

TÁCTICAS Y ESTRATEGIAS EN ELECTROQUÍMICA ORGÁNICA

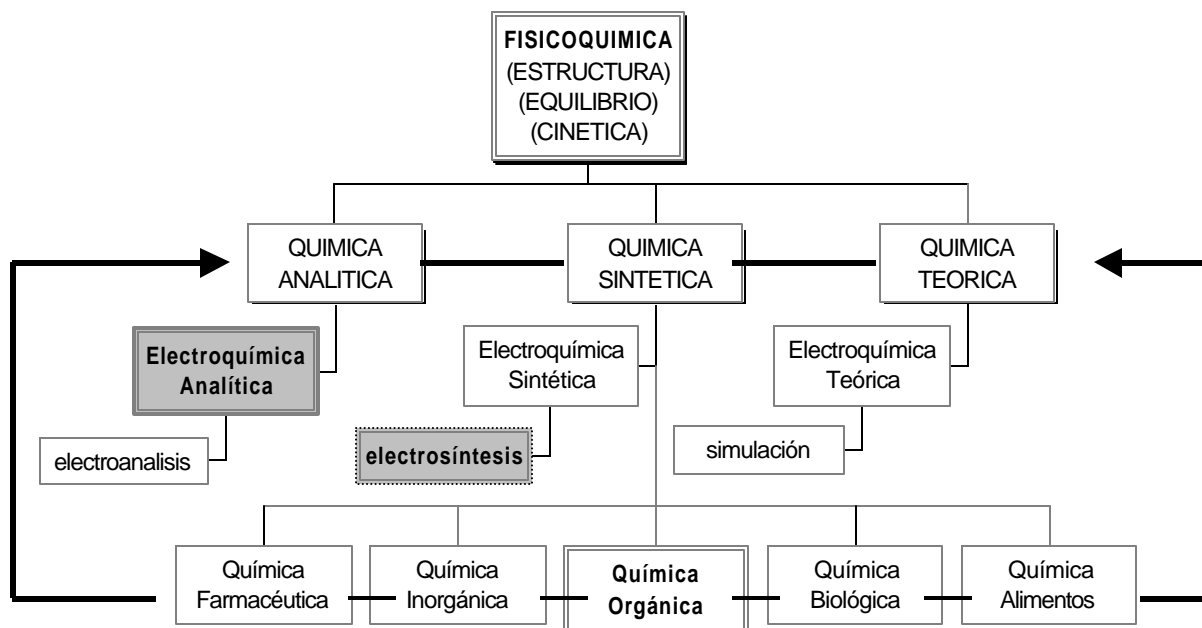
Dr. Alejandro Baeza

Facultad de Química, Departamento de Química Analítica

baeza@servidor.unam.mx

La electroquímica orgánica

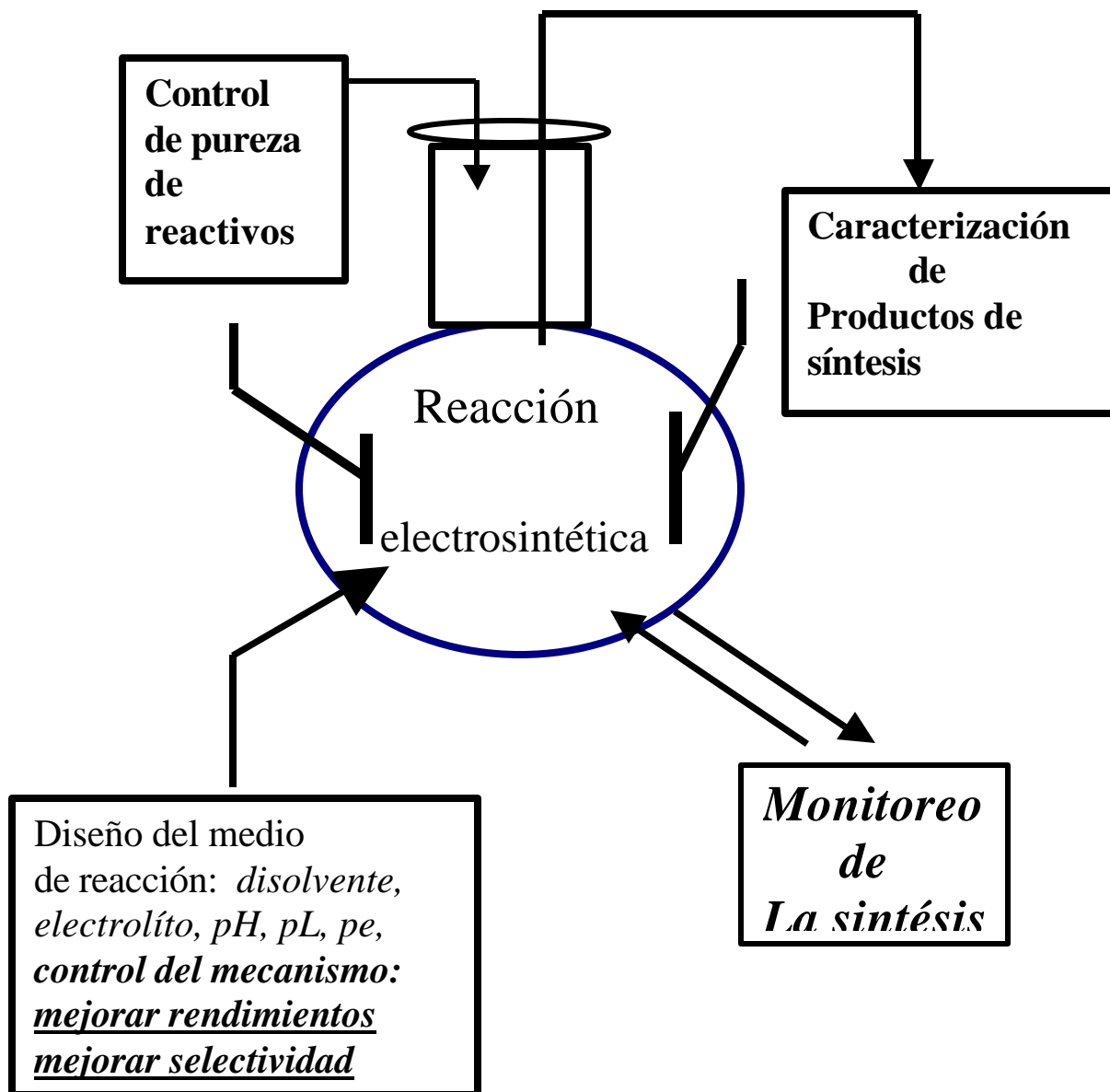
Es muy conocido el hecho de que la química de los compuestos de carbono se estudian dentro del área conocida como Química Orgánica toda vez que estos compuestos constituyen prácticamente toda la materia orgánica viva. La Química Orgánica, como cualquier otra área de la química, se estudia bajo tres especialidades y sub-especialidades metodológicas de la Ciencia Química:



