiere más en el proceso de asociación por puentes de hidrógeno (Q^{2-}+ DH) al solvatar intensamente al alcohol.

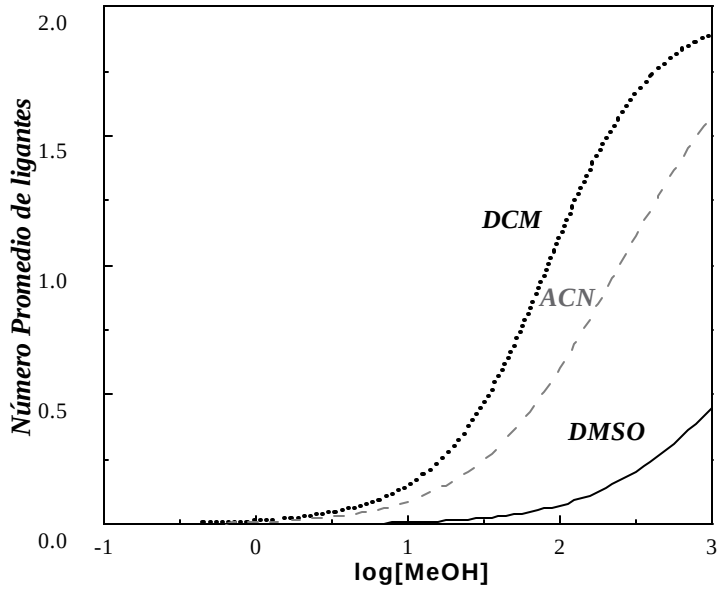


Figura II.36 Diagrama del número promedio de ligantes para la asociación entre BQ^- y MeOH, en los disolventes: DMSO (——) en ACN(— — —) y en DCM (••••••).

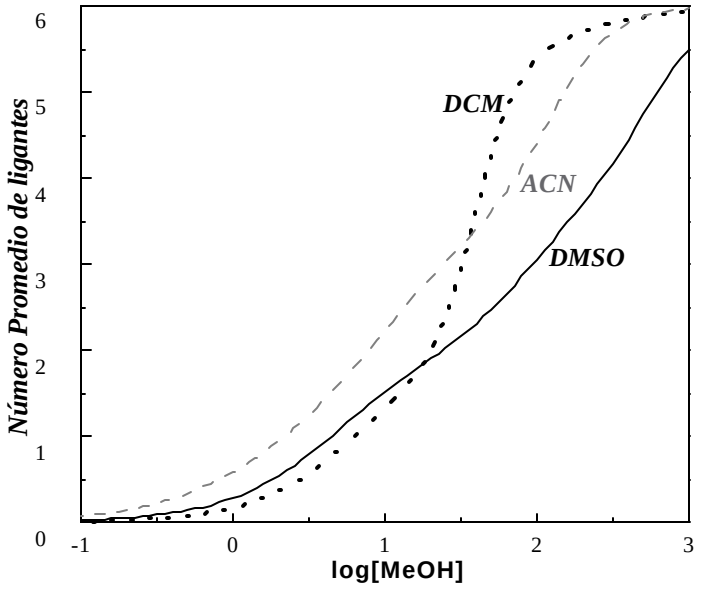


Figura II.37 Diagrama del número promedio de ligantes para la asociación entre BQ^{2-} y MeOH, en los disolventes: DMSO(——) en ACN(— — —) y DCM (••••••).

Los valores de constantes de asociación reportados en la Tabla II.17 y II.18 permiten establecer que los valores reportados en este trabajo son *constantes de asociación aparente o condicional,* cuyo valor determinado es dependiente tanto de la concentración de Q como de DH, del tipo de electrolito y de disolvente y de la temperatura. Es decir los valores de β varían al cambiar cualquiera de las condiciones utilizadas en los experimentos aquí reportados.

En la figura II.38 se muestran los diagramas del número promedio de moléculas de $Et(OH)_2$ asociados al anión radical $BQ^{\bullet-}$ en DMSO y ACN, estos diagramas fueron construidos con los datos reportados en la tabla II.18. De estos dos disolventes el que permite una mayor interacción entre $BQ^{\bullet-}$ con $Et(OH)_2$ es el ACN.

El comportamiento encontrado para el sistema de BQ + $Et(OH)_2$ en DCM, dificulta la medición precisa de los valores de potencial de media onda. De forma cualitativa, en base al desplazamiento de potencial de pico del proceso I, se puede establecer que la asociación del anión radical $BQ^{\bullet-}$ con $Et(OH)_2$ es más favorecida en DCM.

Para el caso de la asociación de BQ^{2-} con $(EtOH)_2$, los diagramas del número promedio de moléculas de DH asociados se muestra en la Figura II.39. De los dos disolventes utilizados, se confirma que el que permite una mayor interacción entre BQ^{2-} con $Et(OH)_2$, es el ACN y en el que es menos favorecida es en DMSO.

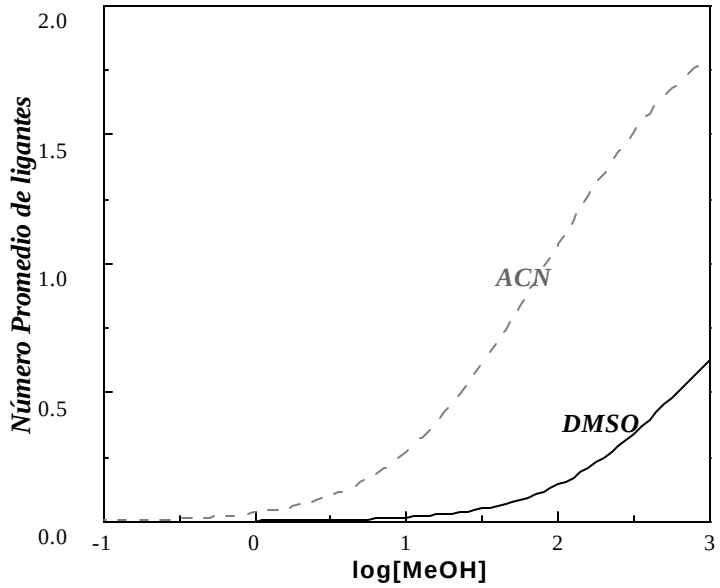


Figura II.38 Diagrama del número promedio de ligantes para la asociación entre Q^- y $EtOH_2$, en los disolventes: DMSO(——) y ACN(— — ▪).

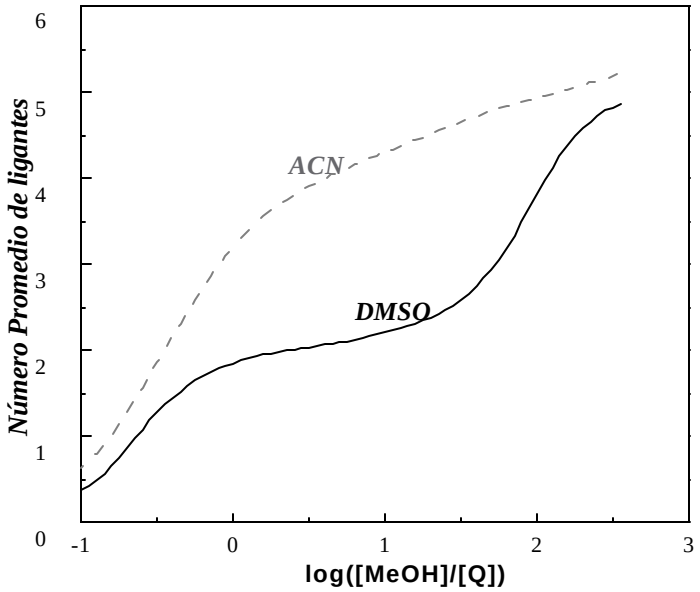


Figura II.39 Diagrama del número promedio de ligantes para la asociación entre BQ^{2-} y $EtOH_2$, en dos disolventes: DMSO(——) y en ACN(— — ▪).

El sistema de reducción de BQ en diferentes disolventes muestra cómo las propiedades del disolvente modifican tanto los procesos de transferencia de carga, como los procesos de asociación de los intermediarios de reducción de BQ con el DH.

En estos estudios el DCM es un disolvente que intensifica las interacciones tanto de formación de pares iónicos como de puentes de hidrógeno. Las interacciones son tan fuertes, que el comportamiento voltamperométrico de las quinonas se complica y la determinación de las constantes de asociación se dificulta.

II.8.3 Efecto del disolvente sobre los procesos de asociación entre $NQ^{\cdot-}$ y NQ^{2-} con MeOH.

El estudio del efecto del disolvente sobre los procesos de asociación incluye los resultados obtenidos para la asociación de las especies reducidas de NQ + MeOH en DMSO y en ACN. Se eligió a la naftoquinona considerando que sufre procesos de asociación menos cuantitativos que los de BQ, esto permite ampliar el intervalo de concentraciones en el que se pueden determinar con más precisión los valores de potencial de media onda.

El comportamiento voltamperométrico de la naftoquinona en ACN muestra voltamperogramas con dos procesos de reducción electroquímicamente reversibles (Figura II.40). Al comparar el potencial al que ocurren los procesos de reducción tanto en ACN como en DMSO, se observa un comportamiento similar al descrito para la benzoquinona. En ACN el proceso de reducción I ocurre a potenciales más negativos y el proceso II ocurre a potenciales menos negativos, respecto al comportamiento en DMSO (Tabla II.19). Este comportamiento confirma lo establecido para BQ, en donde el DMSO solvata mejor al anión radical (proceso redox I) y a los iones del electrolito y la pobre solvatación del ACN, favorece la interacción del dianión con el catión del electrolito soporte ($NQ^{2-}(Bu_4N^+)$), (proceso redox II).

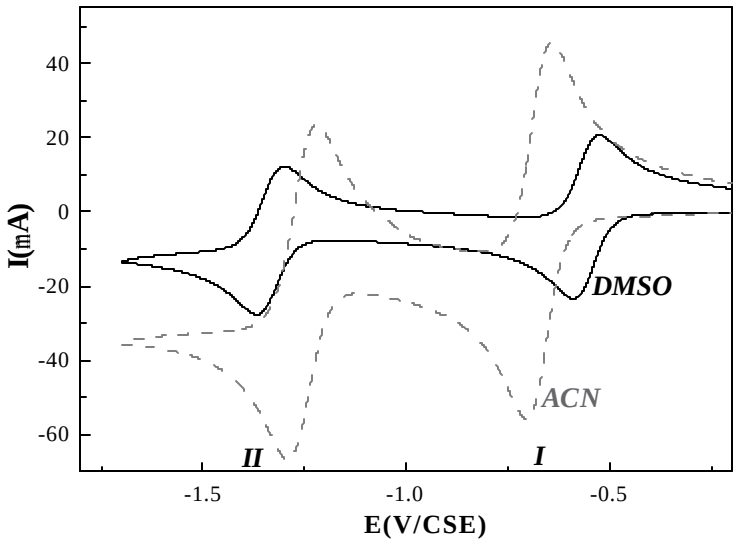


Figura II.40 Voltamperogramas típicos (v = 0.1Vs^{-1}) para 2.0 mM 1,4-naftoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en diferentes disolventes: DMSO(——) y ACN(— — —).

Tabla II.19 Potenciales de media onda (V/SCE) para los procesos de reducción de la 1,4-naftoquinona en dimetilsulfóxido y acetonitrilo.

Disolvente	***N. D.***	***N. A.***	$E_{1/2}$ ***I***	$E_{1/2}$ ***II***	$E_{1/2}$ ***I*** - $E_{1/2}$ ***II***
DMSO	29.8	19.3	-0.580	-1.330	0.750
ACN	14.1	19.3	-0.673	-1.264	0.590

El efecto del disolvente sobre los procesos de asociación por puentes de hidrógeno, en el sistema NQ^{2-} con MeOH se analizó en base al valor de las constantes de asociación, determinadas a partir de los resultados experimentales (Tabla II.20). En el disolvente ACN se ve favorecida la asociación del anión radical con MeOH, mientras que en DMSO no se presenta o no se puede detectar este tipo de interacción. En el caso de la asociación de NQ^{2-} con MeOH, se puede observar que las dos primeras constantes globales de asociación duplican su valor al cambiar el DMSO por el ACN. El efecto del disolvente y su diferente número donador, queda resumido en el diagrama del número promedio de ligantes (Figura II.41), en donde se representan el número de moléculas de MeOH asociadas a NQ^{2-}.

Tabla II.20. Constantes globales de asociación entre NQ^{2-} y MeOH, en dos disolventes diferentes, dimetilsulfóxido (DMSO) y acetonitrilo (ACN).

$b^{(2)}(M^{-m})$	NQ (DMSO)	NQ (ACN)
$\mathbf{b_1}^{(2)}$	$1.25\ (\pm0.09) \times 10^2$	$2.53\ (\pm0.28) \times 10^2$
$\mathbf{b_2}^{(2)}$	$4.7\ (\pm0.3) \times 10^3$	$1.00\ (\pm0.09) \times 10^4$
$\mathbf{b_3}^{(2)}$	$5.25\ (\pm0.15) \times 10^4$	$4.62\ (\pm0.33) \times 10^5$
$\mathbf{b_4}^{(2)}$	$4.1\ (\pm0.7) \times 10^3$	$4.57\ (\pm1.7) \times 10^5$
$\mathbf{b_5}^{(2)}$	$2.2\ (\pm0.3) \times 10^5$	$1.83\ (\pm0.13) \times 10^7$
$\mathbf{b_6}^{(2)}$		$2.74\ (\pm0.21) \times 10^7$
$\mathbf{b_1}^{(1)}$		6.0(±0.3)

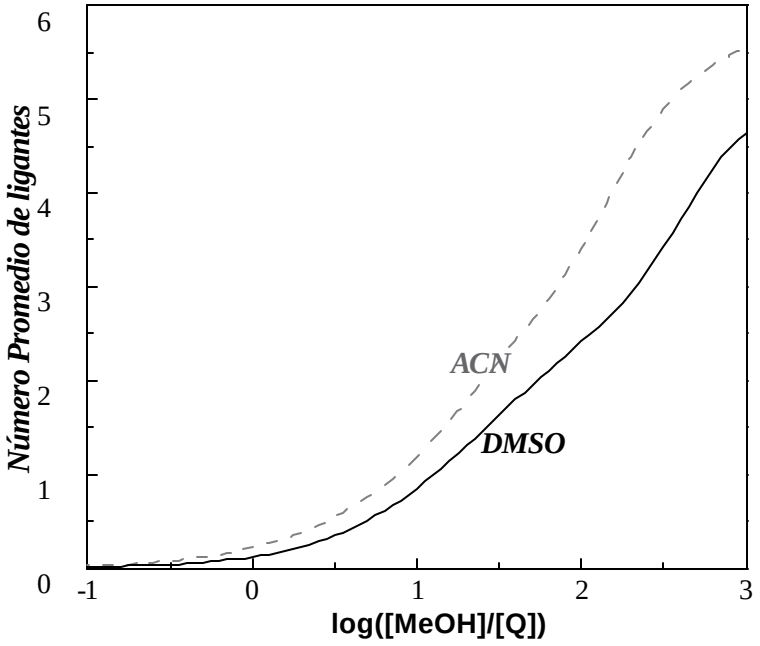


Figura II.41 Diagrama del número promedio de ligantes para la asociación entre NQ^{2-} y MeOH, en dos disolventes: DMSO (——) y ACN (— — ·).

El diagrama del número promedio de ligantes para las especies de NQ^{2-}, confirman que el disolvente es un factor determinante en el comportamiento electroquímico y en los procesos de asociación por puentes de hidrógeno. Las propiedades del disolvente determinan el grado de solvatación tanto del DH, de los iones del electrólito y de los intermediarios de reducción de las

quinonas. En este caso, el disolvente con menor número donador permite una mayor interacción entre NQ^{2-} tanto con MeOH como con los cationes Bu_4N^+ del electrolito.

CONCLUSIONES

En este trabajo, la construcción de diagramas del número promedio de ligantes vs. log([DH]/[Q]) fue propuesto para resumir la estequiometría y la termodinámica de procesos de asociación sucesivos que ocurren en un intervalo amplio de concentraciones receptor/donador. La utilidad de estos diagramas fue demostrada en el análisis de los efectos estructurales involucrados en la asociación donador-aceptor por puentes de hidrógeno. Se consideró particularmente la asociación entre los dianiones de algunas quinonas con diferentes alcoholes. El proceso de asociación por puentes de hidrógeno entre las especies Q^{2-} con los diferentes alcoholes puede ser determinado por la basicidad, efectos estéricos y por el número de hidrógenos alfa presentes en el núcleo de la quinona. La basicidad de la quinona determina la intensidad de la asociación cuando no existen protones alfa; contrariamente, la intensidad de esta interacción es más importante cuando el número de protones alfa del anillo quinoide se incrementa. La transición de una situación estéricamente controlada, a una situación controlada por la basicidad puede ser modulada con la concentración del donador de protones presente en el medio.

El comportamiento electroquímico de las hidróxi-naftoquinonas y las hidróxi-naftacenoquinonas, muestran que los grupos fenol en posición α al carbonilo, no tienen propiedades ácidas fuertes, ya que no se detectan procesos de protonación durante la reducción electroquímica de la quinona. Por otra parte, estos grupos –OH actúan como agentes donadores de puentes de hidrógeno, por lo que las quinonas y sus productos de reducción pueden formar puentes de hidrógeno intramoleculares.

La presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares facilita la reducción de la quinona y disminuye la capacidad de los intermediarios de reducción de las quinonas, para asociarse por puentes de hidrógeno intermoleculares con donadores externos.

El efecto de la temperatura sobre los procesos de reducción de las quinonas, muestran que el proceso que tiene involucrado una mayor variación en la entropía es el proceso de reducción II. El efecto de la temperatura a diferentes concentraciones de MeOH, muestra una disminución en la entropía de la reacción de reducción por efecto de un aumento en la concentración de MeOH.

Este comportamiento se debe a que la entropía está directamente relacionada con el proceso de solvatación y con el proceso de asociación por puentes de hidrógeno; entonces, al ser más negativa la entropía en presencia del DH, significa que el orden que presentan las moléculas en la interfase electrodo-solución es mayor cuando la quinona se reduce en presencia del DH y se produce la asociación.

Se ha demostrado que la asociación por puentes de hidrógeno de 1 y 2 moléculas de MeOH a las especies reducidas de NQ se ven favorecidas a bajas temperaturas, tal como lo predice la termodinámica para proceso que presentan valores de $\Delta H°$ negativos. Para determinar si todas las constantes de asociación se ven afectadas en la misma magnitud por los cambio de temperatura, es necesario ampliar los estudio experimentales, considerando más valores de temperatura que permitan establecer una tendencia entre el valor de β_i y T.

Se ha determinado que, tanto para las especies de BQ como para las de NQ, el disolvente es un factor determinante en el comportamiento electroquímico y en los procesos de asociación por puentes de hidrógeno. Las propiedades del disolvente determinan el grado de solvatación tanto del DH, de los iones del electrolito y de los intermediarios de reducción de las quinonas. El diclorometano, que posee el menor número donador, permite una mayor interacción de $Q^{\bullet-}$ y Q^{2-} tanto con los alcoholes, como con los cationes del electrolito, originando que los procesos de asociación por puentes de hidrógeno sean más cuantitativos. El DMSO posee el mayor número donador de electrones y tiene la mayor capacidad de solvatar fuertemente a los alcoholes y a los cationes del electrolito. Esto se ve reflejado en las constantes de asociación por puentes de hidrógeno, cuyos valores son más pequeños en DMSO, comparados con los obtenidos en ACN y en DCM.

CAPÍTULO III

ASOCIACIÓN POR PUENTES DE HIDRÓGENO ENTRE MOLÉCULAS NEUTRAS

III.1 INTRODUCCIÓN

El enlace por puentes de hidrógeno, en su forma neutro-neutro, es una de las formas más abundantes en la naturaleza. Un ejemplo de este tipo de puentes de hidrógeno es el que se presenta entre cofactores, del tipo quinona con proteínas, el cual se realiza a través de enlaces por puente de hidrógeno, entre el oxígeno de la quinona con el grupo carboxilo de los aminoácidos, con el grupo amida de las proteínas o bien, con moléculas de agua.[38,39,94,95] Este tipo de interacciones entre moléculas neutras se ha estudiado ampliamente empleando técnicas espectroscópicas y de resonancia magnética;[1,2] pero desde el punto de vista electroquímico, no se han reportado estudios cuantitativos de las asociaciones por puentes de hidrógeno entre moléculas neutras.

La interacción por puente de hidrógeno que se establece entre una especie cargada y una especie neutra, por su naturaleza electrostática, es mucho más fuerte que la que se puede dar entre moléculas neutras.[26,63,69] Esta característica condiciona el efecto de la asociación ión-neutro, sobre el potencial de media onda. Las variaciones de potencial son lo suficientemente pronunciadas y pueden ser analizadas con modelos de asociación, tales como el de equilibrios sucesivos planteado en el capítulo I. Una forma de intensificar la interacción por puente de hidrógeno entre la quinona y un donador de protones, es incrementando la fuerza básica de la quinona o la fuerza ácida del donador.[20] La cuantificación indirecta del proceso de asociación neutro-neutro, mediante medidas de potencial, requeriría que el par redox no experimente reacciones acopladas. Bajo el esquema de una quinona básica y un donador relativamente ácido, se puede pensar también, que la asociación en el modo neutro-neutro sería detectable a partir de medidas de potencial. Sin embargo, al incrementarse alguna de estas propiedades ácido-base, los aniones electrogenerados pueden experimentar reacciones de protonación.[20,35] En términos voltamperométricos, estas reacciones de protonación tienen el efecto de desplazar el potencial redox de la quinona hacia valores menos negativos. Las reacciones de protonación de los intermediarios electrogenerados, provocan un comportamiento electroquímicamente irreversible; en donde, el grado de desplazamiento será una medida directa de la rapidez de protonación. Bajo tales circunstancias, resulta difícil desacoplar las variaciones de potencial debidas a la protonación, de las variaciones de potencial debidas a la asociación de la especie neutra; por lo

tanto, una caracterización del proceso asociativo mediante la medida del potencial es poco viable.[20,34,35]

Como una alternativa para caracterizar el proceso asociativo entre especies neutras, se cuenta con la corriente de pico voltamperométrico. Esta variable depende fundamentalmente del área del electrodo, de la velocidad de barrido de potencial, del tipo de mecanismo de reacción y su correspondiente función de corriente adimensional, de la concentración de la especie electroactiva y de los coeficientes de difusión.[57] Para un mecanismo de reacción definido, que se estudia en un dispositivo experimental, en donde el área del electrodo y la velocidad de barrido son constantes, la corriente de pico dependerá de la concentración de la especie electroactiva y de su coeficiente de difusión. Desde el punto de vista de la asociación neutro-neutro, la especie electroactiva tendrá dos formas en equilibrio, la libre y la asociada con el donador de protones. A cierta concentración del donador de protones, la concentración relativa de cada una de estas especies dependerá de la constante de equilibrio. Además, se presentará también una diferencia entre las constantes de difusión de estas especies; ya que, una especie asociada tendrá un volumen molecular mayor que una especie libre. De esta forma, al variar la concentración del donador de puentes de hidrógeno, se presentará una transición en términos de concentración, de la especie libre hacia la asociada.[32,57] El comportamiento observado, será una disminución relativa en la corriente de pico registrada. Esta variación de corriente es la que se aprovecha en este capítulo, para analizar el modo de asociación neutro-neutro entre la benzoquinona y los ácidos carboxílicos.