La jerarquización anterior es dinámica. Las áreas interaccionan verticalmente, horizontalmente así como a distancia. En este artículo se presentan las tácticas y estrategias que proporciona la Electroquímica Analítica al estudio de los procesos de reacción en Química Orgánica que tienen potencial impacto en la determinación de estructuras, reactividad y métodos de síntesis química y electroquímica.

Impacto de la electroanalítica en la electrosintética

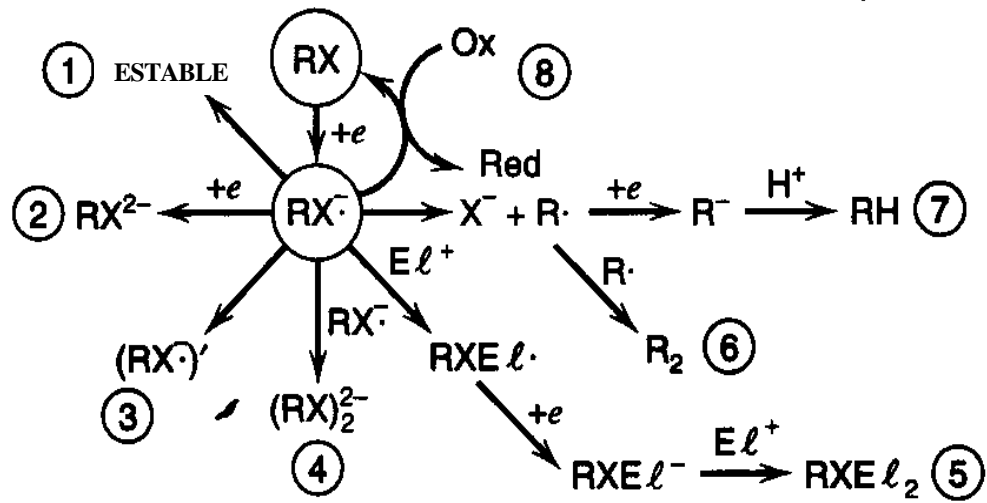
Una reacción de síntesis vía química o electroquímica puede ser **medida, monitoreada o caracterizada** por la Química Analítica a varios niveles:



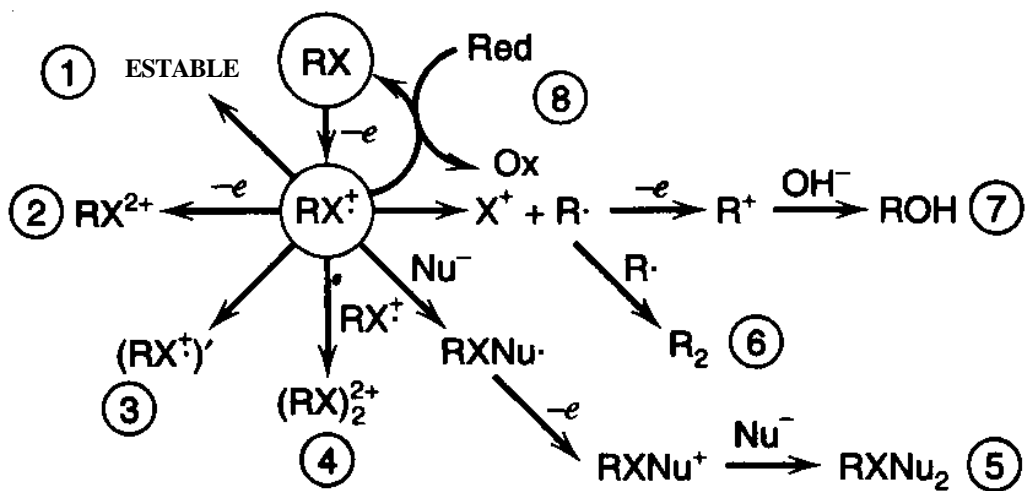
De los aspectos anteriores el menos investigado es el que se refiere al **medio de reacción** bajo la óptica de la termodinámica de las disoluciones orgánicas (no acuosas) por medio de estrategias analíticas de estudio.

Reactividad electroquímica de las moléculas orgánicas.

Cuando una molécula orgánica toma electrones de un electrodo (se reduce) o bien pierde electrones al electrodo (se oxida) el producto de la electro transformación puede llevar a cabo reacciones químicas *acopladas* diversas:

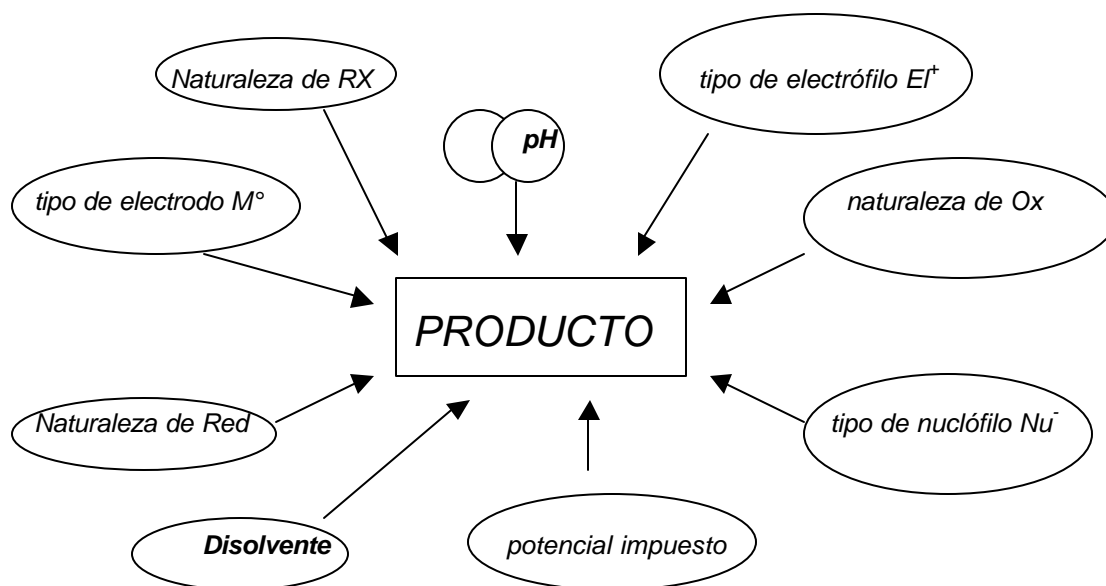


ESQUEMA GENERAL DE ELECTRO-REDUCCIÓN



ESQUEMA GENERAL DE ELECTRO-OXIDACIÓN

Es posible determinar *a priori* las condiciones químicas para favorecer alguna de las reacciones arriba mencionadas dependiendo del producto que se necesita obtener, es decir, es posible *dirigir el mecanismo* de la electro transformación:



Se ha hecho mucho trabajo sobre la influencia del tipo de electrodo, de la naturaleza de RX con grupos funcionales sustituyentes, de la polaridad del disolvente. Sin embargo muy poco se estudiado la influencia del control del *nivel de acidez* imponiendo el pH con amortiguadores convenientes. Lo anterior se debe a que el conocimiento de las reacciones ácido base en disolventes orgánicos es un campo especializado poco estudiado.

La importancia del control de la acidez del medio orgánico radica en el hecho de que las especies electro generadas, RX^- o RX^+ , son bases ó ácidos muy reactivas (*radicales aniones* o *radicales cationes*) por lo que el control del pH del medio conlleva un control de la reactividad de éstos.

Tácticas y estrategias electroanalíticas

Los eventos posteriores a la electrorreducción ocurren a diferentes etapas y velocidades por ello es necesario emplear **técnicas electroanalíticas (tácticas)** a diferentes **velocidades de sondeo** y combinadas entre sí (**estrategias**).