La benzoquinona (BQ) es una molécula modelo de transferencia de electrón, mientras que los ácidos carboxílicos, tales como el ácetico (HAc), benzoico (HBz) y ftálico (HFt), permiten inducir un mecanismo de protonación cuya función de corriente adimensional está bien definida. Con el propósito de explorar diferentes magnitudes para la interacción asociativa, se han seleccionado tres ácidos carboxílicos que varían en volumen molecular y acidez. Se propondrá un modelo de contribución aditiva a la corriente para la determinación de la constante de asociación y la estequiometría de los complejos, mientras que la estructura del complejo se abordará mediante cálculos teóricos.[63,69,70]

III.2. ANTECEDENTES

Generalmente las constantes de equilibrio, para las asociaciones neutro-neutro, son muy pequeñas; y el trabajar en disolventes polares como el DMSO, tiene como consecuencia que los valores de las constantes de asociación sean aún más pequeñas.[1,2] Entonces para favorecer la asociación, se requiere de altas concentraciones de una de las especies involucradas y el uso de disolventes orgánicos no polares. Para el sistema aquí propuesto, se encontró que tanto la quinona como los ácidos carboxílicos son poco solubles en disolventes no polares y su estudio con técnicas electroquímicas en este tipo de disolventes no es factible.

De acuerdo a las constantes de asociación neutro-neutro típicas, que se encuentran reportadas en la literatura,[1,2,65] se encontró que aproximadamente los complejos de asociación comienzan a ser predominantes a partir de una relación de concentraciones [ácido]/[quinona]>100, considerando que [Q] está en niveles de 10^{-3} M. En el caso propuesto, las técnicas electroquímicas tienen la ventaja de detectar solamente a las especies electroactivas, por lo que la alta concentración del ácido no interfiere en la detección de la BQ, ya sea en su forma libre o asociada. De esta manera, con el uso de técnicas electroquímicas potenciostáticas, la detección y caracterización de la asociación neutro-neutro son posibles, basándose en medidas de intensidad de corriente.

Es importante señalar que en estas condiciones de concentración y por las propiedades aceptoras de puente de hidrógeno del DMSO,[58] el uso de técnicas espectroscópicas se dificulta. Tal es el caso de la espectroscopía de infrarrojo, en donde las señales de transmitancia tanto del ácido como del disolvente (DMSO) interfieren en la detección de las señales de la quinona (que está en baja concentración). En el caso de la resonancia magnética nuclear de protón (H^1 RMN) se presenta la misma complicación, ya que la alta concentración del ácido dificulta la asignación de las señales correspondientes al protón del ácido en su forma libre y en su forma asociada.

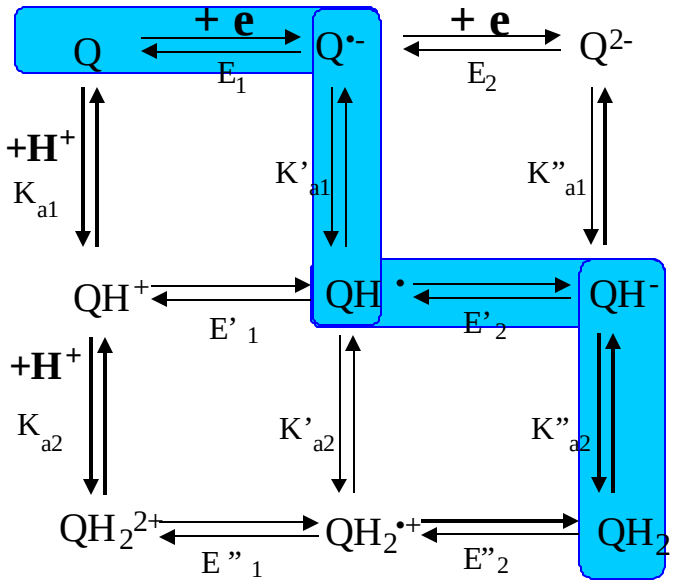
No obstante que las asociaciones neutro-neutro, de una especie electroactiva, provocan cambios en las características voltamperométricas del sistema redox, en particular sobre la intensidad de corriente; esta forma de evaluar las interacciones sólo se ha sugerido hipotéticamente en contados trabajos.[98,99] Un ejemplo es el de Carter et.al[99], en donde se ha propuesto que el complejo de 1,10-fenantrolina, $Co(Phen)_3^{3+}$, interactúa con cadenas del DNA formando una especie asociada. De acuerdo a las medidas de corriente, se estableció que el

coeficiente de difusión de $Co(Phen)_3^{3+}$ decrece de $3.7 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ a $2.6 \times 10^{-7} cm^2 s^{-1}$, cuando éste se encuentra enlazado al DNA.

III.2.1 Protonación de quinonas

Para favorecer la asociación por puentes de hidrógeno entre una quinona neutra (Q) y los donadores de puente de hidrógeno (HD), se deben utilizar ácidos más fuertes que los alcoholes. Sin embargo, se ha reportado que estos ácidos tienen la capacidad de protonar los intermediarios de reducción de las quinonas. Por lo que es necesario entender el comportamiento voltamperométrico de una quinona en presencia de un ácido, el cual se puede explicar basándose en un esquema cuadrado de reacciones en el que se incluyen reacciones electroquímicas y reacciones de protonación (Esquema III.1).[20, 45,46]

Las especies anión radical ($Q^{\bullet -}$) y dianión (Q^{2-}), presentan características básicas, siendo la especie dianiónica Q^{2-}, una base más fuerte que el radical aniónico $Q^{\bullet -}$ (semiquinona) y que la quinona neutra Q. Esta característica provoca que, en presencia de especies donadoras de protones como los ácidos carboxílicos (HD), las especies semiquinona y dianión pueden presentar equilibrios de protonación caracterizados por una constante de equilibrio ácido-base (K_a).[35]



Esquema III.1 Esquema cuadrado de las reacciones electroquímicas de las quinonas y sus reacciones de protonación. La ruta sombreada explica uno de los procesos más comunes.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, en el primer proceso de reducción de la quinona Q, se genera el radical anión $Q^{\bullet -}$, que debido a su carácter básico, sufre un proceso de protonación muy cuantitativo, a una velocidad alta, en presencia de un donador de protones fuerte (HD) (Ecuaciones III.1 y III.2).

$$\mathbf{Q + e^-} \rightleftharpoons \mathbf{Q^{\cdot -}} \ \mathbf{\ldots\ldots\ldots E_1} \ \ldots\ldots(E_1) \ \ldots\ldots(III.1)$$

$$\mathbf{Q^{\cdot -} + HD} \rightleftharpoons \mathbf{QH^{\cdot} + D^-} \ \mathbf{\ldots\ K'_{a1}} \ \ldots\ldots(C_1') \ \ldots\ldots(III.2)$$

La especie generada $QH^{\cdot}$ tiene un potencial de reducción mayor al de reducción de Q ($E'_2 > E_1$). Esta característica provoca que $QH^{\cdot}$ se reduzca instantáneamente al potencial al que se encuentra el electrodo, de acuerdo a la Ecuación III.3. Este tipo de reducción se ve favorecida energéticamente, ya que al transferirse 2 electrones a la quinona, la molécula obtiene la estabilidad de un anillo aromático.

$$\mathbf{QH^{\cdot} + e^-} \rightleftharpoons \mathbf{QH^-\ldots\ldots\ldots E'_2} \ \ldots\ldots\ldots(E_2') \ \ldots\ldots(III.3)$$

Otra posibilidad, es que la especie generada $QH^{\cdot}$ reaccione en solución con $Q^{\bullet -}$ por una reacción de dismutación redox, de acuerdo a la ecuación III.4.

$$\mathbf{QH^{\cdot} + Q^{\cdot -}} \rightleftharpoons \mathbf{QH^- + Q\ldots\ldots K_{DISP}} \ \ldots\ldots\ldots(III.4)$$

En el caso en que la reacción de protonación III.2 sea muy rápida, el proceso sigue un mecanismo global de tipo electroquímico-químico-electroquímico (E_1-C_1'-E_2' por sus siglas en inglés), de acuerdo a la secuencia de reacciones III.1- III.1-III.3.

Cuando la velocidad de protonación de la especie $Q^{\bullet -}$ es pequeña (ecuación III.2), se establece que la reducción de la benzoquinona involucra un mecanismo de dismutación (DISP es la abreviatura en inglés) que sigue la secuencia de reacciones III.1-III.2-III.4. **(20,45.57)**

Tanto en un proceso ECE como en uno DISP, se genera la especie QH^-, la cual tiene la capacidad de protonarse para generar hidroquinona (QH_2), cuando la acidez y la concentración del donador de protones es lo suficientemente alta (Ecuación III.5)

$$\mathbf{QH^- + HD \rightleftharpoons QH_2 + D^- \ldots K''a_2} \ldots\ldots\ldots\ldots..(C_2'') \ldots\ldots.(\text{ III.5})$$

Ambos mecanismos de reducción son equivalentes en estequiometría global (Ecuación III.6), y de acuerdo a su descripción teórica ambos tienen la misma función de corriente adimensional con valor de ψ_p=0.992.[57,100] Desde el punto de vista de la voltamperometría de barrido lineal, ambos mecanismos son indistinguibles y poseen la misma dependencia de la corriente de pico (Ip) vs. velocidad de barrido de potencial (v) (Ecuación III.7).

$$\mathbf{Q + 2e^- + H^+ \rightleftharpoons QH^-} \qquad \text{(III.6)}$$

$$I_p = 0.992 FSC_0 D_Q^{1/2} (Fv/RT)^{1/2} \qquad \text{(III.7)}$$

La Ecuación III.7 representa la descripción teórica de la corriente de pico voltamperométrico, donde F es la constante de Faraday, S es el área del electrodo, C_0 es la concentración de la especie alectroactiva, ν es la velocidad de barrido de potencial, R la constante de los gases ideales y T la temperatura. A partir de la Ecuación III.7 es posible obtener información del coeficiente de difusión de la molécula electroactiva (D_Q) y dado que éste depende del volumen molecular, se puede obtener información estructural de la molécula.

III.2.2 Coeficiente de difusión

En un proceso electroquímico, existe una relación entre la concentración interfacial de las especies electroactivas y el potencial del electrodo, la cual está descrita por la ecuación de Nernst. Para ciertos valores de potencial, la velocidad de la reacción electroquímica está controlada por la velocidad con la que la especie electroactiva es llevada a la interfase, a través de procesos de transferencia de masa como la migración, difusión y convección.[57] En voltamperometría es posible restringir el movimiento de las especies electroactivas de la solución hacia la interfase

electrodo-solución solamente a un proceso de difusión. Con esta técnica, la corriente máxima o de pico depende de la velocidad con que difunden las especies que participan en el proceso redox. Puesto que el flujo de especies electroactivas hacia la interfase se describe de acuerdo con la primera ecuación de difusión de Fick,[55,57] la corriente eléctrica tendrá una funcionalidad directa con la constante de difusión Do (Ecuación III.8)

$$-J_O(0,t) = \frac{i}{nFS} = D_O\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} \qquad \text{III.8}$$

En la ecuación III.8, *n* es el número de electrones intercambiados por molécula de *O*. En voltamperometría, la resolución de esta ecuación dentro de un contexto mecanístico, generalmente lleva a soluciones analíticas donde la corriente máxima es directamente proporcional a la raíz cuadrada de D_O. Esto significa que la información en corriente de pico se puede traducir en información difusional, y a través de ésta, evaluar las propiedades moleculares de la especie electroactiva, bajo la restricción de que se conozca una correlación entre esta constante y alguna propiedad molecular.

En el caso de la difusión en líquidos, las moléculas se encuentran densamente empacadas y fuertemente afectadas por los campos de fuerza de las moléculas vecinas, por lo que los valores de D_O en líquidos son mucho menores que en la fase gas.[55,91] Para calcular los valores de los coeficientes de difusión se han desarrollado diferentes teorías, en la mayoría de ellas se considera el análisis de grandes moléculas esféricas difundiendo en una solución diluida. De acuerdo a la teoría hidrodinámica, la ecuación de Stokes-Einstein[91] (Ecuación III.9) indica que el coeficiente de difusión de la especie *O* en el disolvente *B* (D_{OB}), depende de la temperatura (*T*), de la constante de los gases ideales (*R*), de π=3.14159, de la viscosidad del disolvente (η_B) y del radio del soluto en forma esférica (r_O) (Ecuación III.9).

$$D_{OB} = \frac{RT}{6\pi\eta_B r_O} \qquad \text{III.9}$$

Otra correlación ampliamente usada es la de Wilke Chang,[91] la cual es una modificación empírica a la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación III.10), en donde D^0_{OB} es el coeficiente de difusión (en cm^2/s) del soluto *O* a bajas concentraciones en el disolvente *B*; M_B es el peso molecular del disolvente *B* en g/mol; *T* es la temperatura en K; η_B es la viscosidad del disolvente

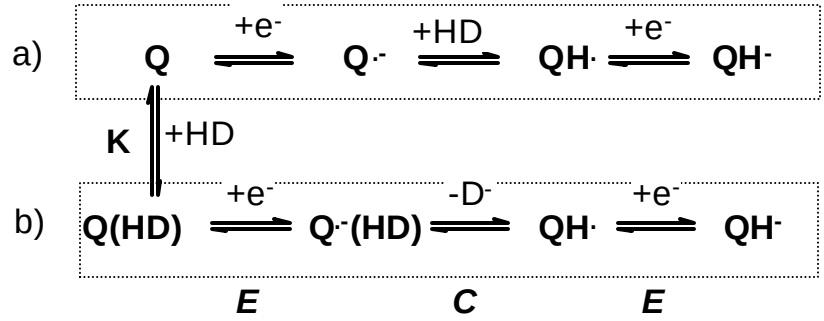
en centipoise; V_O es el volumen molar del soluto O a su temperatura normal de ebullición en cm^3/mol y f es el factor de asociación del disolvente B, adimensional.

$$D_{OB}^{0} = \frac{7.4\times10^{-8}(f_B M_B)^{1/2} T}{h_B V_O^{0.6}} \qquad \text{III.10}$$

Independientemente del modelo de coeficiente de difusión D que se utilice, la información difusional obtenida a partir de una corriente voltamperométrica o cronoamperométrica, se puede traducir en información molecular dado que D_O depende, sea del radio de la molécula o bien, del volumen molar de la especie electroactiva.

III.3 MODELO BASADO EN LA CORRIENTE

La propuesta del modelo para la caracterización de la asociación por puentes de hidrógeno entre la quinona neutra y un ácido (HD), se desarrolló a partir del equilibrio químico establecido entre la quinona en su forma libre (Q) como en su forma asociada (Q(HD)). Considerando este equilibrio de asociación y el hecho de que la semiquinona ($Q^{\bullet -}$) se puede protonar, desencadenando un mecanismo ECE, se ha postulado el Esquema III.2 para construir el modelo de asociación basado en la corriente.



Esquema III.2. Esquema de reacciones para los procesos de reducción de una quinona en presencia de procesos de protonación y de asociación.

En este esquema de reacciones, los procesos de reducción de las especies de quinona libre Q (Esquema III.2.a) y asociada Q(HD) (Esquema III.2.b), siguen un mecanismo electroquímico-químico-electroquímico (ECE)[100-102] y la transición de uno a otro depende de la concentración del ácido (C_{HD}) y de la constante de equilibrio de asociación (K).

Como la reducción electroquímica de las dos especies sigue el mismo mecanismo, entonces, la corriente total de pico voltamperométrico se puede representar como una contribución aditiva de la reducción de la quinona libre y de la quinona asociada.[102-104]

$$I_p = I_{p_Q} + I_{pQ(HD)} = 0.992\,FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_Q D_Q^{1/2}\right) + 0.992\,FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_{Q(HD)} D_{Q(HD)}^{1/2}\right) \quad \text{(III.11)}$$

III.3.1. Análisis de las corrientes de reducción de la quinona

Una forma de simplificar la función de corriente de pico de reducción de la quinona, es mediante su normalización, respecto a la corriente de reducción de la misma quinona en ausencia

del ácido. Para este tratamiento se utiliza la ecuación de corriente pico teórica de un proceso electroquímico reversible puro, con la transferencia de un electrón[57] (Ecuación III.12).

$$I_p = 0.446\, FSC_0 D_Q^{1/2} (Fv/RT)^{1/2} \qquad \text{(III.12)}$$

entonces, utilizando las ecuaciones III.11 y III.12, es posible establecer la relación de corrientes normalizadas:

$$\frac{I_p}{I_p^0} = \frac{0.992FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_Q D_Q^{1/2}\right)}{0.446\,FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_Q^0 D_Q^{0\,1/2}\right)} + \frac{0.992FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_{Q(HD)} D_{Q(HD)}^{1/2}\right)}{0.446FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_Q^0 D_Q^{0\,1/2}\right)} \qquad \text{(III.13)}$$

En la ecuación III.13, el cociente $I_p/I^0{}_p$ representa la corriente de pico normalizada (n_{ap}). Los parámetros F, S, R y T son iguales, tanto para Q en medio aprótico, como para la benzoquinona en presencia del donador de protones (Q+ HD), por lo que la ecuación III.13 se simplifica a la Ecuación III.14.

$$n_{ap} = \frac{I_p}{I_p^0} = 2.22\frac{C_Q \;\; D_Q^{1/2}}{C_Q^0 \;\; D_Q^{0\,1/2}} + 2.22\frac{C_{Q(HD)} \;\; D_{Q(HD)}^{1/2}}{C_Q^0 \;\; D_Q^{0\,1/2}} \qquad \text{(III.14)}$$

Los coeficientes de difusión de la quinona libre, en ausencia y presencia del ácido, se representan respectivamente en las Ecuaciones III.15, en donde la única diferencia es la viscosidad del medio en ausencia de ácido (η^o) y a cada concentración de HD (η).

$$D_Q^0 = \frac{RT}{6\pi\eta^0 r_Q} \quad , \quad D_Q = \frac{RT}{6\pi\eta r_Q} \qquad \text{(III.15)}$$

A partir de las Ecuaciones III.15 se tiene que la relación de coeficientes de difusión es equivalente a una relación de los coeficientes de viscosidad (Ecuación III.16)

$$\frac{D_Q^{1/2}}{D_Q^{0\,1/2}} = \sqrt{\frac{h^0}{h}} \qquad \text{(III.16)}$$

De la misma manera, la relación de coeficientes de difusión de la quinona asociada para una concentración de ácido, respecto de la del inicio, es igual a la relación de coeficientes de viscosidad (Ecuación III.17), en donde el coeficiente de difusión del complejo depende de la viscosidad del medio.

$$D_{Q(HD)}^{1/2} = D_{Q(HD)}^{0\;\;1/2} \sqrt{\frac{h^0}{h}} \qquad \text{(III.17)}$$

Tomando las ecuaciones III.16-III.17 y sustituyendo en III.14, se obtiene la Ecuación III.18, para la corriente de pico normalizada dependiente de la viscosidad del medio.

$$n_{ap} = \left(2.22\frac{C_Q}{C_Q^0} + 2.22\frac{C_{Q(HD)} \quad D_{Q(HD)}^{1/2}}{C_Q^0 \quad D_Q^{0\,1/2}} \right) \sqrt{\frac{h^0}{h}} \qquad \text{(III.18)}$$

Para determinar los cambios en la viscosidad del medio por aumento de la concentración del ácido, se construye una curva patrón de corriente de pico de la oxidación de ferroceno (Fc), en función de la concentración de HD. Este sistema se elige como referencia, considerando que la presencia del ácido no afecta el proceso de transferencia de electrones del par Fc^+/Fc.

El valor de la corriente normalizada del Fc como una función de la concentración de HD se representa por la Ecuación III.19 y como puede apreciarse, corresponde al factor de corrección por viscosidad.

$$\frac{I_{Fc}}{I_{Fc^0}} = \frac{0.446\,FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_{FC}D_{FC}^{1/2}\right)}{0.446\,FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_{FC}^0 D_{FC}^{0\;\;1/2}\right)} = \sqrt{\frac{D_{Fc}}{D_{Fc}^0}} = \sqrt{\frac{h^0}{h}} \qquad \text{III.19}$$

Evaluando la corriente de ferroceno, a cada concentración de ácido, es posible entonces obtener el valor de la relación de viscosidades, de tal manera que puede obtenerse una función de n_{ap} corregida ($n_{ap}corr$) independiente de los cambios en la viscosidad (Ecuación III.20).

$$n_{ap}corr = n_{ap}\sqrt{\frac{h}{h^0}} = 2.22\frac{C_Q}{C_Q^0} + 2.22\frac{C_{Q(HD)}}{C_Q^0}\frac{D_{Q(HD)}^{1/2}}{D_Q^{0\,1/2}} \qquad \text{III.20}$$

El perfil de las curvas $n_{ap}corr$ vs. [HD] es dependiente del mecanismo de reducción de la quinona. En ausencia de ácido, el primer proceso de reducción es mono-electrónico, por lo que la curva de corriente normalizada debe de iniciar en un valor de 1.0. Al incrementarse la concentración del HD, se favorece la protonación del radical Q ¯de tal forma que, gradualmente, se presenta una transición desde el mecanismo E puro hacia el mecanismo bielectrónico ECE. De acuerdo a la Ecuación III.20, cuando el efecto asociativo es despreciable, $C_{Q(HD)} \rightarrow 0$, la concentración de la quinona no cambia durante la adición del ácido, $C_Q = C^0{}_Q$, por lo que la corriente normalizada corregida adquiere un valor máximo y constante de 2.22 (Ecuación III.21).

$$I_p corr = 2.22 \qquad \text{III.21}$$

En caso de que exista el proceso de asociación entre Q y HD, se espera que la corriente normalizada corregida, se incremente hasta un máximo cercano a 2.22 ,y luego decrezca o permanezca constante en un valor límite. La disminución del parámetro $n_{ap}corr$ corresponde a una variación en el coeficiente de difusión de la quinona, en donde la disminución de D_Q es consecuencia del aumento en el volumen de la especie electroactiva al asociarse Q a HD.

Cuando el proceso de asociación se encuentra desplazado completamente hacia los productos, la concentración de la quinona libre se aproxima a cero, $C_Q \rightarrow 0$ y la concentración del complejo asociado tiende al valor de la concentración inicial de la quinona, $C_{Q(HD)} \rightarrow C^0{}_Q$. En estas condiciones, $n_{ap}corr$ se describe por la Ecuación III.22 y depende únicamente de la relación de coeficientes de difusión (Ecuación III.22).

$$I_p corr = 2.22\frac{D_{Q(HD)}^{1/2}}{D_Q^{0\,1/2}} \qquad \text{III.22}$$

III.3.2. Determinación de la estequiometría y constante de equilibrio de Q(HD)

Para obtener el valor de la estequiometría del complejo asociado se utiliza la ecuación III.22, que establece la posibilidad de conocer el valor del coeficiente de difusión de la quinona asociada $D_{Q(HD)}$, a partir del valor límite de la corriente normalizada y del coeficiente de difusión de la quinona en ausencia del ácido. Conociendo el valor de $D_{Q(HD)}$, es posible estimar el peso molecular del complejo asociado, utilizando una correlación empírica entre el coeficiente de difusión *D* y el peso molecular de una familia de quinonas. Interpolando el valor de $D_{Q(HD)}$ se obtiene el peso molecular de la quinona asociada y a partir de este valor se deduce el número de moléculas de HD que se asocian a Q.

Para evaluar el valor de la constante de asociación se proponen dos métodos, uno por simulación voltamperométrica y el otro mediante el ajuste de la variación de las corrientes de pico en función de la concentración de HD.

La simulación teórica, del comportamiento voltamperométrico de benzoquinona, a diferentes concentraciones del ácido, es una forma de validar los resultados experimentales y calcular un valor aproximado de la constante de asociación.[(36)] Para la simulación voltamperométrica se utilizó el programa computacional ***DigiSim 3.03***[â] distribuido por Bioanalytical Systems Inc. En esta estrategia, se realiza la simulación teórica de los voltamperogramas experimentales, para diferentes valores de la constante de asociación (K), se evalúan los valores de corriente de pico y se construye una gráfica de n_{ap} vs. log [HD]. El valor de K más cercano al real, es aquél que permite reproducir una curva de n_{ap} similar a la experimental. En este proceso de simulación voltamperométrica, existe la desventaja de manejar un gran número de parámetros cinéticos, relacionados con las reacciones químicas y además se consume un gran cantidad de tiempo.

La segunda estrategia para evaluar el valor de la constante de asociación, es por ajuste de las corrientes experimentales de reducción de la quinona I_p, al modelo de propiedades aditivas representado por la ecuación III.11.[(104)] Este modelo es válido cuando los procesos de reducción, tanto de la quinona libre, como de la quinona asociada, siguen un mecanismo ECE.

$$I_p = I_{pQ} + I_{pQ(HD)} = 0.992\, FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_Q D_Q^{1/2} + C_{Q(HD)} D_{Q(HD)}^{1/2}\right) \qquad \text{(III.11)}$$

En la ecuación III.11, los valores de concentración de quinona libre (C_Q) y de la quinona asociada ($C_{Q(HD)}$), dependen directamente de la concentración de HD y de la constante de equilibrio del proceso de asociación K (ecuación III.23).

$$K = \frac{C_{Q(DH)}}{C_Q C_{DH}} = \frac{C_{Q(HD)}}{\left(C_Q^0 - C_{Q(HD)}\right)\left(C_{DH}^0 - C_{Q(DH)}\right)} \qquad \text{(III.23)}$$

Además, el coeficiente de difusión de la quinona libre y el coeficiente de la quinona asociada, son dependientes de la viscosidad del medio. Para evaluar el cambio en la viscosidad del medio, se utilizan las corrientes de oxidación del ferroceno a diferentes concentraciones de ácido (Ecuación III.19).

Ajustando las corrientes experimentales de reducción de la quinona I_p, dependientes de la concentración del ácido [HD], al modelo de la ecuación III.11, se obtiene el valor de la constante de asociación K.

III.4. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LA BQ EN PRESENCIA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

En esta sección se analiza el comportamiento voltamperométrico de la BQ, donde se encuentran involucrados el proceso de asociación entre moléculas neutras y el proceso de protonación de los productos de reducción. Los resultados obtenidos para la 1,4-benzoquinona en presencia de diferentes ácidos carboxílicos, permiten demostrar la utilidad de las corrientes de pico, para caracterizar la asociación entre moléculas neutras a través de puentes de hidrógeno. Así también, permite explicar el comportamiento de las variaciones de corrientes, obtenidas durante el estudio de la asociación ión-neutro. En este capítulo los valores de potencial son referidos al electrodo de calomel saturado.

En la Figura III.1 se muestran varios voltamperogramas para BQ, a diferentes concentraciones de ácido acético (HAc). En esta Figura la línea continua representa un voltamperograma típico para BQ 2.0 mM, obtenido en una solución aprótica en ausencia de HAc. Las señales redox reversibles I y II corresponden respectivamente a la formación de semiquinona BQ^{-} y quinona dianión BQ^{2-}.**(14,20)** En la misma Figura III.1, la línea punteada representa el comportamiento voltamperométrico para BQ en presencia de HAc 0.23 M. Se puede observar que las ondas IIc, IIa, y Ia desaparecen, y se presentan dos nuevos picos (IIIc y IIIa).

El cambio en el comportamiento voltamperométrico de BQ en presencia de HAc, se puede explicar basándose en un esquema cuadrado de reacciones (Esquema III.1, sección II.2.1), que incluye reacciones electroquímicas y reacciones de protonación.

De acuerdo a lo reportado en la literatura,**(20,45.103)** la señal IIIc, representa el proceso de reducción de la BQ que genera el radical anión $BQ^{\bullet -}$. Este anión sufre un proceso de protonación a una velocidad alta, ante la presencia del ácido acético (HAc). La especie generada $BQH^{\bullet -}$ tiene un potencial de reducción mayor al de reducción de BQ ($E'_2 > E_1$). Esta característica, provoca que la especie $BQH^{\bullet -}$ se reduzca instantáneamente, al potencial del electrodo, siguiendo un mecanismo ECE o uno DISP. La transferencia de dos electrones concuerda con la corriente del pico IIIc, cuyo valor es el doble de la corriente asociada a los picos Ic y IIc. Así mismo, la variación de potencial con respecto a la concentración del donador de protones se explica por la reacción de protonación.

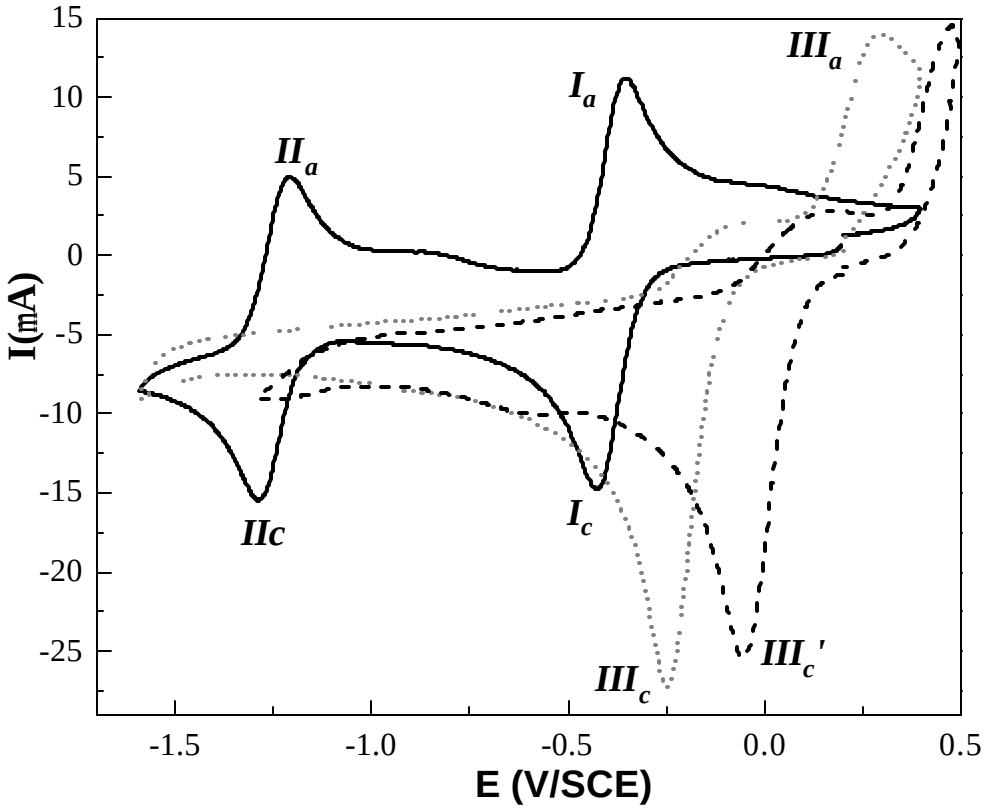


Figura III.1. Voltamperogramas típicos para una solución 1.0 mM 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. Diferentes concentraciones de ácido acético fueron empleadas: (▬▬) 0.0 M; (▪▪▪▪▪) 0.23 M y (▬ ▬) 1.71 M.

Por otra parte, los picos IIIa de la Figura III.1 corresponden a la oxidación del dianión protonado BQH^-. Queda descartada la formación de la hidroquinona BQH_2, cuyo proceso de oxidación ocurre normalmente a un potencial mayor a 0.7 V.**(35,105)**

Finalmente, en la figura III.1, la línea discontinua muestra el voltamperograma para BQ en presencia de altas concentraciones de HAc (1.7 M). A estas concentraciones se observa que los picos se han desplazado a potenciales menos negativos, a causa del incremento en la concentración del donador de protones. Además, la corriente del pico IIIc´ decrece significativamente, con respecto a la corriente del pico IIIc, esta variación en la corriente de pico no se puede explicar por cambios en la transferencia electrónica, ni por el proceso de protonación.

III.4.1 Efecto de la concentración de HAc sobre la corriente de pico IIIc.

Para evaluar el efecto de concentraciones altas del ácido HAc, sobre el comportamiento voltamperométrico de BQ, se estudió la variación de la corriente normalizada o número aparente de electrones (n_{ap}) del proceso IIIc, el resultado se muestra en la figura III.2a.

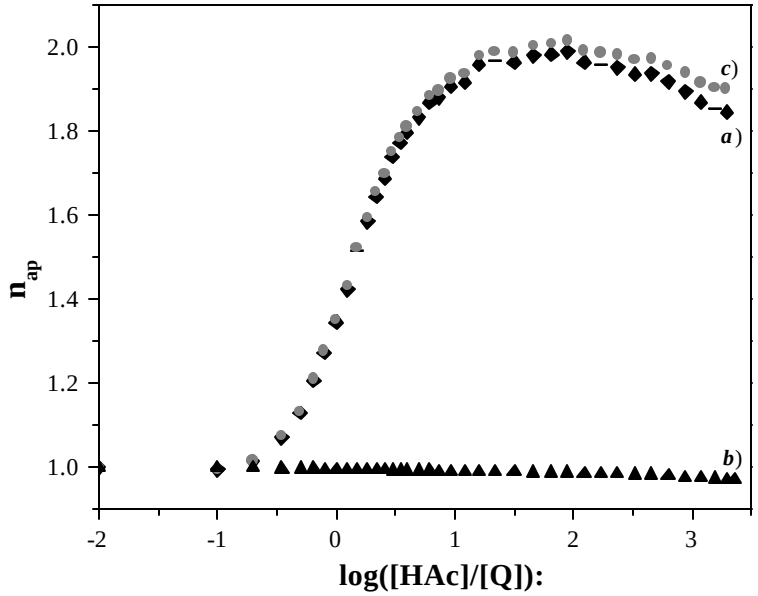


Figura III.2. Curvas de número aparente de electrones ($\mathbf{n}_{ap}$) en función de log([HAc]/[BQ]): a) reducción de 1,4-benzoquinona + HAc, b) oxidación de ferroceno + HAc y c)reducción de 1,4-benzoquinona + HAc corregida respecto a ferroceno.

La variación de n_{ap} para el sistema de 1,4-benzoquinona, al que se adicionó el ácido acético, se muestra en la Figura III.2a. Se observa que al aumentar la concentración del HD, se favorece el mecanismo ECE y el valor de n_{ap} varía de 1.0 hasta un valor de 2.0, pero n_{ap} no alcanza un valor de 2.22, tal como lo predice la ecuación III.21. A altas concentraciones de HAc (a una relación ([HAc]/[BQ])> 100, log([HAc]/[BQ])>2.0) se observa que los valores de n_{ap} no permanecen constantes, esta disminución en la corriente se puede deber a cambios en la viscosidad del sistema, al aumentar la concentración del ácido. Para corregir las corrientes de pico por efecto de la viscosidad, se construyó una curva patrón de la corriente de oxidación de ferroceno, en presencia del ácido acético (Figura III.2b). Se puede observar que la corriente normalizada del ferroceno se modifica al aumentar la concentración del ácido, la disminución en n_{ap} se relaciona con la variación en la viscosidad del disolvente. Empleando esta curva

experimental, se evaluó el porcentaje en que disminuye la corriente normalizada del ferroceno, a cada concentración de HAc, y el valor de la disminución se utiliza para corregir los valores de n_{ap} de la BQ (Ecuación III.20).

Los valores de n_{ap} para BQ en presencia de HAc, corregidos por viscosidad, están representados en la Figura III.2c. En esta curva se observa que el valor de n_{ap} máximo es mayor a 2.0 y que para concentraciones altas de ácido, los valores de n_{ap} disminuyen. Los valores de n_{ap} menores al valor de 2.22, se atribuyen a una modificación en el coeficiente de difusión de la BQ, consecuencia de la interacción entre la quinona y el ácido acético. Se considera que el coeficiente de difusión de la especie $BQ(HAc)_n$ es menor que el coeficiente de BQ.

Para probar está hipótesis, se utilizó un ácido de mayor peso molecular (ácido benzoico) y un ácido con una constante de acidez mayor (ácido ftálico).**(90)**

III.4.2 Evaluación de n_{ap} para BQ en presencia de ácido benzoico y de ácido ftálico

El comportamiento voltamperométrico del sistema de benzoquinona en DMSO, en presencia de ácido benzoico (HBz) (Figura III.3) y de ácido ftálico (HFt) (Figura III.4), es muy similar al mostrado en la figura III.1. A bajas concentraciones de ácido, la onda Ic pierde la reversibilidad como consecuencia del mecanismo ECE. Se presentan las ondas IIIc, IIIa, que son típicas del proceso de reducción de BQ hasta BQH^- y del proceso de oxidación de BQH^- respectivamente. A altas concentraciones de ácido (>0.7 M), se observan disminuciones en las corriente del pico IIIc´, la mayor variación en la corriente de reducción es para el sistema de BQ con HFt (Figura III.4)

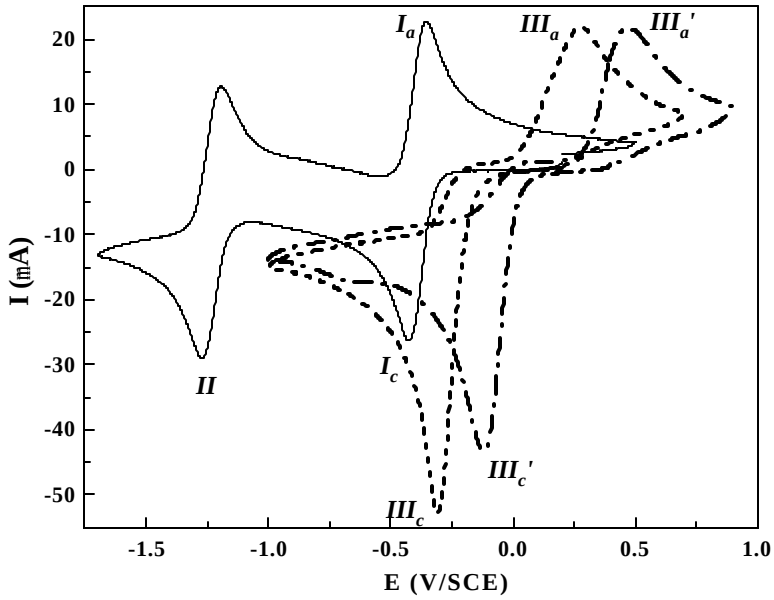


Figura III.3 Voltamperogramas típicos para una solución 2.0 mM 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6 en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. Diferentes concentraciones de ácido benzoico fueron empleadas: (▬▬) 0.0 M; (▬ ▬) 0.03 M y (▬·▬) 1.00 M.

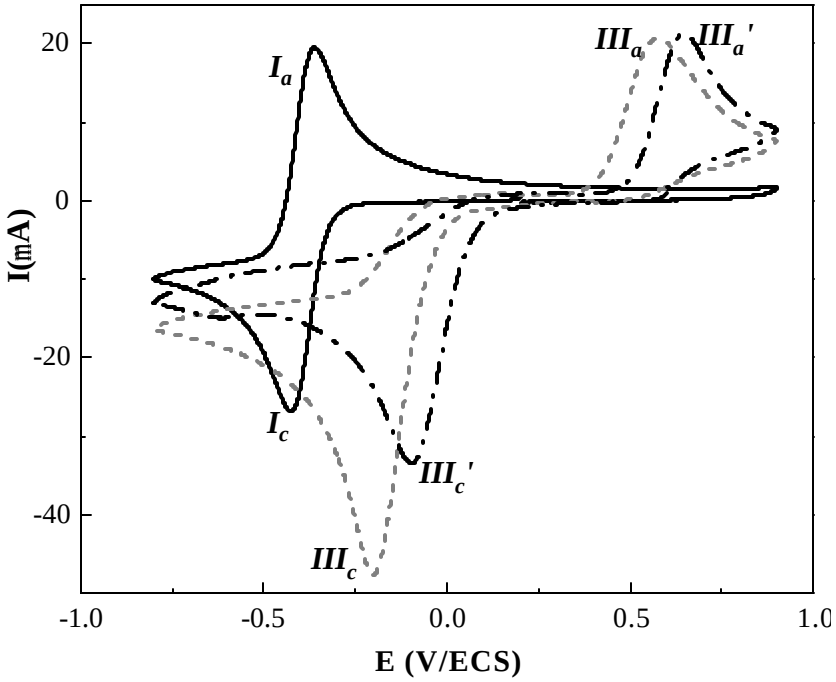


Figura III.4 Voltamperogramas típicos para una solución 2.0 mM 1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6 en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. Diferentes concentraciones de ácido ftálico fueron empleadas: (▬▬) 0.0 mM; (▬ ▬) 22 mM y (▬·▬) 900 mM.

El comportamiento de n_{ap}, evaluado para los sistemas de 1,4-benzoquinona, a los que se adicionó tanto el ácido benzoico como el ácido ftálico, se muestra en la Figura III.5. Se observa que al aumentar la concentración del HD se favorece el mecanismo ECE y el valor de n_{ap} aumenta de 1.0 hasta un valor menor a 2.0. Para altas concentraciones del ácido (a una relación [HD]/[BQ] > 100) se observa que los valores de n_{ap} disminuyen (Figura III.5a y b). En el caso del sistema con HFt se observa que los valores de n_{ap} son menores que los obtenidos para el HBz, y la disminución se presenta a concentraciones más bajas del ácido (Figura III.5b). Para corregir las curvas de n_{ap} respecto al aumento en la viscosidad del disolvente, se construyeron las curvas n_{ap} del ferroceno en presencia de cada uno de los ácidos (Figura III.5c y III.5d). Con el porcentaje en que disminuye la corriente normalizada del ferroceno, se corrigen los valores de n_{ap} de la quinona.

Los valores de n_{ap} para BQ en presencia de HBz, corregidos por viscosidad, están representados en la Figura III.5e. Se observa que el valor de n_{ap} máximo es de 2.0, y que para concentraciones [HAc]/[BQ] > 100 los valores de n_{ap} disminuyen al aumentar la concentración del ácido. A altas concentraciones de HBz (por ejemplo >1 M) el valor de n_{ap} tiende a permanecer constante, con un valor cercano a 1.79.

Para el caso del HFt, los valores de n_{ap}, corregidos por la viscosidad (Figura III.5f), aumentan de 1.0 hasta un valor máximo de 1.79, al incrementarse la concentración del ácido, sin alcanzar el valor teórico de 2.22, característico de un mecanismo ECE. A concentraciones mayores a 0.1 M, los valores de n_{ap} disminuyen hasta un valor próximo a 1.70.

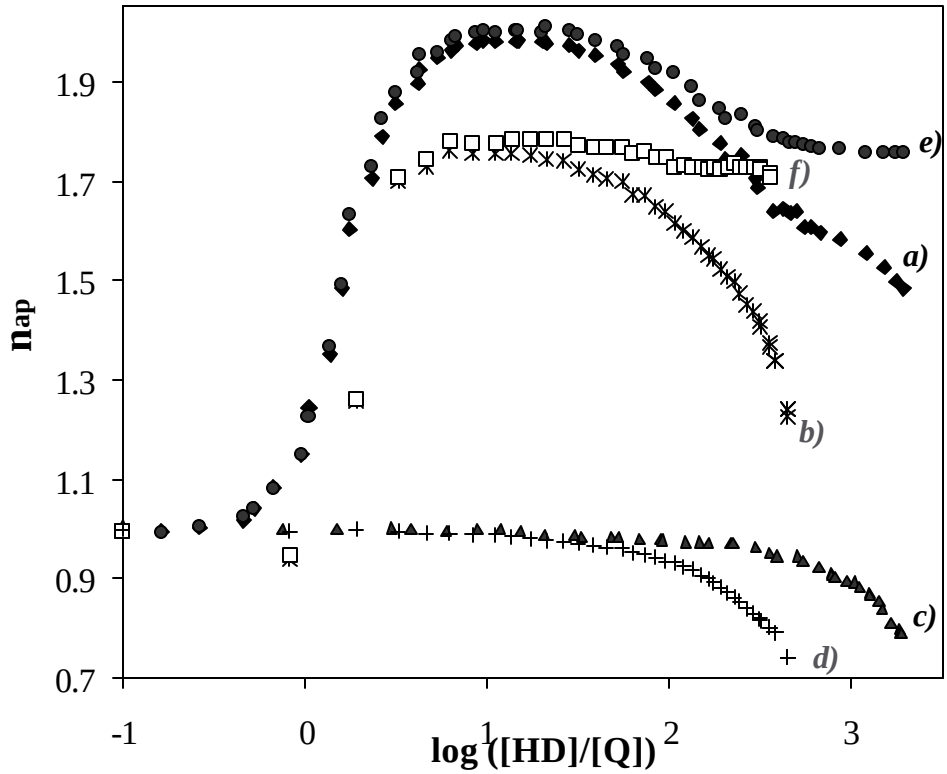


Figura III.5 Curvas del número aparente de electrones (n_{ap}) en función de log([HD]/[Q]): *a*) 1,4-benzoquinona + HBz sin corrección, *b*) 1,4-benzoquinona + HFt sin corrección, *c*) ferroceno + HBz, *d*) ferroceno + HFt; *e*)1,4-benzoquinona + HBz corregida respecto a ferroceno y *f*) 1,4-benzoquinona + HFt corregida respecto a ferroceno.

A pesar de que se ha corregido el efecto en la variación de la viscosidad, las variaciones en n_{ap} se mantienen, de ahí que las disminuciones en las corrientes de pico pueden ser interpretadas como una modificación en el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, a consecuencia de la asociación entre Q y HD por puentes de hidrógeno. En esta hipótesis se considera que la variación en las corrientes de pico voltamperométrico, es una consecuencia del mayor volumen que presentan las especies asociadas de la benzoquinona. La diferencia que existe entre las curvas de n_{ap} para los diferentes ácidos, sugieren que la especie $BQ(HFt)_n$ es favorecida a concentraciones más bajas de HFt, mientras que las especies $BQ(HBz)_n$ y $BQ(HAc)_n$ se han formado a una concentración mayor de 1.0 M de ácido. Además de que las diferencias parecen estar relacionadas con el peso molecular o volumen de la molécula del ácido utilizado.