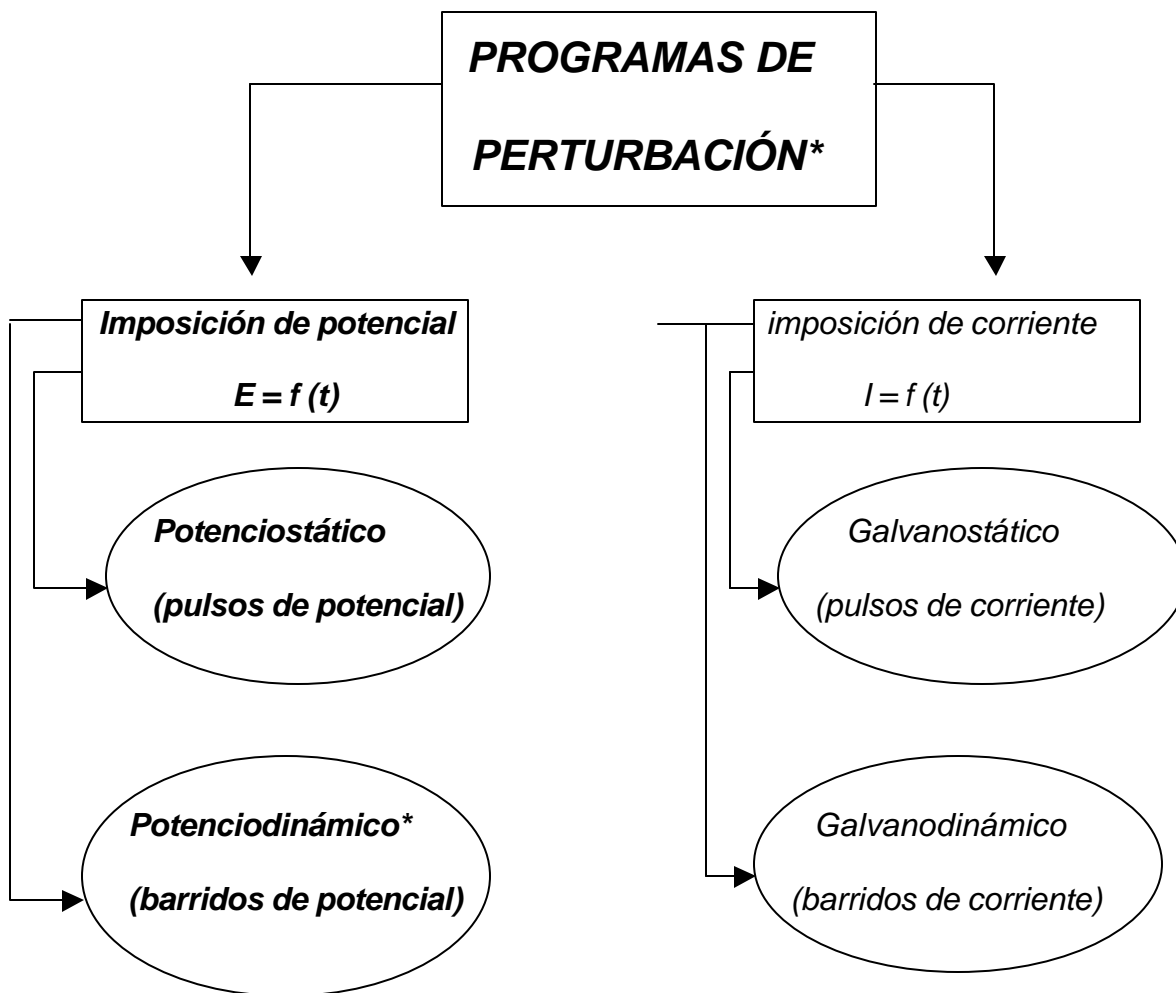
Los métodos electroanalíticos son parte de los métodos fisicoquímicos de análisis y por tanto se basan en los mismos principios de *estimulación del sistema químico el cual responde en función de sus características estructurales, reactivas y de concentración:*



El estímulo puede ser la imposición de un potencial eléctrico o la imposición de una corriente eléctrica. Los sistemas están constituidos por cualquier **interfase polarizada o electrodo**. La interfase mas conocida es la constituida por un conductor sumergido en una solución iónica, pero existen los electrodos constituidos por dos disoluciones iónicas no miscibles, las membranas celulares o las microestructuras metálicas que sufren corrosión.