Para determinar algunas propiedades del complejo asociado $Q(HD)_n$ se realiza un análisis cuantitativo y cualitativo de las variaciones en las corrientes de pico del proceso de reducción de la quinona. Un estudio a altas concentraciones de ácido, permite obtener información sobre el coeficiente de difusión de las especies asociadas (Ecuación III.22).

III.4.3 Determinación del coeficiente de difusión (D) del complejo $Q(HD)_n$

En el caso de HBz y de HFt a valores de log([HD]/[Q])=3.0, existe una región en donde los valores de n_{ap} permanecen constantes, en este intervalo de concentraciones es posible proponer que la especie química predominante en la solución es el complejo asociado. En el caso del ácido acético no se presenta este comportamiento de n_{ap} a altas concentraciones, por lo que no se puede asegurar que la fracción molar de BQ, en forma de complejo esté cerca del 100 %. Considerando que a altas concentraciones de HFt y HBz, la mayor parte de BQ se encuentra asociada, los valores de n_{app} pueden ser empleados para determinar el coeficiente de difusión del complejo asociado ($Q(HD)_n$). Como el coeficiente de BQ en medio aprótico es fácilmente medible, entonces, empleando la ecuación III.22:

$$n_{ap} = 2.22\frac{D_{Q(HD)}^{1/2}}{D_{Q}^{1/2}}$$

se puede obtener el coeficiente de difusión de la especie asociada.

El coeficiente de difusión de BQ (6.0×10^{-6} cm^2s^{-1}) fue obtenido por cronoamperometría a un E = -0.750 V/SCE, empleando un electrodo de carbón vítreo y una solución de BQ 2.0 mM en medio aprótico, conteniendo Bu_4NPF_6 0.2 M. Tomando el valor límite de n_{ap} = 1.79 (Figura III.5e), es posible estimar el valor del coeficiente de difusión de la especie BQ asociada con HBz. En este caso, el valor obtenido para $D_{BQ(HDBz)}$ es 3.92×10^{-6} cm^2s^{-1}. Para calcular el coeficiente de difusión de BQ(HFt) se considera el valor límite n_{ap} en HFt de 1.70 (Figura III.5f). El coeficiente de difusión de BQ(HFt) ($D_{BQ(HDFt)}$) tiene un valor de 3.5×10^{-6} cm^2/s.

Al comparar los valores de coeficiente de difusión de los posibles complejos de BQ con los ácidos, se establece que $D_{BQ(HFt)}$ tiene un valor menor al de $D_{BQ(HBz)}$. Estos valores indican que el complejo BQ(HFt) debe tener un mayor volumen, el que debe corresponder al carboxilo adicional que presenta el HFt.

A partir de la curva n_{ap} es posible obtener los valores de coeficientes de difusión, pero no la estequiometría de los complejos asociados, por lo que es necesario establecer una estrategia que permita obtener estos valores.

III.4.4 Determinación de la estequiometría (n) del complejo $Q(HD)_n$

De acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación III.9), el coeficiente de difusión de un soluto en un disolvente varía inversamente proporcional al radio de la molécula. El valor del radio se determina a partir del volumen de una molécula, a la cual se considera de forma esférica. Considerando que el volumen molecular de la quinona se incrementa proporcionalmente al número de moléculas de HD asociadas, entonces para cada estequeometría debe existir un coeficiente de difusión específico. Con la finalidad de obtener un valor de la estequeometría del complejo asociado, a partir de los coeficientes de difusión, se decidió plantear diferentes correlaciones empíricas entre el coeficiente de difusión y las propiedades de una familia de quinonas. Las moléculas elegidas son quinonas con estructura plana, cuyo peso molecular se incrementa proporcionalmente al número de anillos aromáticos que contienen. Los coeficientes de difusión se determinaron por cronoamperometría, empleando soluciones de Q 2.0 mM en DMSO + Bu_4NPF_6 0.2 M y un electrodo de carbón vítreo. Las propiedades que se correlacionaron fueron volumen molecular, área superficial de la molécula, radio de la molécula y peso molecular. Las propiedades de área y volumen se determinaron empleando el programa Hyperchem v. 6.0. Se observó que existe una correlación entre todas estas propiedades y el coeficiente de difusión; pero una de las mejores correlaciones, se obtiene para el coeficiente de difusión (D) en función del peso molecular (PM) de las quinonas. La Figura III.6 muestra el comportamiento lineal (ecuación III.24) entre el coeficiente de difusión (D) y el peso molecular (PM) de 7 quinonas. El tipo de correlación existente entre D y PM de las quinonas, permite ser utilizada para determinar el peso molecular del complejo asociado; y a partir de este valor, poder estimar la estequiometría de la asociación $Q(HD)_n$.

Al considerar que el complejo asociado $Q(HD)_n$ presenta las mismas propiedades de transporte que las quinonas empleadas para construir la curva de la Figura III.6, la ecuación III.24 puede ser utilizada para determinar el peso molecular de los complejos y consecuentemente la estequiometría.

$$D[cm^2s^{-1}] = -1.81\times10^{-8}PM + 8.06\times10^{-6} \qquad \text{(III.24)}$$

A partir de los coeficientes de difusión calculados para los complejos, se obtuvieron los pesos moleculares estimados. Para el complejo $BQ(HBz)_n$ el PM fue 229±19, este valor es comparable a la suma de los pesos moleculares de BQ + HBz (230), por lo que se establece que la estequiometría es 1:1. En el caso del complejo $BQ(HFt)_n$ se determinó un peso molecular de 252±20, por lo que a partir de este peso molecular estimado, se establece que la benzoquinona se asocia a una molécula de ácido ftálico (BQ(HFt), P.M = 274).

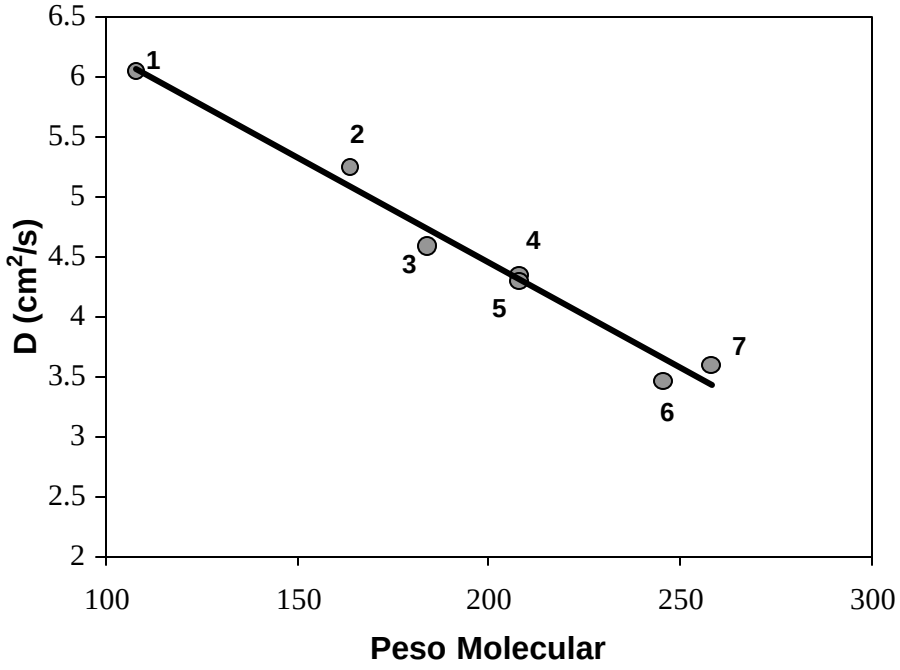


Figura III.6 Variación del coeficiente de Difusión (**D**) en función del peso molecular de siete quinonas: (1)1,4-benzoquinona, (2) tetrametil-1,4-benzoquinona, (3) fenil-1,4-benzoquinona, (4) fenantrenoquinona, (5) antraquinona, (6) 5,12-naftacenoquinona, (7) tetracloro-1,4-benzoquinona

III.4.5 Determinación de la constante de asociación del complejo Q(HD)

Una vez que se ha determinado la estequiometría del complejo asociado, se debe determinar la constante de asociación K. Para determinar el valor de la constante de equilibrio se realizaron dos metodologías, en la primera se utiliza la simulación voltamperométrica y en la segunda, se ajustan los valores de corriente de pico a un modelo de asociación propuesto. La

segunda estrategia tiene la ventaja de reproducir los valores de K obtenidos por simulación voltamperométrica para BQ(HBz) y además el cálculo se realiza en un menor tiempo. Considerando esta ventaja, la constante de asociación para BQ(HFt) solamente se obtuvo por ajuste de las corrientes de pico voltamperométrico.

III.4.5.1 Simulación voltamperométrica

La simulación teórica del comportamiento voltamperométrico de benzoquinona, a diferentes concentraciones del ácido, es una forma de validar los resultados experimentales y calcular un valor aproximado de la constante de asociación. Para la simulación voltamperométrica se utilizó el programa computacional ***DigiSim 3.03***[â] distribuido por Bioanalytical Systems Inc.

Para llevar a cabo la simulación, primero se propuso un modelo con las reacciones electroquímicas y químicas que pueden ocurrir en el sistema BQ + HBz, este conjunto de reacciones se le define al programa computacional y se le alimentan los valores termodinámicos asociados a cada reacción (Potencial E, constante de equilibrio K_i y constantes cinéticas k_i,, donde $K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$).

$$Q + e^- \rightleftharpoons Q^{\bullet -} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad E_1$$
$$HQ^{\bullet} + e^- \rightleftharpoons QH^- \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad E_2$$
$$QHBZ + e^- \rightleftharpoons [QHBZ]^{\bullet -} \quad \ldots\ldots\ldots \quad E_3$$

$$Q^{\bullet -} + HBZ \rightleftharpoons HQ^{\bullet} + BZ^- \quad \ldots\ldots \quad K_{eq1}$$
$$QH^- + HBZ \rightleftharpoons H_2Q + BZ^- \quad \ldots\ldots \quad K_{eq2}$$
$$Q + HBZ \rightleftharpoons QHBZ \quad \ldots\ldots\ldots \quad K_{eq3}$$
$$[QHBZ]^{\bullet -} \rightleftharpoons HQ^{\bullet} + BZ^- \quad \ldots\ldots \quad K_{eq4}$$

Esquema III.3. Conjunto de reacciones químicas y electroquímicas propuestas para la simulación voltamperométrica por ***DigiSim*** , de la reducción de Q en presencia de HD.

En este caso, la simulación se utilizó para obtener los valores de las constates de equilibrio más cercanos al real, los valores de K_{eq} se obtienen por iteración, hasta obtener voltamperogramas similares a los obtenidos experimentalmente.

Los valores de potencial y de concentración, alimentados al programa, son obtenidos a partir de los experimentos; en el caso de los coeficientes de difusión, se incluyen los datos obtenidos experimentalmente y los calculados teóricamente para las especies asociadas (apartado III.2.4). Durante la simulación voltamperométrica, se encontró que el valor de K_{eq2} no es determinante en la formación y comportamiento de la señal IIIc, mientras que los parámetros que tienen un mayor efecto sobre la curva $\mathbf{n}_{ap}$ son la constante de equilibrio de la reacción de protonación del anión radical (K_{eq1}), la constante cinética de protonación k_1 y la constante de asociación de Q(HD) (K_{eq3}).

La simulación de los voltamperogramas se realizó variando los parámetros termodinámicos y cinéticos de las reacciones químicas. A partir de los voltamperogramas simulados, se construyó una curva de $\mathbf{n}_{ap}$ que fuera similar a la experimental. En la Figura III.7 se puede observar que la curva de n_{ap} teórica que más se ajusta a la experimental fue construida de los voltamperogramas simulados empleando los siguientes valores: la constante de protonación, K_{eq1}, de $1\pm0.2 \times10^{4}$ M^{-1}, una constante cinética de protonación k_1 de $4\pm0.5 \times10^{3}$ s^{-1} y con valores de la constante de asociación, K_{eq3}, entre 10 y 15 M^{-1}.

Se puede observar que el ajuste de los datos experimentales con la curva simulada, es mejor en la región de alta relación de concentraciones [HBz]/[BQ], es decir, en donde la asociación BQ-HBz por puente de hidrógeno es muy importante. A partir del ajuste, entre los datos experimentales y la curva simulada, se puede establecer que la benzoquinona y el ácido benzoico en DMSO, se asocian con una estequiometría 1:1, con una constante de equilibrio entre 10 y 15 M^{-1}.

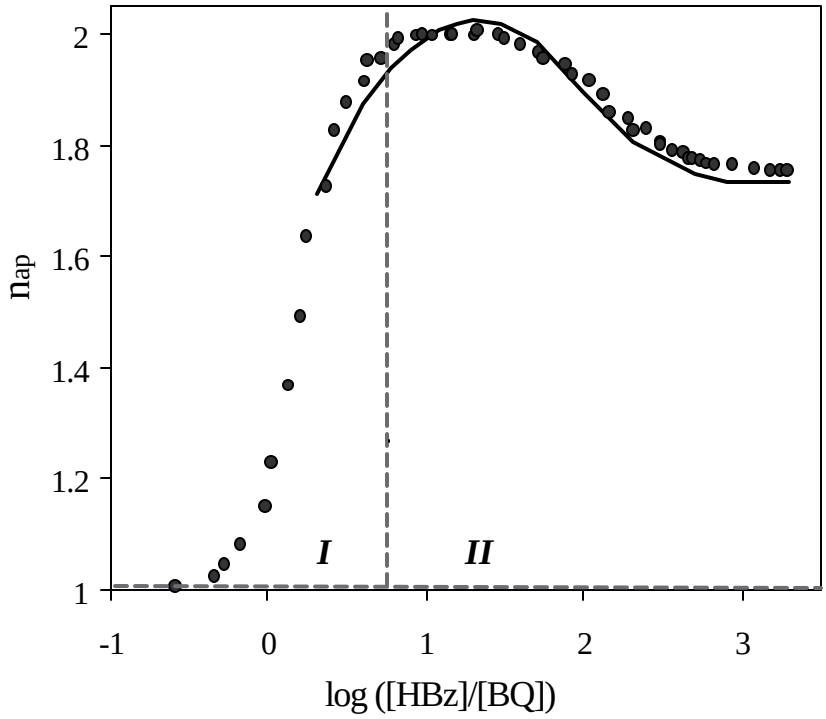


Figura III.7. Curvas $\mathbf{n}_{ap}$ = f(log([HBz]/[BQ])) experimental (♦) y teóricas ( ) obtenidas a partir de los voltamperogramas simulados teóricamente, utilizando los valores de K_{eq1} =1.0×10^5, k_1 = 4.0×10^3 y K_{eq3}.= 12

III.4.5.2 Ajuste de las corrientes de pico.

Con el fin de simplificar el método para la obtención de la constante de equilibrio se propuso un método alternativo al de la simulación voltamperométrica. En este método se considera que la corriente total de pico es una contribución aditiva de la reducción de la quinona libre y de la quinona asociada. Este modelo (Ecuación III.11, sección III.3.1), es válido cuando los procesos de reducción de las dos especies siguen un mecanismo ECE o DISP1. En el caso de los sistemas aquí analizados, la condición se cumple a una relación de concentraciones [HD]/[Q]>30 (log [HD]/[Q]>1.5).

$$I_p = I_{p_Q} + I_{pQ(HD)} = 0.992\,FS(Fv/RT)^{1/2}\left(C_Q D_Q^{1/2} + C_{Q(DH)} D_{Q(HD)}^{1/2}\right) \qquad \text{(III.11)}$$

En la ecuación III.11 el coeficiente de difusión de la quinona libre y el coeficiente de la quinona asociada son dependientes de la viscosidad del medio y por lo tanto de la concentración de HD.

Para determinar el valor de estos coeficientes de difusión (D_Q *y* $D_{Q(HD)}$), a cada concentración de HD, se evaluó de forma indirecta la variación de la viscosidad del medio, a través del coeficiente de difusión del ferroceno en función de la concentración de HD, considerando las mismas condiciones que el sistema de la quinona.

En un intervalo de concentraciones de ácido de 0 a 1 M, se determinó que existe una relación aproximadamente lineal entre el coeficiente de difusión del ferroceno y la concentración del ácido, en la que un factor "m" determina la relación entre $D_{Fc}=f(C_{HD})$, ecuaciones III.25 y III.26. Considerando que ambos coeficientes, D_Q y $D_{Q(HD)}$ varían de la misma manera en que varía el coeficiente de difusión del ferroceno, se propusieron las ecuaciones III.27 y III.28 para los coeficientes de difusión de la quinona libre y asociada.

.

$$D_{Fc} = 4x10^{-6}\left(1-0.2535C_{HBz}\right) \qquad \text{(III.25)}$$

$$D_{Fc} = 4x10^{-6}\left(1-0.251C_{HFt}\right) \qquad \text{(III.26)}$$

$$D_Q = D_Q^0\left(1-mC_{HBz}\right)=\left[cm^2s^{-1}\right] \qquad \text{(III.27)}$$

$$D_{Q(DH)} = D_{Q(DH)}^0\left(1-mC_{HFt}\right)=\left[cm^2s^{-1}\right] \qquad \text{(III.28)}$$

Los valores de coeficientes de difusión D^o requeridos en las ecuaciones III.27 y III.28 fueron obtenidos a partir de resultados experimentales. El valor de $D^o_{BQ} = 6 \times 10^{-6}$ cm^2s^{-1} fue el obtenido por cronoamperometría; el valor de los coeficientes de difusión del complejo asociado $D_{BQHBz} = 3{,}92 \times 10^{-6}$ cm^2s^{-1} y de $D_{BQHFt} = 3.5 \times 10^{-6}$ cm^2s^{-1} fueron obtenidos del límite de convergencia de las curvas de n_{ap} vs. log[HD] (Figura III.8e y f, sección III.4.2.1). A partir de estas consideraciones es posible evaluar los coeficientes de difusión requeridos en la ecuación III.11, para la quinona libre y asociada a diferentes concentraciones de HD. .

Los valores de concentración de quinona libre (C_Q) y de la quinona asociada ($C_{Q(HD)}$) correspondiente a cada concentración de HD, requeridas en la ecuación III.11, dependen directamente de la constante de equilibrio del proceso de asociación K (ecuación III.23). El valor

de K se obtendrá por iteración a partir del ajuste de los datos I_p experimentales al modelo de la ecuación III.11.

$$K = \frac{C_{Q(DH)}}{C_Q C_{DH}} = \frac{C_{Q(HD)}}{\left(C_Q^0 - C_{Q(HD)}\right)\left(C_{DH}^0 - C_{Q(DH)}\right)} \qquad \text{(III.23)}$$

Los datos experimentales, corriente de pico en función de log[HBz] se ajustaron al modelo propuesto de corrientes aditivas (Ecuación IIII.11), iterando los valores de K, (Ecuación III.16). Los valores de corriente de pico I_p ajustados al modelo de corrientes aditivas se muestran en la Figura III.8 a través de una línea continua.

El mejor ajuste de los datos experimentales de BQ en presencia de HBz (Figura II.8d), fue obtenido, con un valor de constante de asociación BQ(HBZ) K= 12 M^{-1}. Este valor es similar al valor obtenido por el método de simulación voltamperométrica (K=10-15 M^{-1}). El valor de la constante de asociación de BQ(HFt) utilizado en el ajuste de los datos experimentales (I_{pIIIc} = f(log[HFt]) es de 4.5 x 10^2 M^{-1} (Figura II.8c).

La diferencia en los valores de las constantes de asociación de la benzoquinona con los ácidos carboxílicos, está directamente relacionado con las propiedades químicas de los ácidos. La asociación más cuantitativa es la de BQ con el ácido ftálico, la intensidad de esta asociación se puede correlacionar con la mayor acidez de la molécula (pKa's $_{HFt}$ = 9.8 y 12.3) mientras que la menos cuantitativa es para el HBz cuya constante de acidez es menor que la del HFt (pKa $_{HBz}$ = 11.1 en DMSO).**(90)** Además, los dos grupos carboxilo de HFt aumentan la probabilidad de interacción con la benzoquinona.

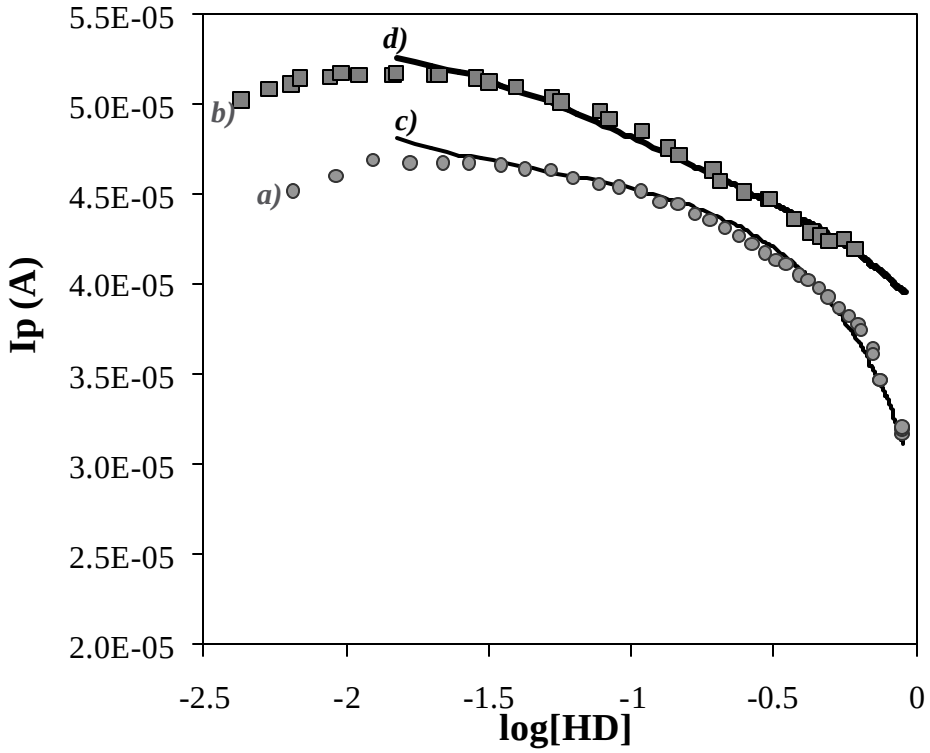


Figura III.8 Variación de corrientes de pico (I_{pIIIc}) como una función de log[HD] para : *a*) 1,4-benzoquinona + HFt y *b*) 1,4-benzoquinona + HBz, las líneas continuas *c*) y *d*)representan el ajuste de los datos experimentales, empleando la ecuación III.11. Los valores de las constantes de formación de los complejos utilizados para el ajuste fueron: d) $K_{BQ(HBz)} = 12\ M^{-1}$ y c) $K_{BQ(HFt)} = 4.5 \times 10^2\ M^{-1}$.