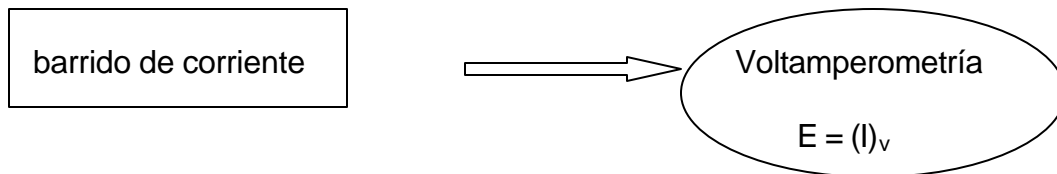
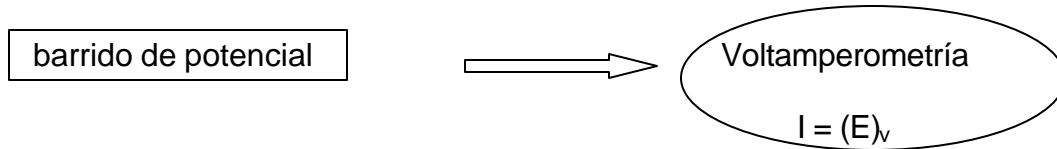
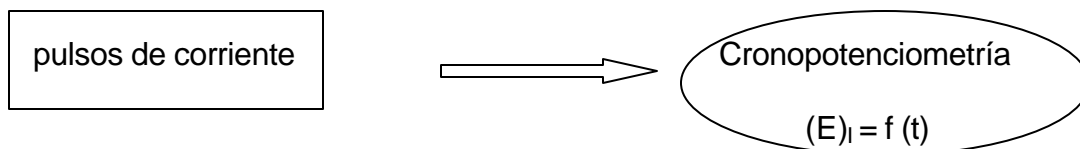
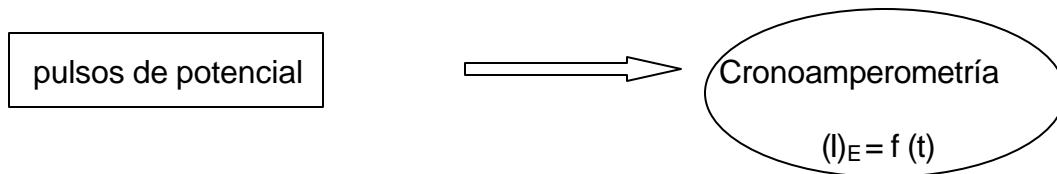
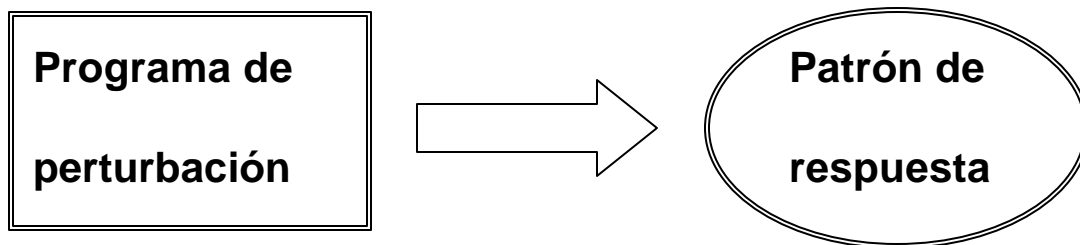
La respuesta analítica depende del tipo, magnitud y duración del estímulo eléctrico empleado el cual puede imponerse en pulsos o de manera continua (*barridos*) en un solo sentido o de manera cíclica. El tiempo es una variable muy útil toda vez que es posible técnicamente aplicar el estímulo eléctrico desde milisegundos hasta horas en función del evento que quiere detectarse al electrodo.

Las siguientes figuras muestran los tipos de técnicas electroanalíticas posibles en el estudio de los mecanismos de reacción electroquímicos:



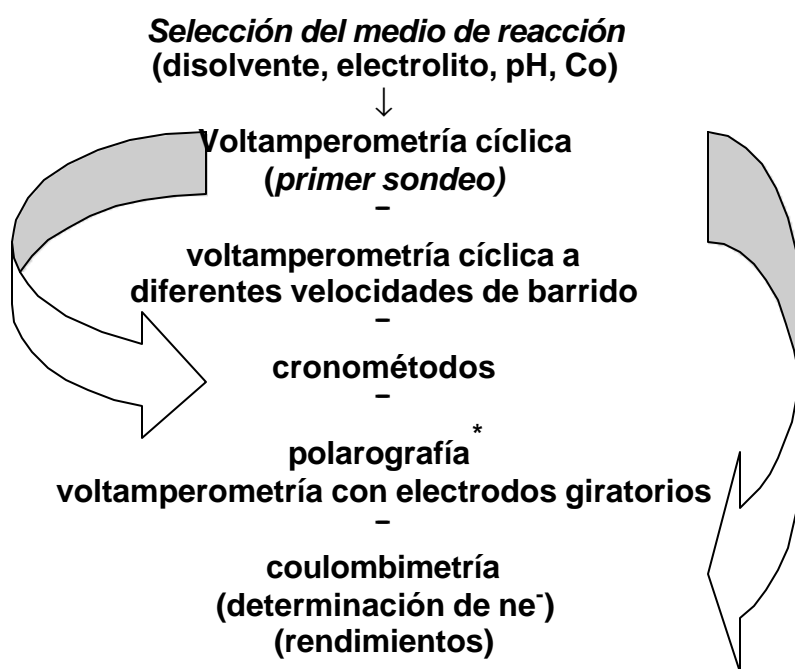
TIPOS DE PROGRAMAS DE PERTURBACIÓN EN ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA

*Los métodos potenciodinámicos son los más utilizados para estudios mecanísticos.