Los valores de las constantes de asociación de la benzoquinona con los ácidos carboxílicos obtenidos por este método, se consideran constantes condicionales, en donde las principales condiciones son el disolvente utilizado, el tipo y concentración del electrolito y la temperatura.

Los valores de las constantes de asociación encontrados para BQ(HBz) y BQ(HFt) son del mismo orden de las constantes reportadas en la literatura , para otro tipo de moléculas.**(1,2,65)** Considerando que se empleó un disolvente polar y receptor de puentes de hidrógeno, el valor de las constantes sugiere una gran afinidad entre la quinona y los ácidos. Una forma de determinar la posible estructura del complejo y su efecto en el valor de la constante de asociación, es a través de un estudio teórico, en el que se evalúan la geometría y la energía de los enlaces entre BQ y HBz.

III.5 DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO BQ(HBz)

Para comprobar la viabilidad termodinámica de la formación del complejo BQ(HBz), se realizaron cálculos de estructura electrónica. La geometría del complejo fue optimizada empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), con un potencial (Generalized Gradient Approximation exchange-correlation potential) (BLYP) y dos series de bases, la serie de bases doble-ξ polarizada (DZVP) y la serie triple-ξ polarizada (TZVP).[96,97,106] Se determinaron que existen dos confórmeros estables con geometría plana y que exhiben dos interacciones por puente de hidrógeno (figura III.9). Al no presentarse frecuencias no negativas en esta geometría, al nivel de teoría BLYP/DZVP, se confirma la existencia de un mínimo en la curva de potencial.

El confórmero **1** presenta dos enlaces por puente de hidrógeno, uno O-H$^{\cdots}$O$_Q$ y uno débil C$_Q$-H$^{\cdots}$ O, donde O$_Q$ es el oxígeno de la quinona y C$_Q$ es el carbono α de la quinona. En el confórmero **2,** el complejo BQ(HBz) es estabilizado también por dos puentes de hidrógeno, uno es similar al del confórmero **1** C$_Q$-H$^{\cdots}$ O y el otro es un enlace C$_B$-H$^{\cdots}$ O, donde C$_B$ es un carbono del anillo aromático del benzoico.

La geometría BLYP/DZVP fue utilizada como entrada para su optimización empleando la teoría de perturbaciones de segundo orden Møller- Plesset (MP2), con una serie de bases doble-ξ polarizadas (DZP+diff).[104] Ambos puentes de hidrógeno son necesarios para estabilizar la estructura plana. La energía de enlace al nivel MP2/DZP+diff, tomando en cuenta el error de superposición de bases, se estimó de –3.7 kcal /mol para el confórmero **2** y de -7.7 kcal /mol para el confórmero **1**. Esta energía de enlace es similar a la obtenida con la teoría BLYP/TZVP, la cual es de –7.9 kcal/mol. Todos los cálculos se realizaron empleando el programa NWChem.[107]

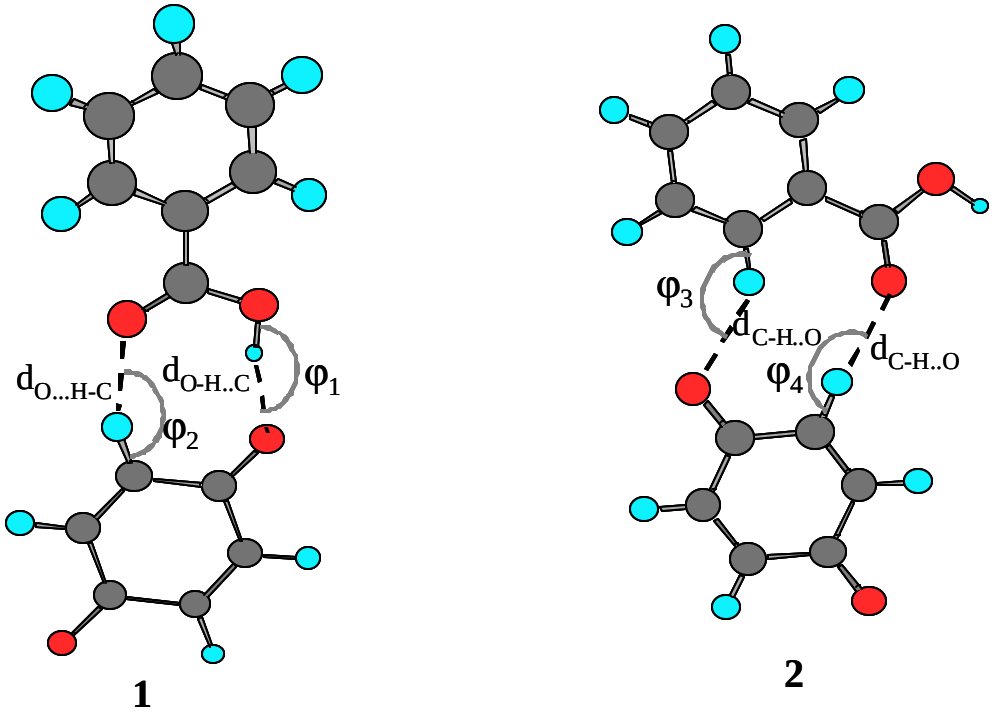


Figura III.9 Complejos BQ(HBz) obtenidos a un nivel de teoría MP2/DZP+diff, los que muestran una geometría plana. Los valores para el complejo **1** son $d_{O-H..O}$ = 1.79 Å, φ_1 = 171.5°, $d_{C-H..O}$=2.20 Å y φ_2=157.6° y para el complejo **2** $d_{C-H..O}$ = 2.23 Å, φ_3 = 178.7°, $d_{C-H..O}$=2.34 Å y φ_4=150.3°.

Comparando los parámetros geométricos para el enlace C_Q-H...O, tanto en el confórmero **1,** como en el **2,** se encontró que el enlace es más favorable en **1,** en donde las distancias entre átomos son más cortas. Este resultado confirma que el hidrógeno α de la quínona es más ácido que el hidrógeno del anillo de HBz.

En la literatura, se ha reportado que los puentes de hidrógeno del tipo C-H...O contribuyen entre 1.1 y 2.6 kcal/mol, a este mismo nivel de teoría.[96,97] Considerando estos valores de energía de enlace para el puente C-H...O en el complejo BQ(HBz), el puente de hidrógeno O-H...O contribuye con una energía de al menos –5.1 kcal/mol, el cual es un valor típico para este tipo de puentes de hidrógeno. Una descripción más amplia de la optimización geométrica y de cálculo de energía del complejo BQ(HBz) se encuentra en la bibliografía.[104]

La energía de enlace de ambos puentes de hidrógeno permite establecer la viabilidad termodinámica del complejo BQ(HBz), determinado a través del método electroquímico aquí descrito.

La constante termodinámica del complejo BQ(HBz), determinada por el método electroquímico es muy baja (12 M^{-1}) y corresponde a una energía libre de formación del complejo de –1.6 kcal/mol. Este valor es muy diferente al evaluado mediante métodos de estructura electrónica, pues en este caso los métodos teóricos no han considerado el efecto del disolvente. Sin embargo, los valores obtenidos dan una idea de la fuerza de los puentes de hidrógeno C-H..O y O-H..O, que forman el complejo.

En la presente discusión, la auto asociación del HBz ha sido descartada al considerar que, para el mismo nivel de teoría, la energía de disociación de HBz-HBz (15.9 kcal/mol) es ligeramente mayor que la energía de disociación DMSO-HBz (13.2 kcal/mol). Esto permite establecer que el HBz está principalmente solvatado por el gran exceso de DMSO. También, comparando las energías de disociación BQ(HBz) (7.9 kcal/mol) y DMSO-HBz (13.2 kcal/mol) y considerando la relación de concentraciones, en las condiciones límite del experimento en donde predomina la estequiometría 1:1, ([HBz]/[BQ]=1000 y [DMSO]/[HBz]≤14) es razonable considerar que la benzoquinona compite con el DMSO por los puentes de hidrógeno del ácido benzoico.

III.6. CONCLUSIONES

Los resultados voltamperométricos obtenidos para la 1,4-benzoquinona, en presencia de ácidos carboxílicos, permiten demostrar la utilidad de las corrientes de pico para caracterizar la asociación entre moléculas neutras, a través de puentes de hidrógeno. Empleando los valores de corriente normalizada, fue posible estimar los coeficientes de difusión de la quinona asociada con HBz ($D_{BQ(HBz)}$ = 3.92x10^{-6} cm^2s^{-1}), y con HFt ($D_{BQ(HFt)}$ = 3.5 x 10^{-6} cm^2/s). Para determinar la constante de asociación se consideró un modelo en el que la corriente total de pico es una contribución aditiva de la reducción de la quinona libre y de la quinona asociada. A partir del ajuste de los datos experimentales, se estableció, que la constante de asociación BQ(HBz) es 12 M^{-1} y el valor de la constante de asociación de BQ(HFt)es de 4.5 x 10^2 M^{-1}.

De acuerdo a los cálculos teóricos, en fase gaseosa, existen dos confórmeros del complejo BQ(HBz) cuya geometría más estable es plana. Ambos complejos exhiben dos interacciones por puente de hidrógeno. Siendo más estable el que presenta el enlace **O-H···O_Q** y una energía de enlace de –7.7 kcal /mol.

CONCLUSIONES GENERALES

El estudio termodinámico de las interacciones por puentes de hidrógeno que involucra se especies neutras o cargadas difíciles de asilar, como el anión radical y el dianión generado por la reducción de las quinonas, representa un reto experimental. En este trabajo se muestra la versatilidad de la voltamperometría cíclica en el estudio y caracterización de la asociación molecular por puentes de hidrógeno del tipo ión-neutro y neutro neutro.

Se ha propuesto una metodología que permite caracterizar la asociación por puentes de hidrógeno entre las especies reducidas de la quinona $Q^{\cdot -}$ y Q^{2-} con donadores de puentes de hidrógeno (DH). El modelo propuesto considera equilibrios de asociación sucesivos que dependen de la concentración del DH. Este método se basa en un análisis del potencial de media onda voltamperométrico y se puede aplicar en los casos en que la molécula receptora de interés presente un comportamiento monoelectrónicamente reversible. El modelo propuesto permite determinar tanto el valor de la estequiometría como el de las constantes de equilibrio de los procesos de asociación. Este método es de carácter general y puede ser extrapolado a otro tipo de sistemas.

Se determinaron los valores de las constantes de asociación de los complejos formados por los intermediarios de reducción $Q^{\cdot -}$ y Q^{2-} de una familia de quinonas con diferentes mono-alcoholes y dioles. Con los valores de las constantes de asociación se construyeron diagramas de distribución de especies y diagramas del número promedio de ligantes. Los diagramas de distribución de especies, permiten establecer la variación de la fracción molar, de las diferentes especies asociadas en función de la concentración de DH. Los diagramas del número promedio de ligantes, presentan de forma resumida la estequiometría y la termodinámica de procesos de asociación sucesivos, que ocurren en un amplio intervalo de relaciones de concentraciones receptor/donador. Este tipo de diagramas facilitan el análisis de los resultados, con el fin de determinar los efectos estructurales involucrados en la asociación por puentes de hidrógeno.

En general la especie Q^{2-} se asocia a un número mayor de moléculas de DH respecto a la especie $Q^{\cdot -}$. Las constantes de asociación entre $Q^{\cdot -}$ y Q^{2-} con los dioles son mayores a las obtenidas con los mono-alcoholes, lo que sugiere la posibilidad de que los dos grupos -OH del diol participan en el proceso de asociación.

El valor de las constantes de asociación por puentes de hidrógeno, entre las especies Q^{2-} con los diferentes alcoholes, está determinado por la basicidad, los efectos estéricos y por el número de hidrógenos alfa presentes en el núcleo de la quinona.

El comportamiento voltamperométrico de las quinonas que presentan grupos α-fenólicos, demuestran que los grupos –OH actúan como agentes donadores de puentes de hidrógeno. Esta condición provoca que las quinonas y sus productos de reducción puedan formar puentes de hidrógeno intramoleculares, favoreciéndose el proceso de reducción.

El estudio electroquímico a diferente temperatura, permite evaluar los cambios de entropía involucrados en el proceso de reducción de las quinonas. El cambio de entropía es mayor para el segundo proceso de reducción (Q^{-}/Q^{2-}). El estudio voltamperométrico a diferentes concentraciones de MeOH y a diferentes temperaturas, muestra que el valor de la entropía de la reacción de reducción se vuelve más negativa al incrementarse la concentración de MeOH. Este comportamiento está relacionado con el proceso de asociación por puentes de hidrógeno, en donde la disminución en la entropía, representa un mayor orden de las moléculas en la interfase electrodo-solución. El orden de las moléculas de DH y del disolvente, se incrementa cuando la quinona se reduce y cuando se forman los complejos asociados.

La evaluación de las constantes de asociación a 25°C y 50°C permiten proponer que las asociaciones por puentes de hidrógeno se ven favorecidas a bajas temperaturas; siendo necesario ampliar el estudio.

Las propiedades del disolvente determinan el grado de solvatación tanto del DH, de los iones del electrólito y de los intermediarios de reducción de las quinonas. En este caso, el diclorometano es un disolvente con baja capacidad de solvatación que permite que las especies $Q^{\bullet-}$ y Q^{2-} puedan interactuar tanto con los alcoholes como con los cationes del electrolito. En el caso del dimetilsulfóxido, el cual tiene la capacidad de solvatar tanto especies con densidad de carga negativa como positiva, el valor de las constantes de asociación son menores que en acetonitrilo y diclorometano.

Se ha propuesto un modelo basado en corrientes de pico voltamperométrico que permite caracterizar el proceso de asociación entre especies neutras. El modelo se aplicó para el sistema de 1,4-benzoquinona en presencia ácidos carboxílicos en donde a partir de la variación de las corrientes de pico se determinó que los complejos que se forman presentan una estequiometría 1:1. Los valores de las constantes de asociación de los complejos asociados son: para

benzoquinona-ácido benzoico $K_{BQ(HBZ)}$ =12 M^{-1} y para benzoquinona-ácido ftálico $K_{BQ(HFt)}$= 4.5 x 10^2 M^{-1}. La diferencia en los valores de las constantes de asociación está relacionada con los valores de la constante de acidez (pKa) del ácido carboxílico.

A partir de cálculos teóricos se determinó que el complejo BQ(HBz), se encuentra favorecido por dos interacciones tipo puente de hidrógeno cuya energía de enlace es de –7.7 kcal /mol.

De lo reportado en la literatura, se sabe que las propiedades químicas de las quinonas, que se han correlacionado con su actividad biológica se encuentran el potencial redox y el coeficiente de reparto octanol/agua.**(80)** Estas propiedades están relacionadas con la capacidad de oxidarse o reducirse de la molécula, con la estabilidad del anión radical generado y con la capacidad de penetrar la membrana celular. Estas propiedades químicas no siempre correlacionan con la función biológica de las quinonas. Como una perspectiva de este trabajo, se propone incluir la **capacidad de** formación de puentes de hidrógeno, dentro de las propiedades que permitan predecir la actividad biológica de fármacos que contienen grupos funcionales quinona

De esta manera, se propone estudiar la formación de puentes de hidrógeno, utilizando los modelos desarrollados, considerando a los lípidos, fosfolípidos, aminoácidos y carbohidratos como agentes donadores de puentes de hidrógeno. También se propone incluir moléculas receptoras de puente de hidrógeno, con interés biológico, diferentes a las quinonas. Por otra parte, se debe profundizar en el estudio del efecto del disolvente y efecto de la temperatura sobre la formación de puentes inter e intramoleculares en las hidroxi-quinonas.

Así también, se propone aplicar la metodología electroquímica desarrollada en este trabajo, para la caracterización de interacciones por puente de hidrógeno del tipo neutro-neutro, a moléculas con interés biológico, a las que en caso de no ser electroactivas se les puede generar un grupo redox mediante síntesis orgánica.

.

REFERENCIAS

[1] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press: USA, **1997**.

[2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag: Berlin, **1991**.

[3] M. L. Huggins, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 163.

[4] M. Zafran, *J. Mol. Struct.* **1996**, 381, 39.

[5] E. J. Ariëns(Ed), *Drug Design*; Academic Press: New York and London, **1979** Vol. 8, chap. 5.

[6] C. B. Akeröy, K. R. Seddon *Chem. Soc. Rev*. **1993**, 397.

[7] A. D. Hamilton, *J. Chem. Educ*. **1990**, 67, 821.

[8] J. Jr. Rebek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 245.

[9] A.Niemz, V. Rotello, *Acc. Chem. Res*. **1999**, 32, 44.

[10] S. Chisla, V. Massey, *Eur.J. Biochem.* **1989,** 181, 1.

[11] C. Anthony, *J. Bio-Chem.* **1996**, 320, 697.

[12] M.H. Abraham, P. P. Duce, D. V. Prior, D. G. Barratt, J.J. Morris, P. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1989**, 1355.

[13] H. Chang, T. Chou, N. Savaraj, L. F. Liu, C.Yu, C. C. Cheng, *J. Med. Chem.* **1999**, 42, 405.

[14] Y. Ge, D. K. Smith, *Anal. Chem*. **2000**, 72, 1860.

[15] M. M. Conn, J. Jr. Rebek, *Chem. Rev*. **1997**, 97, 1647.

[16] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2382.

[17] F. Deng, J.Kubin, A. C. Testa, *J. Photochem. Photobiol*. **1998**, 112A, 1.

[18] D.G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc*., **1990**, 118, 7414.

[19] Y. Tang, Y. Wu, Z. Wang, *J. Electrochem*. *Soc.* **2001**, 148, E133-E138.

[20] N. Gupta, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, 119, 6384.

[21] V. Bataneen, J.M. Eloranta, M. Vuolle, *J. Chem. Soc. perkin Trans*. **1998**, 2, 2483.

[22] M. Yamanuki, T. Hocino, M. Oyama, S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem*. **1998**, 458, 191.

[23] B. Uno, A. Kawabata, K. Kano, *Chem. Lett*. **1992**, 1017.

[24] N. Okomura, B.Uno, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1999**, 72, 1213.

[25] M. D. Greaves, A. Niemz, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, 121, 266.

[26] B. Uno, N.Okomura, M. Goto, K. Kano, *J. Org. Chem*. **2000**, 65, 1448.

[27] Y. Ge, L. Miller, T. Ouimet, D. K. Smith, *J. Org. Chem*. **2000**, 65, 8831.

[28] M. E. Peover, J. D. Davies, *J. Electroanal. Chem*. **1963**, 6, 46.

[29] J. S. Jaworski, E. Lesniewska, M. K. Kalinowski, *J. Electroanal. Chem*., **1979**, 105, 329.

[30] M. Gómez, F. J. González, I. González, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 635.

[31] M. Gómez, F. J. González, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, E527.

[32] D. Sc. J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*; Ellis Harwood: Chichester, **1976**; Chapter 1.

[33] G. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*; Ellis Harwood: Chichester, **1976**;

[34] N. Macías-Ruvalcaba, I. González , M. Aguilar-Martínez., *J. Electrochem. Soc.,* **2004,** 151(3) E110-E118.

[35] J. Q. Chambers, In *The Chemistry of Quinonoid Compounds*; (Eds: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley: New York, **1988**; Vol. II, Chapter 12, pp 719-757; **1974**, Vol I, Chapter 14, pp737-791.

[36] M. Gómez, I. González, F.J. González, R. Vargas, J. Garza**,** *Electrochem. Comm.*, **2003**, 5, 12.

[37] J. P. Mu, *Annu. Rev. Biochem*., **1994**, 63, 299.

[38] M. L Paddock, G. Feher, M. Y. Okamura, *Biochemistry*, **1997**, 36, 14238.

[39] U. Brandt, *Biochim. Biophys. Acta.*, **1997**, 79,1318.

[40] W. D. Wilson, R. L. Jones, *Advances in Pharmacology and chemotherapy,* Vol 18, p. 177, Academic Press, New York, **1981.**

[41] H. W. More, J. O. Karlsson, *Recent Advances in Phytochemistry,* Vol 20, p. 263, Plenum, New York, **1986**.

[42] T. J. Monks, P. Hanzlik, G. M. Cohen, D. Ross, D. G. Graham, *Toxicol. Appl. Pharmacol.,* **1992,**112, 2.

[43] J. Kim, T.D. Chung, H. Kim, *J. Electroanal. Chem*. **2001**, 499, 78.

[44] M. W. Lehmann, D. H. Evans, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 8877-8884.

[45] A. Baeza, J. L. Ortiz, N. Macías-Ruvalcaba, M. Aguilar-Martínez, F.J. González, I. González, *Recent Research Developments in Electrochemistry*", (Ed: S.G. Pandalai), Transworld Research Network, Trivandrum, India, **1998**, 1, 85.

[46] M. Aguilar-Martínez, J. A. Bautista-Martínez, N. Macías-Ruvalcaba, I. González, E. Tovar, T. Marín del Alizal, O. Collera, G. Cuevas, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 8349.

[47] J. H. Wildford, M. D. Archer, *J. Electroanal. Chem*., **1979**, 190, 271.

[48] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Química Orgánica*, Addison Wesley Longman de México S.A de C. V., 5ª Edición, **1998**.

[49] A. L. Lehninger, *Bioquímica Las bases moleculares de la estructura y función celular*, Ediciones Omega, España, **1981**.

[50] G.W. Gokel (editor) J., *Advances in Supramolecular Chemistry*, vol. 1, JAI Press Inc. London, **1990**.

[51] P.D. Beer, *Acc. Chem. Res*., **1998**, 31, 71.

[52] A. Harada, *Acc. Chem. Res*., **2001**, 34, 456.

[53] (a) D. D. DeFord, D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc*. **1951**, 73, 5321. (b) R. E. Frank, D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc*. **1953**, 75, 1736.

[54] I. Piljac, B. Grabariæ, I. Filipoviæ, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 42, 433

[55]. I.N. Levine, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, México, Tercera Edición, **1991.**

[56] R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, **1975**, Vol. 1-4.

[57] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. Publishers: New York, **1980**.

[58] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J.; Meehan, S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*; MacMillan, London, **1969**.

[59] A. Rojas-Hernández, I. González, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez, *J. Chem. Educ*., **1995**, 72, 1099.

[60] R. Moya-Hernández, J.C. Rueda-Jackson, M.T. Ramírez, G.A. Vázquez, J. Havel, A. Rojas-Hernández, *J. Chem. Educ*., **2002**, 79, 389.

[61] M. W. Lehmann, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem. Soc*. **2001**, 500, 12

[62] J. Cheng, K. L. Handoo, J. Xue, V. D. Parker; *J. Org. Chem.*, **58**, 5050 (1993)

[63] P. O'Malley, *J. Phys. Chem. A*. **1997**, 101, 6335 and 101, 9813.

[64] J-M. Savéant, J. Phys. Chem B, **105**, 8995, (2001).

[65] O.E. Kasende , K.K.Ngala, S. Kayembe, *J. Mol. Struc*. **1995**, 354, 147.

[66] T. Heinis, S. Chowdhury, S.L. Scott, P. Kerbale, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 400.

[67] J.H. Wildford, M.D. Archer, *J. Electroanal. Chem*. **1985**, 190, 277.

[68] J.S. Jaworski, *Electrochim. Acta*, **1986**, 31, 85.

[69] A.J.A. Aquino, D. Tunega, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, H. Lischka, *J. Phys. Chem. A*.. **2002**, 106, 1862.

[70] F. J. Martínez-Martínez, I. I. Padilla-Martínez, M. A. Brito, E. D. Geniz, R. C. Rojas, J. B. R. Saavedra, H. Höpfl, M. Tlahuextl, R. Contreras, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 401.

[71] I. I. Padilla-Martínez, F. J. Martínez-Martínez, E. V. García-Báez, J. M. Torres-Valencia, S. Rojas-Lima, H. Höpfl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 1817.

[72] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res*., **1988**, 21, 456.

[73]. P. Kebarle, S. Chowdhury, *Chem. Rev*., **1987**, 87, 513.

[74]. M. Bauscher, W. Mäntele, *J Phys. Chem*., **1992**, 96, 11101.

[75] J.J. Inbaraj, R. Gandhidasan, R. Murugesan, *Free Radical Biol. Med*. **1999**, *26*, 1072-1078.

[76] N.U. Frigaard, S. Tokita, K. Matsuura, *Biochem. Biophys. Acta* **1999**, *1413*, 108-116.

[77] M. O. F. Goulart, C.L. Zani, J. Tonholo, L.R. Freitas, F. C. de Abreu, A.B. Oliveira, D. S. Raslan, S. Starling, E. Chiari, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1997**, *7*, 2043.

[78] P. W. Crawford, E.Carlos, J.C. Ellegood, C.C. Cheng, Q. Dong, D.F. Liu, Y.L. Luo, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2399-2403.

[79] C.D. Ritchie, R.E Ushold, *J. Am. Chem. Soc*., **1968**, 90, 2821

[80] (a) A. Ashnagar, J. M. Bruce P. L. Dutton, R. C. Prince, *Biochim. Biophys. Acta*, **1984**, 801, 351. (b) C.J.H. Schutte, S.O. Paul, R Smit, *J. Mol. Struct*., **1993**, 297, 235.

[81] K. Sasaki, T. Kashimura, M. Ohura, Y. Ohsaki, N Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 2437.

[82] (a) M. Svaan, V.D. Parker, *Acta Chem.Scand*. **1981,** B35, 559. (b) M. Svaan, V.D. Parker, *Acta Chem.Scand*. **1982,** B36, 351. (c) M. Svaan, V.D. Parker, *Acta Chem.Scand*. **1982,** B36, 357. (d) M. Svaan, V.D. Parker, *Acta Chem.Scand*. **1982,** B36, 365. (e) M. Svaan, V.D. Parker, *Acta Chem.Scand*. **1984**, B38, 751. (f) M. Svaan, V.D. Parker, *Acta Chem.Scand*. **1984,** B38, 759. (g) M. Svaan, V.D. Parker, *Acta Chem.Scand*. **1984,** B38, 767.

[83] J.S. Jaworski, *Monatss.Chem*. **1986**, 117, 151.

[84] H. Strehlow, en The *Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, (Edted by J.J Lagowski), **1966,** Vol. 1, Cap. 4, Academic Press, New York.

[85] K. Komaguchi, Y. Hatsusegawa, A. Kitani, K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc: Jpn.*, **1991,** 64, 2686.

[86] M. E. Peover, J.D. Davies, *J. Electroanal.Chem.* **1963**, 6, 46.

[87] V. Gutman, *The Donor Aceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum, New York **1978**, Cap. 1 y 8..

[88] J.S. Jaworski, E. Lesnievska, M. Kalinowski, *J. Electroanal. Chem*. **1985**, 190, 271.

[89] J. H. Wildford, M. D. Archer, *J. Electroanal. Chem*., **1979**, 190, 271.

[90] IUPAC Analytical Chemistry División, *Acid-Base Dissociaction Constants in Dipolar Aprotic Solvents.* Chemical Data Series No. 35, compilado por Kosuke Izutsu, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1990**.

[91] R.C. Reid, J.M. Prausnitz,B.E. Poling, *The properties of Gases and liquids*, Fourth edition, McGraw-Hill International Editions, **1986**, cap. 11.

[92] J.S. Jaworski, M. Kalinowski, *J. Electroanal. Chem*. **1977**, 76, 301.

[93] T. Nagaoka, S. Okazaki, T. Fujinaga, *J. Electroanal. Chem*., **1982**, 133, 89.

[94] J. P. Klinman, D. Mu, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, 63, 299.

[95] J. A. Duine, J. A. Jongejan, *Annu. Rev. Biochem*. **1989**, 58, 403.

[96] R. Vargas, J. Garza, D. A. Dixon, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, 122, 4750.

[97] R. Vargas, J. Garza, R. A. Friesner, H. Stern, B. P. Hay, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem*. **2001**, 105, 4963.

[98] L. A. Godinez, J. Lin, M. Muñoz, A. W. Coleman, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 645.

[99]. M. T. Carter. M. Rodriguez, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8901.

[100] C. Amatore, J.M. Saveant, *J. Electroanal Chem.*, **1977**, 85, 22.

[101] C. Amatore, M. Gareil, J.M. Saveant, J. Electroanal Chem. **1983**, 147, 1.

[102] C. P. Andrieux, J.M. Saveant, in: C. F. Bernasconi (Ed.), *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Techniques of Chemistry*; Vol. IV/4E, Part 2, Ed. Wiley, New York; **1986**.

[103] F. J. González, Electroanalysis, **1998**, 96, 38

[104] J. Garza, R. Vargas, M. Gómez, I. González, F. J. González, *J. Phys. Chem A*, **2003** 107, 50, 11161

[105] B. R. Eggins, J. Q. *Chambers, J. Electrochem Soc.,* **1970,** 117, 186.

[106]. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.

[107] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys*. **1990**, 19, 553.

[108] (a) E. M. Hodnett, C. Wongwiechintana, W. J. Dun III, P. Marrs, *J. Med. Chem.* **1983**, 26, 570; (b) N-U. Frigaard, S. Tokita, K. Matsuura, *Biochim. Biophys. Acta.* **1999**, 1413, 108.

[109] I. Cukrowski, R. D. Handcock, R. C. Luckay, *Anal. Chim. Acta.* **1996**, 319, 39.

[110] J. Rohovec, M. Kyvala, P. Vojtisek, P. Hermann, I. Lukes, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2000**, 195.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS:

Las quinonas y los alcoholes utilizados fueron reactivos Aldrich. (1,4-benzoquinona (**BQ**), tetracloro-1,4-benzoquinona (**TCQ**), tetrametil-1,4-benzoquinona (**DQ**), 2-fenil-1,4-benzoquinona (**PBQ**), 1,4-naftoquinona (**NQ**), 9,10-antraquinona (**AQ**) y 5,12-naftacenoquinona (**NcQ**); metanol (**MeOH**), etanol (**EtOH**), 1-propanol (**PrOH**), butanol (**BuOH**), etilenglicol (**Et(OH)$_2$**), 1,3-propanodiol (**Pr(OH)$_2$**) y 1,4-butanodiol (**Bu(OH)$_2$**)). El electrolito soporte fue hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (*n*-Bu_4NPF_6) (Aldrich). Se utilizó ferroceno (Aldrich) como estándar interno. Los disolventes utilizados fueron dimetilsulfóxido (DMSO), acetronitrilo(ACN) y diclorometano (DCM), todos de grado espectrofotométrico y de la marca Merck.

El ácido ftálico al 99.5%, ácido benzóico al 99%, y ácido ácético glacial fueron reactivos Aldrich,

La BQ, NQ y AQ fueron purificadas, empleando sublimación a presión reducida.

INSTRUMENTACIÓN Y ELECTRODOS

Se utilizó una celda convencional de tres electrodos, la cual posee una chaqueta que permite el control de la temperatura a través de la recirculación de agua.. El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo (ϕ = 3 mm), el electrodo auxiliar fue una malla de platino y el electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado (SCE). El electrodo de referencia se mantuvo separado de la solución de trabajo, por una membrana Vycor (Figura 1.).

Los voltamperogramas se obtuvieron con un potenciostato IMT-102 (Radiometer), aplicando compensación de caída óhmica.

El gas inerte fue saturado con el disolvente previamente a ser burbujeado en la solución de trabajo; con el fin de evitar la modificación de la concentración por evaporación del disolvente.

Se utilizó un baño termostatado, que permite el control de la temperatura en la celda electroquímica en un intervalo de 5 a 90°C.

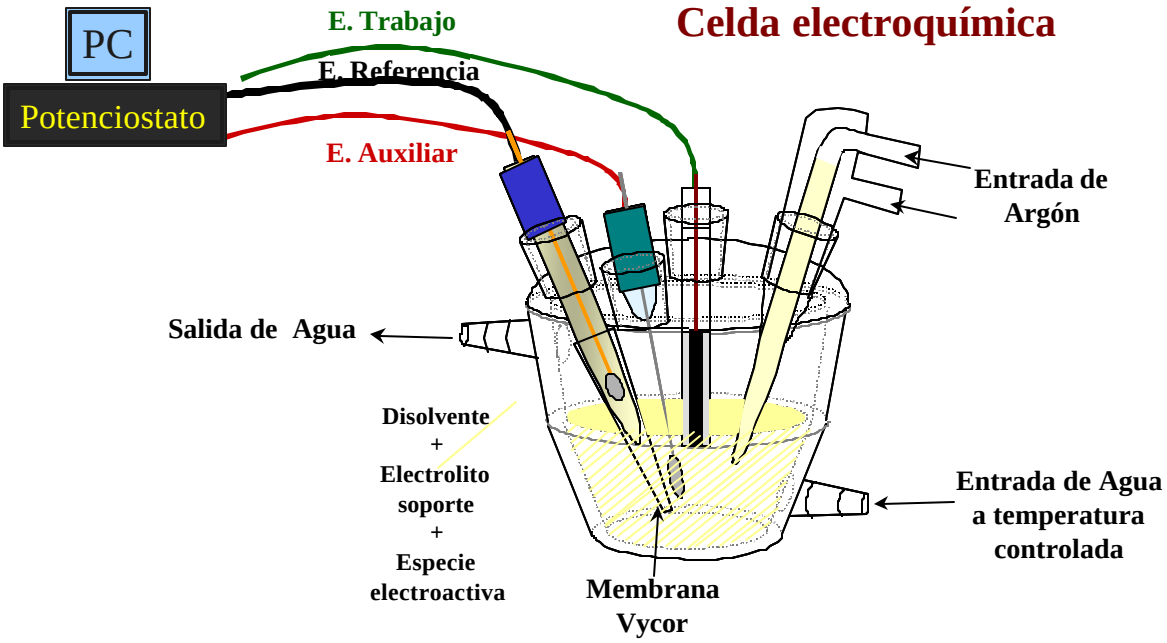


Figura 1. Esquema de la celda para tres electrodos, utilizada en la parte experimental.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El electrodo de trabajo fue pulido empleando una pulidora eléctrica, con un disco de paño y con polvo de alumina de 1 μm. Posteriormente se enjuagó con agua y se sometió a ultrasonido por 3 minutos en metanol, posteriormente se volvió a enjuagar con metanol y acetona y finalmente se secó para ser utilizado.

Todas las soluciones fueron burbujeadas con argón y se mantuvo la atmósfera inerte durante todo el experimento. La temperatura de trabajo fue de 25°C, en todos los casos en donde no se indique lo contrario. La solución inicial de la quinona fue de concentración 2 mM. El donador de puentes de hidrógeno (DH) se adicionó empleando microgerinjas. Con el fin de evitar la dilución, la solución adicionada contenía el DH, electrolito soporte y quinona. Después de cada adición, se burbujeo argón en la solución con el fin de homogenizarla, posteriormente se trazaron los voltamperogramas necesarios. Se realizó compensación de caída óhmica al 95%, utilizando el sistema propio del potenciostato.

La solución de ácido carboxílico, adicionada en los experimentos del capítulo III, contenía 1,4-benzoquinona, con el fin de evitar una variación en la concentración de la especie electroquímica en el sistema experimental.

Las técnicas electroquímicas empleadas, incluyen voltamperometría cíclica, cronoamperometría simple y de doble pulso y electrodo de disco rotatorio.

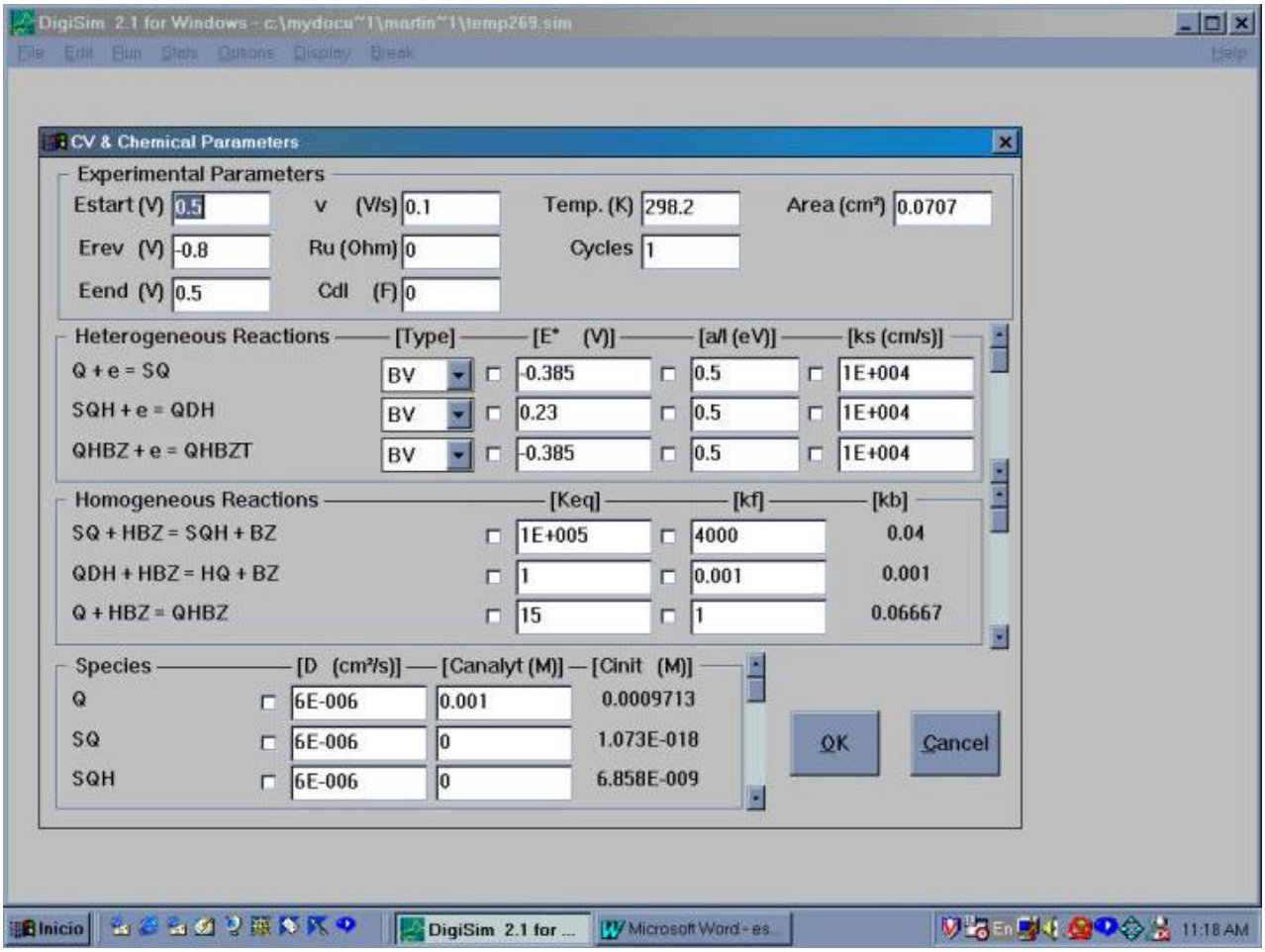
Los voltamperogramas y los potenciales de media onda son reportados con respecto al electrodo de calomel saturado. En los caso en los que fue necesario considerar el potencial de unión líquida y la variación de temperatura, los potenciales se corrigieron respecto a la variación del potencial electroquímico del par ferricinio/ ferroceno (Fc^+/Fc). Este par redox fue propuesto por Strehlow[68,83] y considera que el potencial redox de este par es independiente del disolvente. Al corregir los potenciales de media onda respecto a la variación que presenta el potencial de Fc^+/Fc, se están considerando las variaciones en el potencial de unión líquida y las variaciones por efecto de la caída óhmica.

El tratamiento matemático de los datos experiemetales, para la obtención de los valores de las constantes de asociación, se realizó con el programa Excel© y el programa Microcal™ Origin™ v. 4.10 (Ver Anexo B).

CÁLCULOS TEÓRICOS

Simulación Voltamperométrica.

Para la simulación teórica del comportamiento voltamperométrico de benzoquinona, a diferentes concentraciones de metanol y de HBz, se utilizó el programa computacional ***DigiSim 3.03á*** distribuido por Bioanalytical Systems Inc. A continuación se presenta ,una de las ventanas características del programa ***DigiSim***, en donde se registra la información experimental y termodinámica de los equilibrios químicos y electroquímicos.



Cálculos de Química Teórica

El programa utilizado para realizar el cálculo de la energía del LUMO de cada quinona, fue Hyperchem 6.0 (Hypercube™). El valor se obtiene a partir de la optimización de la geometría de la molécula, por dinámica molecular, empleando el método semiempírico MP3, en el modo RHF.

Para establecer la posible conformación estructural que presentan los complejos asociados se recurre a los cálculos teóricos en el vacío, utilizando el program Hyperchem v.6.0 de Hypercube con el método semiempíricos MP3. Utilizando dinámica molecular se logra la optimización de la geometría molecular y a través de la minimización de la energía se obtiene una de las conformaciones más probables.

Para comprobar la viabilidad termodinámica de la formación del complejo Q(HBz) se realizaron cálculos de estructura electrónica. La geometría del complejo fue optimizada empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), con correlación tipo "Generalized Gradient Approximation exchange-correlation potential" (BLYP) y dos series de bases, la serie de bases doble-ξ polarizada (DZVP) y la serie triple-ξ polarizada (TZVP).[(104)] Todos los cálculos se realizaron empleando el programa NWChem.[(107)]

ANEXO A

COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LAS QUINONAS EN PRESENCIA DE ALCOHOLES

En este anexo se presenta el comportamiento voltamperometrico de una familia de quinonas en DMSO, en presencia de diferentes alcoholes. El electrodo de referencia es el electrodo de calomel saturado (SCE) y el electrodo de trabajo es carbón vítreo ϕ=3mm. Los voltamperogramas se obtuvieron a una velocidad de barrido de potencial de 0.1 Vs^{-1}. En todos los casos los voltamperogramas son reportados con respecto al electrodo de calomel saturado.

En general, en ausencia del donador de puentes de hidrógeno DH, la reducción de las quinonas (Q) presenta dos señales voltamperométricas (I y II), que corresponden a dos procesos de reducción monoelectrónicos reversibles o cuasi-reversibles y que dan origen a las especies monoaniónica Q^{-} y dianiónica Q^{2-} respectivamente. Conforme se adicionan cantidades crecientes del DH, las señales voltamperométricas I y II se desplazan hacia potenciales menos negativos, siendo más importante el desplazamiento de la señal II. Este desplazamiento está relacionado con la estabilización de la especie reducida, ante la presencia del alcohol.

.

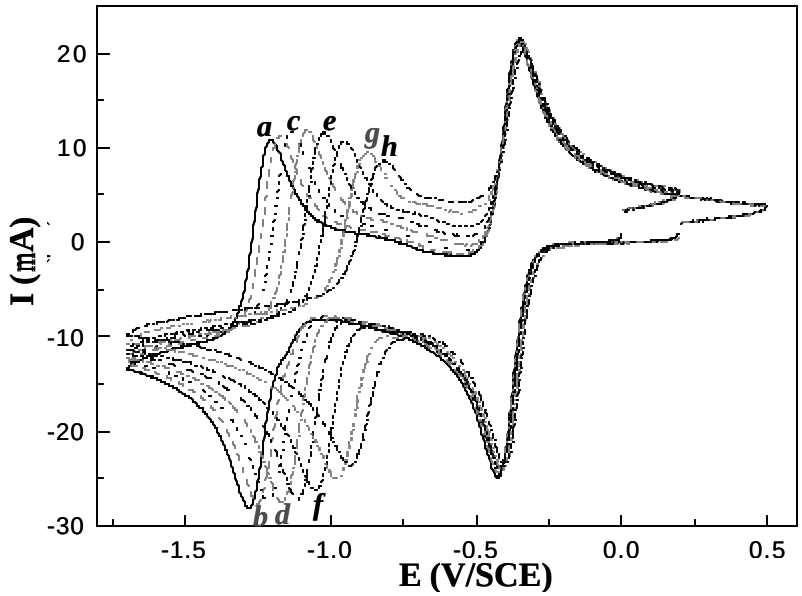


Figura A.1. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución de 1, 4-benzoquinona 2 mM en DMSO + Bu_4NPF_6 0.2 M, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de etanol, a) 0.0, b) 6, c) 27, d) 163, e) 334, f) 646 y g) 985 mM.

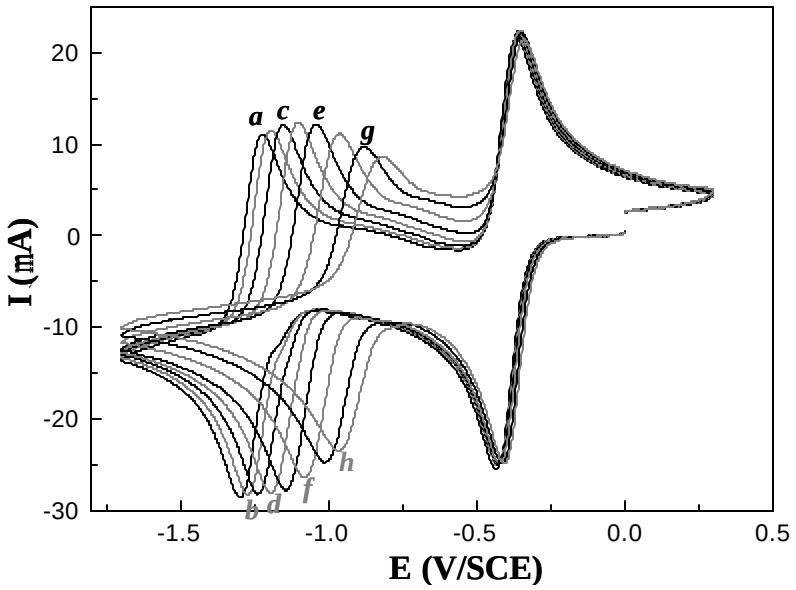


Figura A.2. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM 1, 4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de propanol, a) 0.0, b) 5, c) 24, d)72, e)168, f)355, g)637 y h) 983 mM.