PATRONES DE RESPUESTA ASOCIADOS
PARA LOS DIFERENTES PROGRAMAS DE
PERTURBACIÓN ELECTROANALÍTICA

Como ya se comentó cada técnica (programa-patrón) puede detectar diferentes tipos de fenómenos al electrodo. En principio la técnica mas usada en la **voltamperometría cíclica** toda vez que en un primer registro muestra las reacciones electroquímicas de oxidación y de reducción que ocurren. Posteriormente pueden emplearse otras técnicas en busca de detectar algún procesos particular al electrodo o bien determinar alguna constante de velocidad asociada. Finalmente es conveniente emplear alguna técnica adecuada para determinar parámetros asociadas a la masa (cantidad electrolizada, número de electrones intercambiados, ne^-). Una estrategia general adecuada sería la siguiente:



* la polarografía es una voltamperometría especial realizada con un electrodo goteante de mercurio

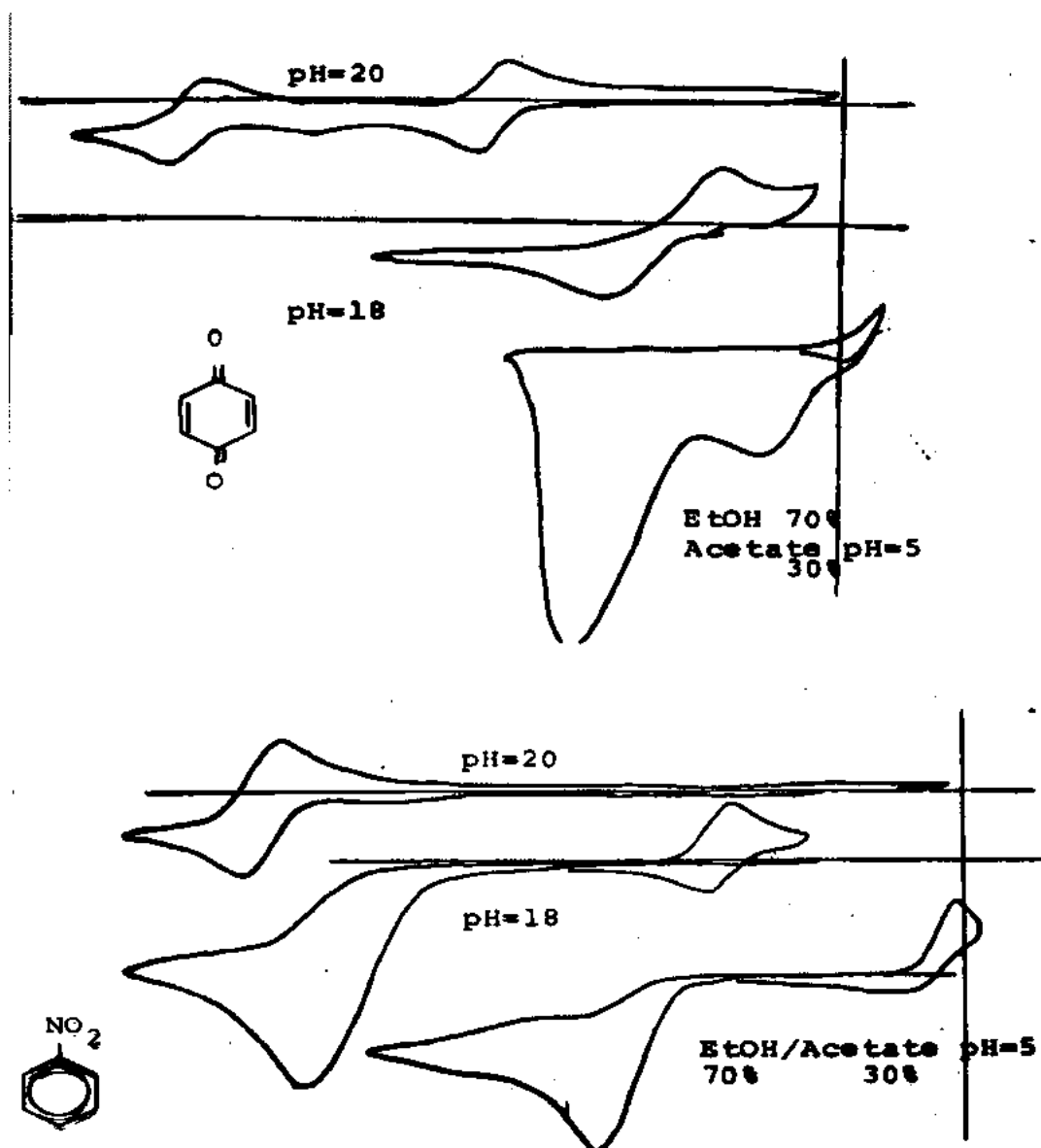
En la mayoría de los casos un estudio voltamperométrico riguroso permite caracterizar el proceso. En otros casos posible pasar de una técnica a otra directamente como lo indican las flechas en el esquema anterior.