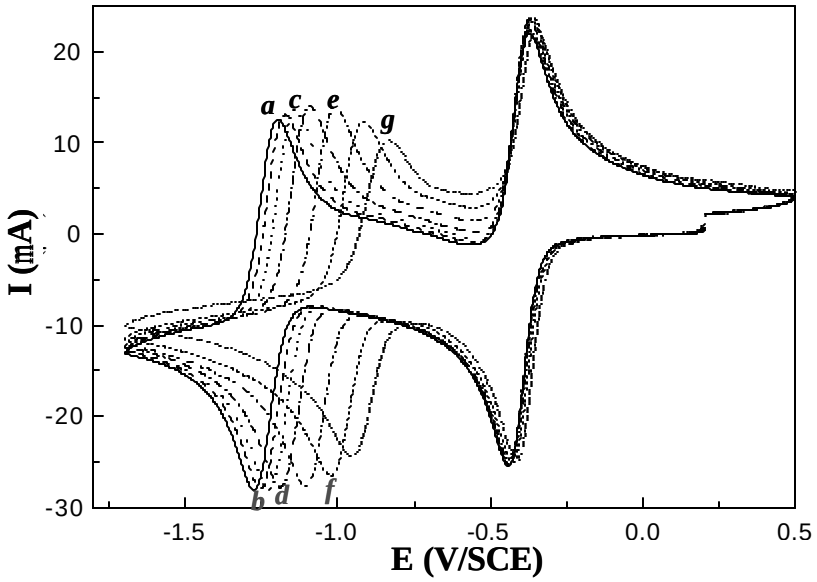


Figura A.3. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM 1, 4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de butanol, a) 0.0, b) 6, c)22, d)60, e)208, f)499 y g)993 mM.

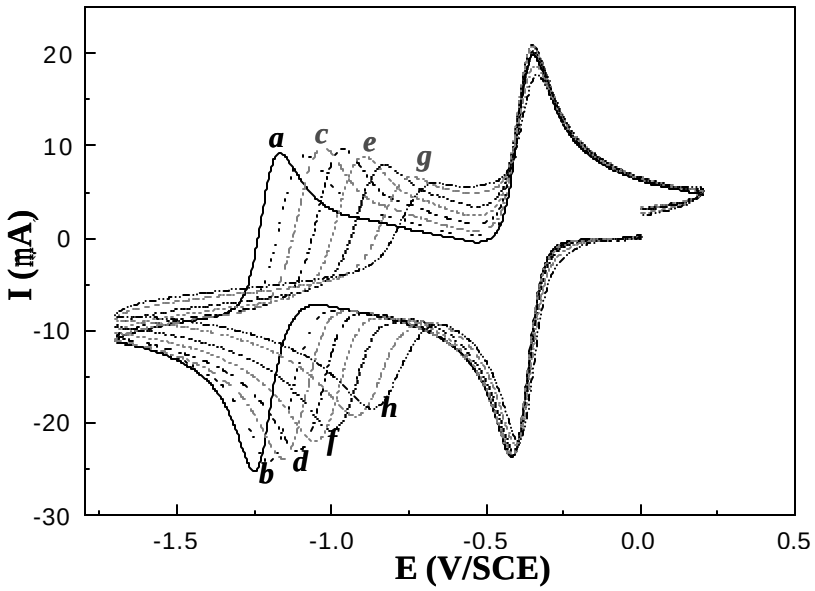


Figura A.4. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución de 2 mM 1, 4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de 1,3-propanodiol, a) 0.0, b)2.7, c)8.8, d)25, e)65, f)133, g)309 y h)531 mM.

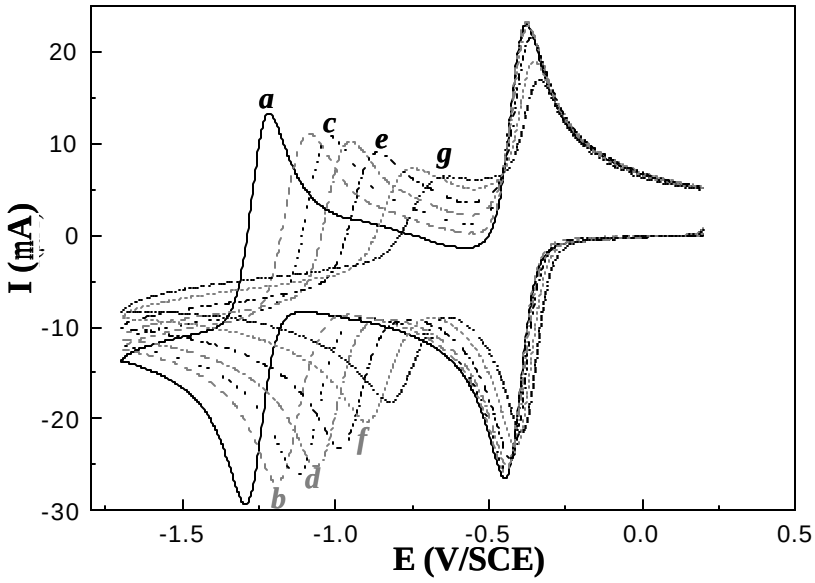


Figura A.5. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM 1, 4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de 1,4-butanodiol, a) 0.0, b)4, c)27, d)63, e)160, f)402, y g)760 mM.

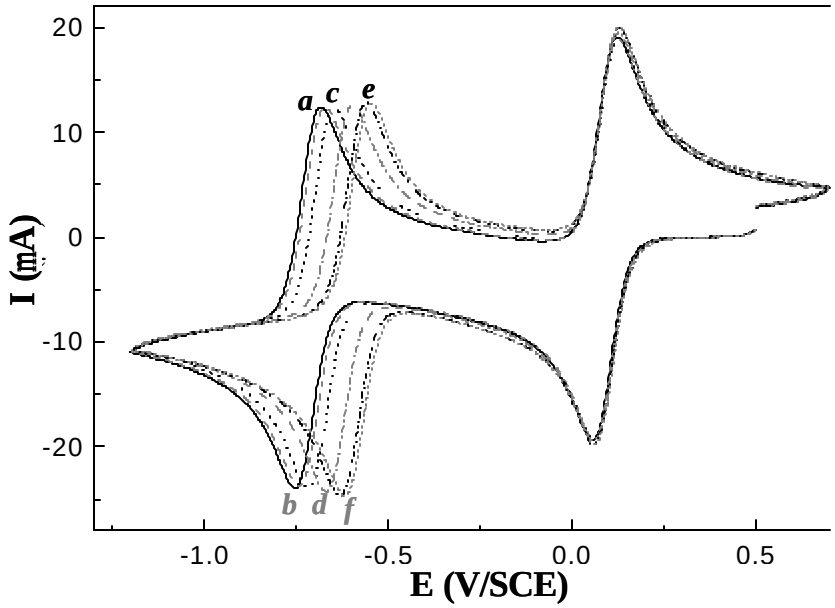


Figura A.6. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM tetracloro-1, 4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de metanol, a) 0.0, b)16, c)124, d)453, e)905 y f)1050 mM.

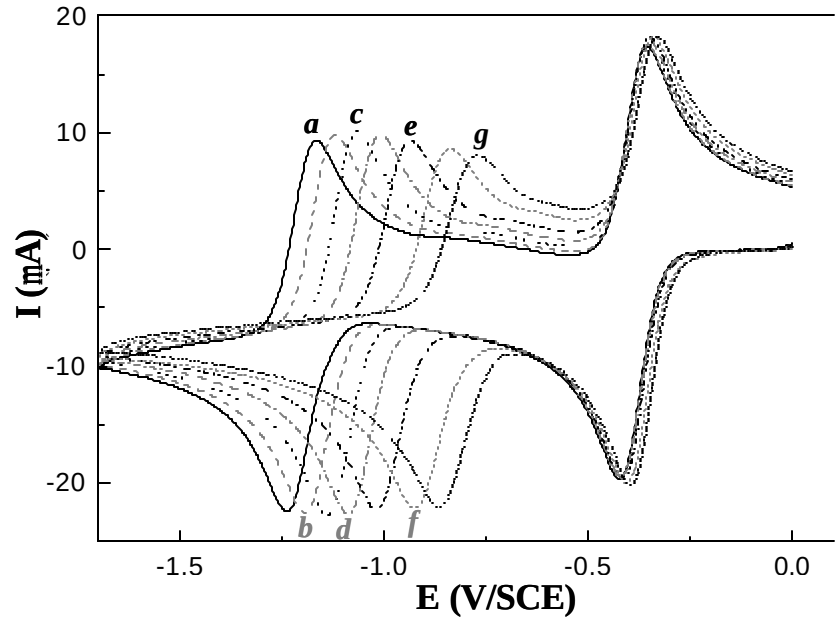


Figura A.7. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM fenil-1,4-benzoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de metanol, a) 0.0, b)12, c)43, d)107, e)264, f)655 y g)1070 mM.

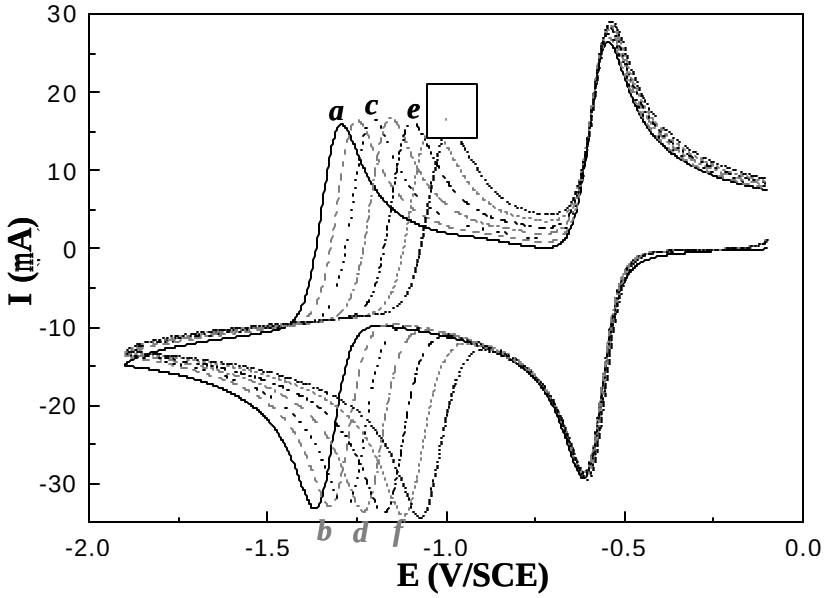


Figura A.8. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM 1,4-naftoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de metanol, a) 0.0, b)15, c)47, d)115, e)253, f)481 y g)762 mM.

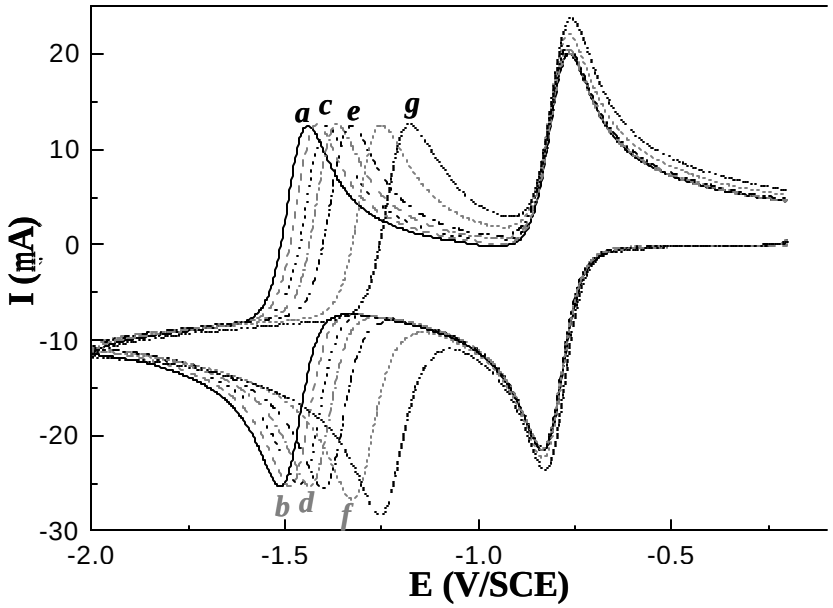


Figura A.9. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM 9,10-antraquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de metanol, a) 0.0, b)12, c)37, d)76, e)165, f)528 y g)1090 mM.

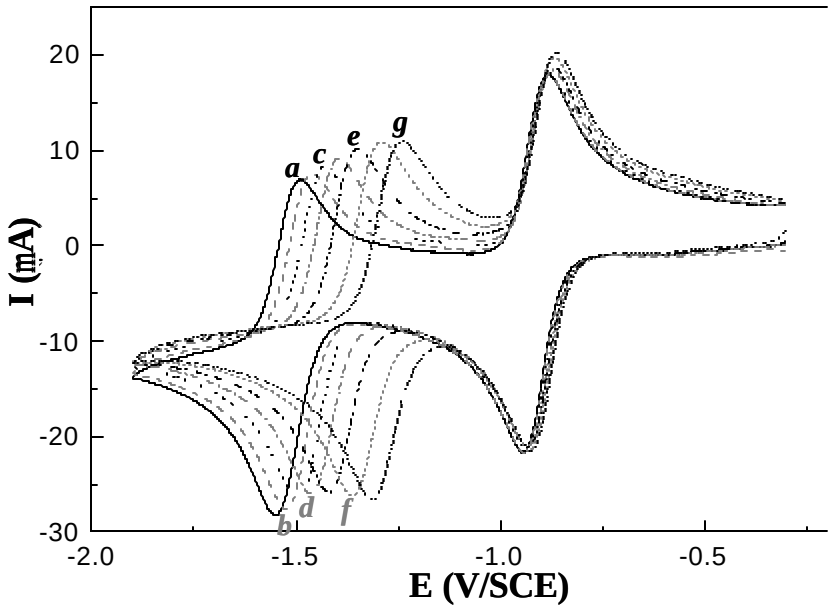


Figura A.10. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para una solución 2 mM 5,12-naftacenoquinona, 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo (ϕ=3mm) a 0.1 Vs^{-1} a 25ºC. A diferentes concentraciones de metanol, a) 0.0, b)17, c)53, d)113, e)260, f)581 y g)995 mM.

ANEXO B

MÉTODO DE AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

La estimación de los valores de las constantes de equilibrio (K_i y β_i) y estequiometrías (*n* o *m*) de los equilibrios de asociación por puentes de hidrógeno, entre los intermediarios de reducción de las quinonas con alcoholes, se determinaron en base a las variaciones de potencial de media onda de los procesos de reducción. Los valores de $\beta_i^{(1)}$ para los equilibrios de asociación que presenta el anión radical, se determinan a partir de la variación de $E_{1/2}^{(1)}$ de la primera señal voltamperométrica. A partir de la variación del potencial de la segunda onda $E_{1/2}^{(2)}$ se pueden estimar los valores de las constantes $\beta_i^{(2)}$ asignadas a los equilibrios de asociación que presenta la especie dianiónica.

Los valores de $E_{1/2}^{(1)}$ utilizados se obtuvieron en condiciones experimentales en las que existe un exceso del ligando DH comparado con la concentración de Q, de tal forma que durante la reacción electroquímica la concentración de DH en la interfase del electrodo sea similar a la concentración en el seno de la solución. En nuestro caso, se consideraron los valores de $E_{1/2}^{(1)}$ obtenidos para una relación de [DH]/[Q]>10 es decir [DH] > 20 mM. El número de datos utilizados para el ajuste siempre fue mayor a 30.

De acuerdo al modelo desarrollado para la determinación de las constantes de equilibrio, representado por las ecuaciones I.24 y I.26, los datos se presentan en la forma:

[DH] (M)	ln([DH])	$E_{1/2}^{(1)}$ (V)
0	-9.000	-0.5015
0.0015	-6.439	-0.501
0.0041	-5.523	-0.500
0.0072	-4.937	-0.499
.	.	.
.	.	.
.	.	.

Con el fin de desacoplar el valor de cada una de las constantes de asociación sucesivas, las ecuaciones I.24 y I.26, se expresan en función de las constantes de equilibrio. Esta representación, evita que las constantes K adquieran el valor de cero(0).

$$E_{1/2}^{(1)} = E^{\circ}{}^{(1)}_{Q/Q^-} + \frac{RT}{nF}\ln\left(1 + b_1^{(1)}[DH] + b_2^{(1)}[DH]^2 + ... + b_n^{(1)}[DH]^n\right) \quad \text{..... (I.24)}$$

$$E_{1/2}^{(1)} = E^{\circ}{}^{(1)}_{Q/Q^{\cdot -}} + \frac{RT}{nF}\ln\left(1 + K_1^{(1)}[DH] + K_1^{(1)}K_2^{(1)}[DH]^2 + ... + K_1^{(1)}K_2^{(1)}...K_n^{(1)}[DH]^n\right) \text{.... (I.24a)}$$

$$E_{1/2}^{(2)} = E^{\circ}{}^{(2)}_{Q^-/Q^{2-}} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\left(1 + b_1^{(2)}[DH] + b_2^{(2)}[DH]^2 + ... + b_m^{(2)}[DH]^m\right)}{\left(1 + b_1^{(1)}[DH] + b_2^{(1)}[DH]^2 + ... + b_n^{(1)}[DH]^n\right)}\right) \quad \text{..... (I.26)}$$

$$E_{1/2}^{(2)} = E^{\circ}{}^{(2)}_{Q^{\cdot -}/Q^{2-}} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\left(1 + K_1^{(2)}[DH] + K_1^{(2)}K_2^{(2)}[DH]^2 + ... + K_1^{(2)}K_2^{(2)}...K_m^{(2)}[DH]^m\right)}{\left(1 + K_1^{(1)}[DH] + K_1^{(1)}K_2^{(1)}[DH]^2 + ... + K_1^{(1)}K_2^{(1)}...K_n^{(1)}[DH]^n\right)}\right) \text{.. (I.26a)}$$

Para el ajuste de los datos experimentales se han reportado varios programas computacionales basados en el método de DeFord and Hume**(53)** y en el método numérico de iteración de Gauss. Estos métodos se han desarrollado para determinar las constantes de formación de complejos metal (M) ligando (L) (ML_i) a partir de resultados polarográficos o voltamperométricos, que incluyen potencial de media onda y concentración de ligando L.**(109)**

Otro programa reportado en la literatura, el cual nos podría ayudar a obtener el ajuste de los datos experimentales con parámetros estadísticos satisfactorios es OPIUM, el cual es un programa computacional que realiza el ajuste por un método de mínimos cuadrados no lineal.**(110)**

Ajuste de los datos experimentales utilizando el programa Excel ã

En nuestro caso el ajuste de los datos experimentales se realiza por el método de mínimos cuadrados, empleando la herramienta "solve" incluido en el programa Excel©. El parámetro a ajustar es el $E_{1/2}$, para lo cual se utilizan las ecuaciones I.24a y I.26a, El valor de $E_{1/2}$ teórico se obtiene al asignarle valores a las constantes K_i. La herramienta "solve" determina por iteración

los valores de K_i. Los valores de K_i reportados, son los que se obtuvieron al obtener un valor mínimo en la suma de mínimos cuadrados $\Sigma((E_{1/2\ exp}-E_{1/2\ iter})^2)$. Esta suma representa el grado de ajuste entre los datos los datos teóricos con los experimentales. La iteración se realizó seleccionando las opciones de: valores no negativos, una estimación cuadrática, por derivadas centrales y por el método gradiente conjugado. Se elige una precisión de 1×10^{-12}, una tolerancia de 5% y una convergencia de 1×10^{-12}.

Ajuste de los datos experimentales utilizando el programa Microcal OriginÒ

Otra Vía para obtener el ajuste de los datos experimentales es utilizando la herramienta "ajuste no lineal" incluida en el programa Microcal Origin**Ò**. En este programa se construye un gráfico de tipo de la figura B.1

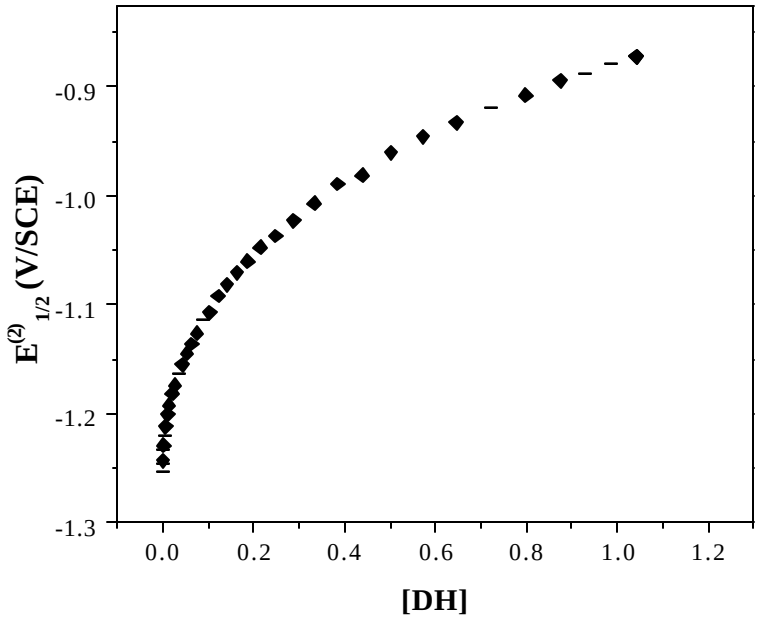


Figura B.1. Variaciones del potencial de media onda del proceso de reducción de 1,4-benzoquinona (2.0 mM) en función de la concentración de metanol, en DMSO.

Se activa la herramienta ajuste no lineal (Analysis ⇒Non linear Curve Fitting), y se edita el modelo de ajuste, que en este caso corresponde a las ecuaciones I.24 y I.26. Como ejemplo se muestra la ecuación I.26:

$$E_{1/2}^{(2)} = E^{\circ}{}_{Q.-/Q2-}{}^{(2)} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\left(1 + b_1^{(2)}[DH] + b_2^{(2)}[DH]^2 + .b_3^{(2)}[DH]^3 + b_4^{(2)}[DH]^4 + b_5^{(2)}[DH]^5 + b_6^{(2)}[DH]^6\right)}{\left(1 + b_1^{(1)}[DH] + b_2^{(1)}[DH]^2\right)}\right)$$

la cual se representa en la forma de:

y=P1+0.02569*ln((1+(P2*x)+(P3*x^2)+(P4*x^3)+(P5*x^4)+(P6*x^5)+(P7*x^6))/(1+(P8*x)+(P9*X^2)))

En esta representación, el parámetro ***y*** equivale al potencial de media onda, ***x*** representa la concentración del donador de puentes de hidrógeno y P1 a P9 son los valores de las constantes globales de asociación. Los valores de P1 a P7 se obtienen como resultado del ajuste experimental de los valores de $E_{1/2}$ del segundo proceso de reducción, y los valores de P8 y P9 se obtienen previamente del ajuste de los datos experimentales de potencial de $E_{1/2}$ del primer proceso de reducción. El mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene cuando el parámetro Chi^2 obtiene un valor mínimo. Chi^2 representa la suma de las desviaciones cuadráticas que existe entre los valores de la curva teórica con los datos experimentales $\Sigma((E_{1/2\ exp}-E_{1/2\ teor})^2)$. A partir de los ajustes realizados con el programa Origin®, fue posible obtener los valores de las constantes de asociación con un intervalo de confianza del 95 %.

```
Data: Data3_G
Model: user1
Chi^2 = 2.0034E-6
P1      -1.2445 ±0
P2      386.63697       ±19.42515
P3      2344    ±0
P4      135733  ±0
P5      162744.12419    ±65716.34593
P6      824675.96946    ±303698.43552
P7      1724644.90888   ±284143.98158
P8      0.81    ±0
P9      0       ±0
```

ANEXO C

ADSORCIÓN DE LAS a-FENOL-QUINONAS

Adsorción de la 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona (H_2NQ)

Para estudiar la posible adsorción de la H_2NQ al electrodo, se realizó un estudio voltamperométrico variando la velocidad de barrido de potencial (v) en un intervalo de 0.05 a 10 V/s, con el fin de determinar la dependencia de *Ip* vs. *v*. Para determinar el efecto del material se emplearon dos diferentes electrodos, uno de carbón vítreo y otro de platino. En la Figura C.1 se presentan los resultados obtenidos sobre un electrodo de platino. En ambos electrodos utilizados, se determinó que los potenciales de media onda de los dos procesos de reducción, no varían con la velocidad de barrido. Por otra parte, la corriente de pico catódico I presenta un comportamiento lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Figura C.2), indicando que el proceso está controlado por la difusión de la especie neutra y por lo tanto no se puede detectar la adsorción de H_2NQ.