Es muy importante no solo obtener los registros gráficos de los patrones de respuesta. Es necesario el **procesamiento de datos** de manera adecuada para caracterizar el mecanismo y/o determinar parámetros cuantitativos, K_{eq} o k de velocidad. Existen en la literatura muchos modelos matemáticos asociados a diferentes situaciones mecanísticas. Los resultados experimentales se

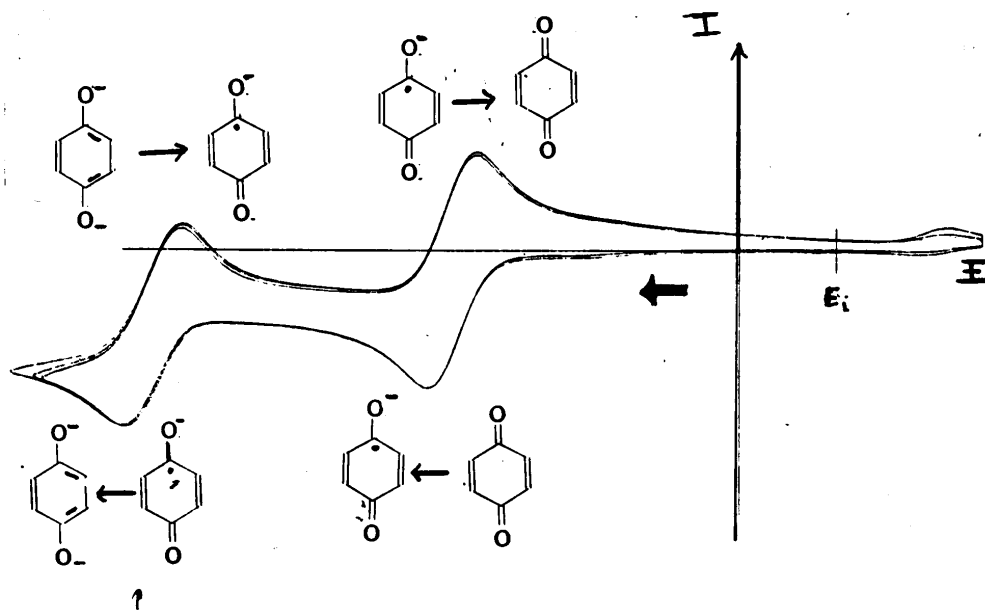
procesan como lo propone el modelo teórico y se comparan para diferentes mecanismos hasta que datos experimentales y teóricos se *ajustan* en gran medida.

Algunos ejemplos reales

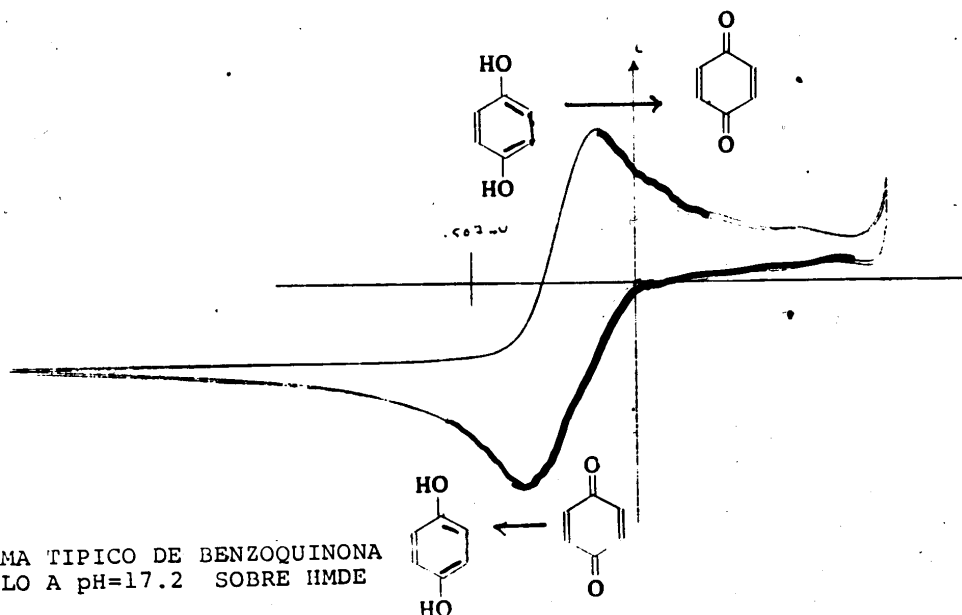
En las siguientes figuras se muestran los **voltamperogramas cíclicos** a un barrido de potencial de 50 mV/S de dos compuestos modelo: la benzoquinonca y el nitrobenceno. En ella se muestran el nivel de acidez, el pH, y el disolvente cambian el mecanismo de electroreducción y en consecuencia también los productos detectados. En medios alcalinos y en ausencia de protones se observan señales correspondientes a especies estables (picos arriba y abajo). Por el contrario en medios ácidos con protones disponibles se observan señales mas grandes correspondientes a procesos globales (mayor numero de electrones intercambiados)



El estudiar los registros anteriores a diferentes velocidades de barrido y así como las variaciones de la intensidad de corriente en función de las velocidades de barrido, en función de la concentración, el cociente de corriente de pico de reducción entre el de oxidación, es decir, lo que constituyen las *funciones voltamperométricas*, es posible proponer un mecanismo de electroreducción. A modo de ejemplo se presenta las reacciones asociadas a la reducción electroquímica de la quinona en medios muy alcalinos en el acetonitrilo (pH=20) y a un pH menor en presencia de un amortiguador ácido base (pH = 17.2)