Al analizar los voltamperogramas de las Figuras II.8 y C.1, se observa una preonda anterior al pico de reducción I, Ic', la cual es más notoria a altas concentraciones de H_2NQ y a bajas velocidades de barrido. Dentro de las características de la voltamperometría, se ha establecido que la presencia de preondas puede ser el resultado de la adsorción de los productos del proceso de transferencia de carga. La preonda observada en la Figura C.1, permite proponer un proceso de adsorción del anión radical $H_2NQ^{\bullet-}$ de tipo parcial y cinéticamente lento, ya que el tamaño de la onda no se incrementa linealmente con la velocidad de barrido y la adsorción de $H_2NQ^{\bullet-}$ no pasiva ni modifica el área activa del electrodo.

Considerando que la especie $H_2NQ^{\bullet-}$ es la que se adsorbe, la aparición del proceso redox II´ puede ser atribuido a este mismo proceso de adsorción. La adsorción estabiliza energéticamente a la especie electroactiva $H_2NQ^{\bullet-}$, de tal forma que el potencial requerido para su reducción es ligeramente más negativo respecto al potencial requerido para la reducción de las especies no adsorbidas (pico IIc).

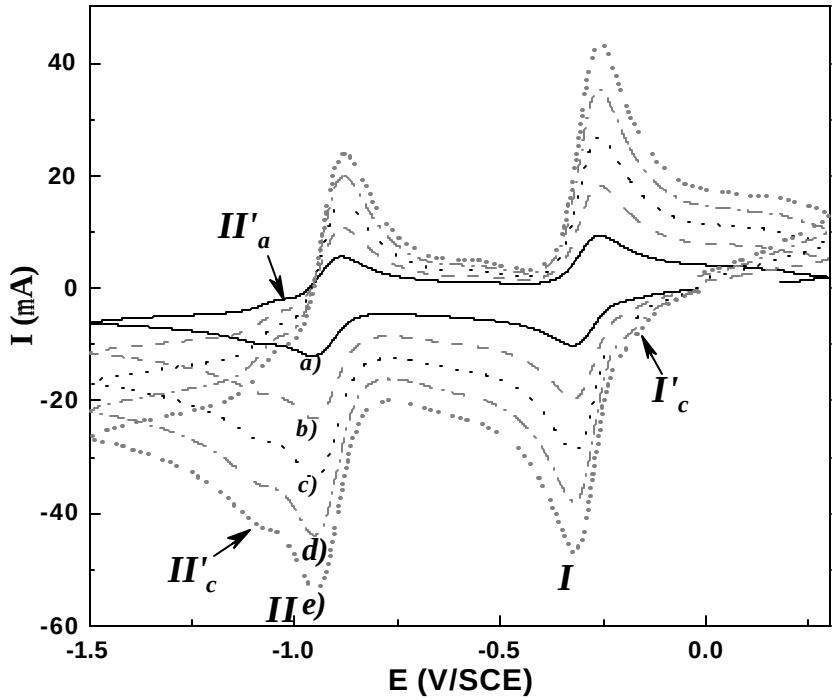


Figura C.1 Voltamperogramas típicos para 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona a diferentes concentraciones, 0.2 M Bu_4PF_6 en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo a una velocidad de 0.1Vs^{-1}.Las concentraciones son: a)1.2, b)2.3, c) 3.4, d) 4.4 y e) 5.4 mM de H_2NQ.

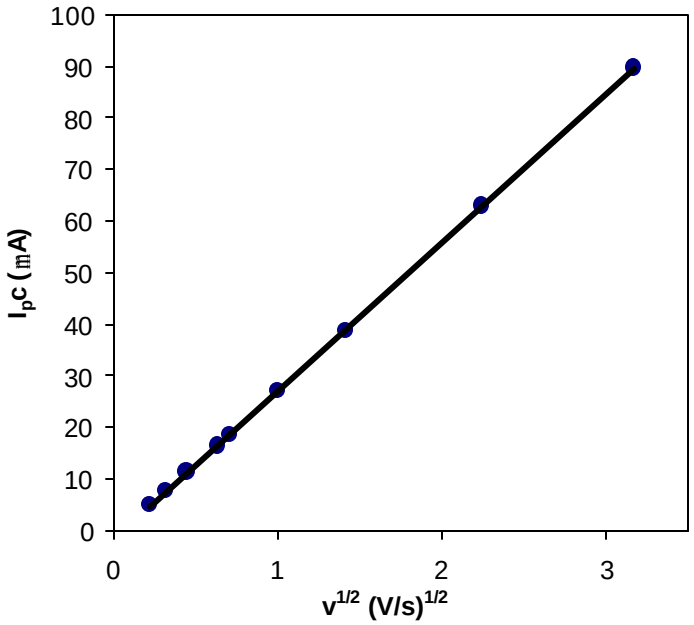


Figura C.2 Corriente de pico catódico I en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para el sistema 5,8-dihidróxi-1,4-naftoquinona en DMSO (mostrado en la Figura C.1).

Con los resultados aquí analizados, se puede proponer que la presencia de los grupos -OH provoca la adsorción del anion radical producto de la reducción de la H_2NQ. Para validar esta propuesta, se analiza el comportamiento voltamperométrico de las naftacenoquinonas que presentan grupos α-fenólicos,.

ADSORCIÓN DE LA 6,11-DIHIDRÓXI-5,12-NAFTACENOQUINONA (H_2NcQ)

Los voltamperogramas de la 5,12-naftacenoquinona con la 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona (H_2NcQ) en DMSO se presentan en la Figura C.3. En este estudio se encontró que la H_2NcQ presenta una solubilidad baja, menor a 0.2 mM, originada por la presencia de los dos grupos hidroxilo, ya que la NcQ presenta una buena solubilidad en el DMSO. Considerando estas limitaciones, el estudio voltamperométrico de la H_2NcQ se llevó a cabo en soluciones saturadas. Los voltamperogramas de la Figura C.3, muestran procesos de reducción reversibles para las dos quinonas. Al igual que en H_2NQ, la presencia de los grupos hidroxilo provoca que los procesos de reducción de H_2NcQ se presenten a potenciales menos negativos, respecto a los procesos de la molécula sin grupos -OH (NcQ), siendo más afectado el potencial del proceso II.

Los potenciales de pico catódico y anódico del proceso I para la H_2NcQ, se evaluaron a partir de la Figura C.3, encontrando que la separación de picos es menor a 30mV. Además, también se observó que las corrientes del pico de reducción II disminuyen conforme se realiza un mayor número de ciclos voltamperométricos, empleando la misma superficie de electrodo (Figura C.4). Las dos características mencionadas anteriormente, sugieren que en el comportamiento electroquímico de la H_2NcQ existe un proceso de adsorción involucrado.

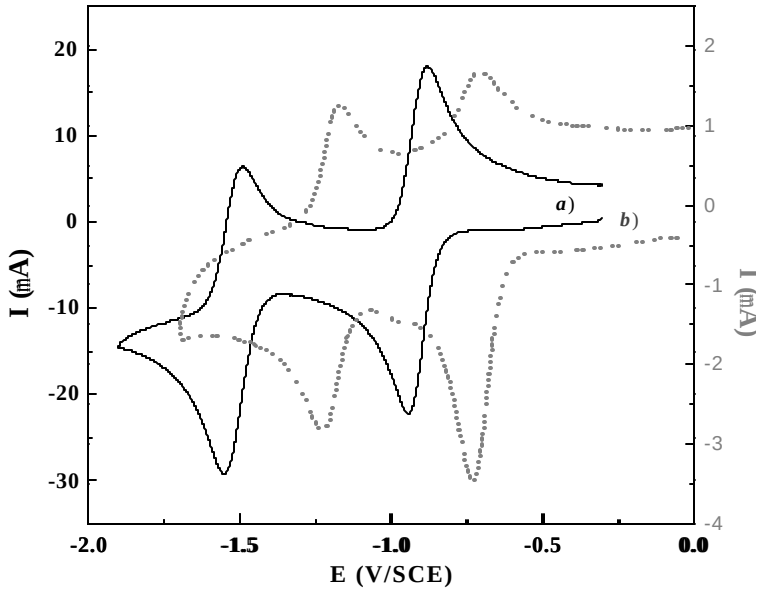


Figura C.3 Voltamperogramas típicos (v = 0.1 Vs^{-1}) para las quinonas: a) 5,12-naftacenoquinona (2 mM) y b) 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona (solución saturada) en 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO sobre un electrodo de carbón vítreo. La escala de la derecha corresponde al voltamperograma b).

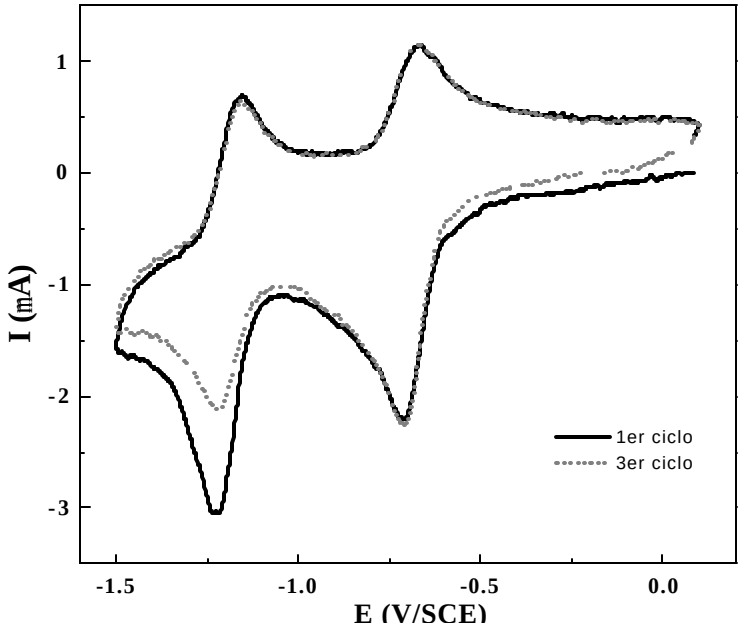


Figura C.4 Voltamperogramas típicos para 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona (solución saturada), 0.2 M Bu_4NPF_6, en DMSO, sobre un electrodo de carbón vítreo. Influencia del número de ciclos de barrido de potencial.

Al realizar el estudio voltamperométrico para H_2NcQ a diferente velocidad de barrido, se determinó que la relación entre la corriente de pico catódico I con la velocidad de barrido es lineal (Figura C.5); este comportamiento es característico de procesos redox en el que la especie electroactiva se encuentra adsorbida; por lo que se puede proponer que la H_2NcQ se adsorbe a la superficie del electrodo. Esta hipótesis es apoyada por el comportamiento del potencial de pico, el cual se desplaza hacia potenciales más negativos al aumentar la velocidad de barrido (Figura C.6). Por lo tanto, a partir del estudio voltamperométrico se puede proponer que en el proceso de reducción I existe acoplado el proceso de adsorción de la especie electroactiva H_2NcQ.

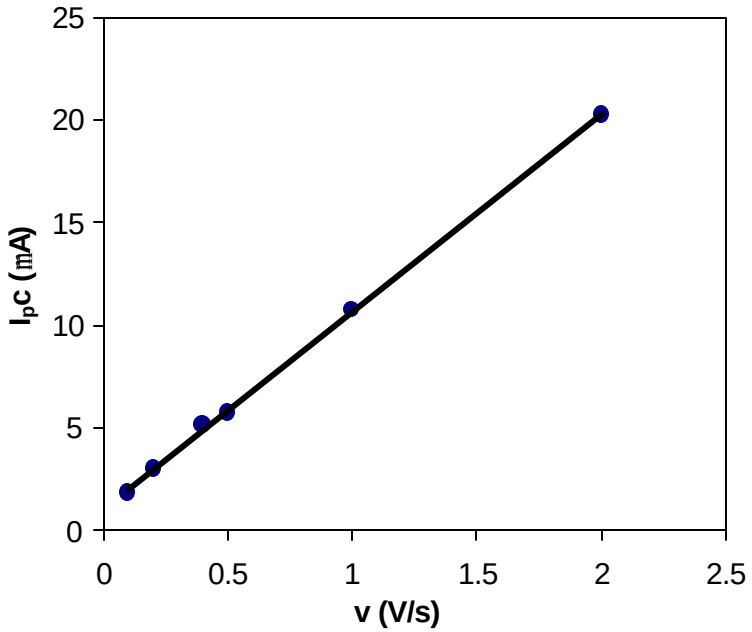


Figura C.5 Relación entre la corriente de pico catódico I con la velocidad de barrido, para el sistema de 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona en DMSO sobre un electrodo de carbón vítreo.

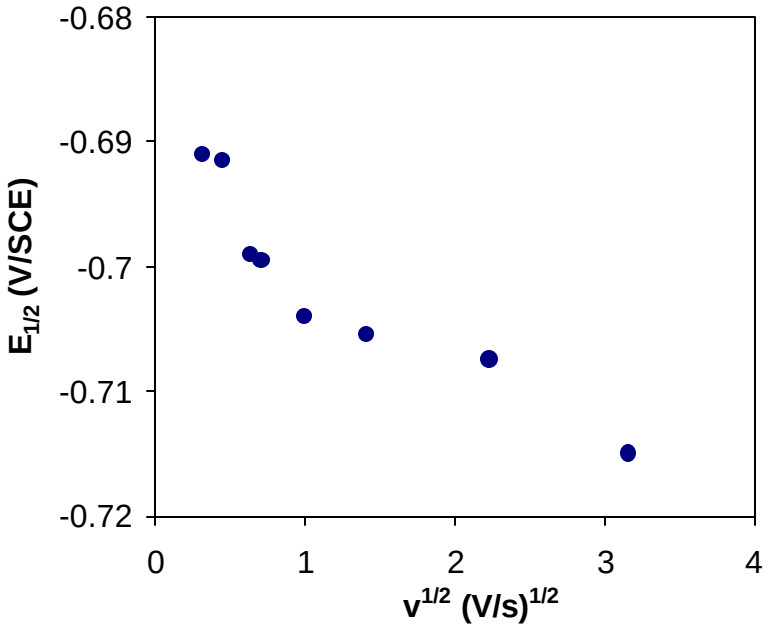


Figura C.6 Variación del potencial de pico catódico I con la velocidad de barrido, para el sistema de 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona en DMSO sobre un electrodo de carbón vítreo.

Otra técnica electroquímica que permite caracterizar los proceso de adsorción de las especies electroactivas, es la voltamperometría con electrodo de disco rotatorio (EDR). Esta técnica permite identificar los procesos electroquímicos que están controlados por la difusión de la especie electroactiva.

En la Figura C.7 se muestran tres voltamperogramas de la H_2NcQ a diferente velocidad de rotación del EDR. Los barridos se inician en dirección catódica, iniciando en el potencial de corriente nula y se terminan en dirección anódica hasta un potencial mayor al valor al que ocurre la oxidación de los grupos hidróxilo.

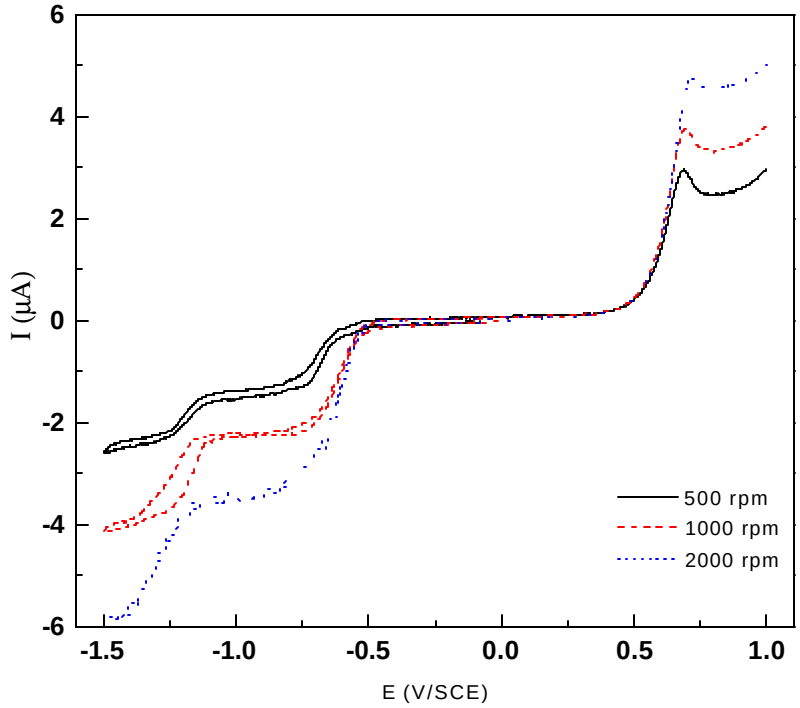


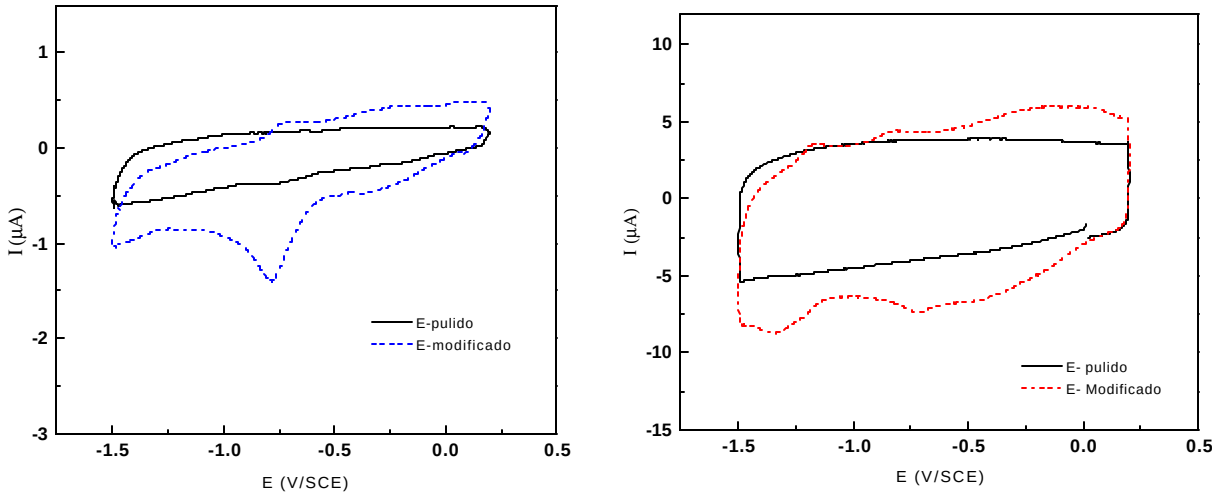
Figura C.7 Voltamperogramas obtenidos por EDR para 2.0 mM 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona, 0.2 M Bu_4PF_6 en DMSO, sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo, a diferente velocidad de barrido indicadas en la figura.

A partir de los voltamperogramas de la Figura C.7, se determinó que la corriente límite de la onda de reducción I es lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{1/2}$), por lo que no se puede establecer si se encuentra adsorbida la H_2NcQ. Otra forma de probar la posible adsorción de H_2NcQ, es analizando el proceso de oxidación de la Figura C.7, en el cual se presenta la oxidación de los hidroxilos de la H_2NcQ. Este pico de oxidación se mantiene a altas velocidades de rotación, situación en la que se espera, que el proceso esté controlado por la difusión. La corriente de pico de oxidación, en función de la velocidad de rotación del electrodo (ω), presenta un comportamiento lineal, por lo que se puede presumir la adsorción de la especie electroactiva neutra H_2NcQ. Los resultados obtenidos con el disco rotatorio, permiten proponer que la adsorción de la H_2NcQ es relativamente fuerte, de tal forma que se modifica la superficie del electrodo.

Para probar la adsorción de la especie H_2NcQ en la superficie del electrodo, se realizaron experimentos voltamperométricos. El electrodo de carbón vítreo se modifica en una solución de H_2NcQ, posteriormente se caracteriza la superficie por voltamperometría, en una solución que

contenía únicamente el electrolito soporte. La adsorción de H_2NcQ se realizó a través de una voltamperometría cíclica de 0 a –1.5 V a 100 mV/s y terminando el barrido de potencial a –0.35V. Se retira el electrodo de la solución, se enjuaga con DMSO y se sumerge en la solución blanco. El comportamiento voltamperométrico del electrodo modificado se muestra en la Figura C.8. Se comparan los voltamperogramas del electrodo pulido con los del electrodo modificado superficialmente con la H_2NcQ, a velocidades de barrido de 100 y 1000 mV/s.

Los voltamperogramas obtenidos para el electrodo modificado en la solución blanco, muestran señales de reducción que indican la presencia de especie electroactiva, por lo que se puede afirmar que la especie H_2NcQ se encuentra adsorbida a la superficie. Cuando se barre a una velocidad de 0.1 V/s solamente se observan una preonda a –0.2 V y un pico de reducción a –0.75 V, y cuando se realiza el barrido de potencial a una velocidad de 1.0 V/s es posible detectar las dos señales de reducción de H_2NcQ adsorbida, una a –0.75 V y la otra a –1.35 V. Estos resultados nos indican que la especie reducida $H_2NcQ^{\bullet-}$ difunde rápidamente a la solución y que para poderla detectar se requiere utilizar altas velocidades de barrido de potencial.



a) **b)**

Figura C.8. Voltamperogramas obtenidos para un electrodo pulido y para un el electrodo modificado por adsorción de 6,11-dihidróxi-5,12-naftacenoquinona en una solución de DMSO, 0.2 M Bu_4NPF_6, a velocidades de barrido de a)100 mVs^{-1} y b) 1000 mVs^{-1}.