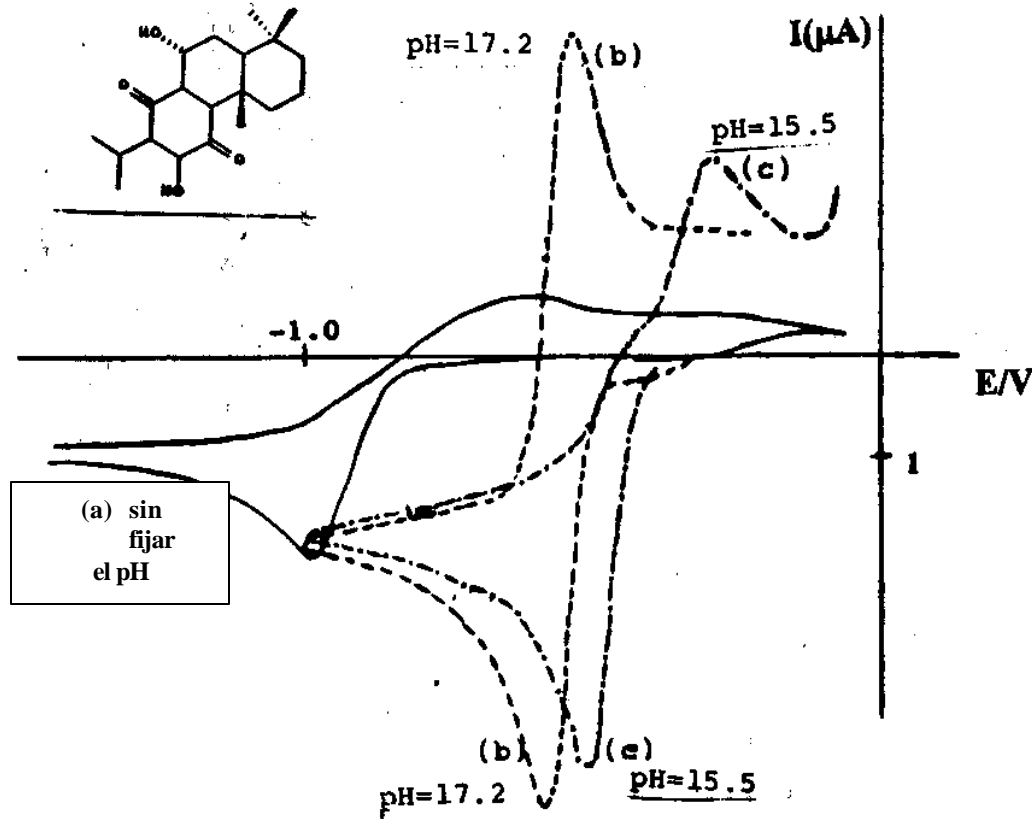
VOLTAMPEROGRAMA TÍPICO DE BENZOQUINONA EN ACETONITRILLO A pH=20.1 SOBRE HMDE



VOLTAMPEROGRAMA TÍPICO DE BENZOQUINONA EN ACETONITRILLO A pH=17.2 SOBRE HMDE

Como se puede observar en los medios apróticos (disolventes orgánicos) los productos de la electroreducción son radicales aniones muy reactivos toda vez que son bases fuertes.

La siguiente figura muestra los voltamperogramas cíclicos de una quinona, *horminona*, extraída de una planta mexicana y con posibles propiedades farmacológicas (los radicales aniones



son determinantes en la actividad farmacológica de un compuesto), empleando acetonitrilo como disolvente aprótico:

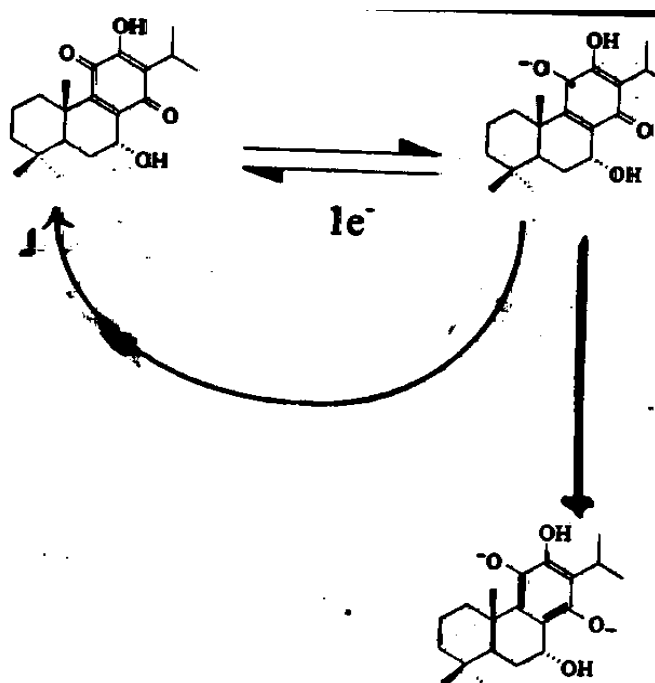
Como puede observarse al cambiar el pH cambia el voltamperograma lo que significa que el mecanismo cambia y por tanto los productos de la reacción electroquímica. En este ejemplo se emplearon las siguientes tácticas y estrategia para determinar el mecanismo de reacción:

1ro: voltamperometría cíclica para identificar el mecanismo y determinar el E°

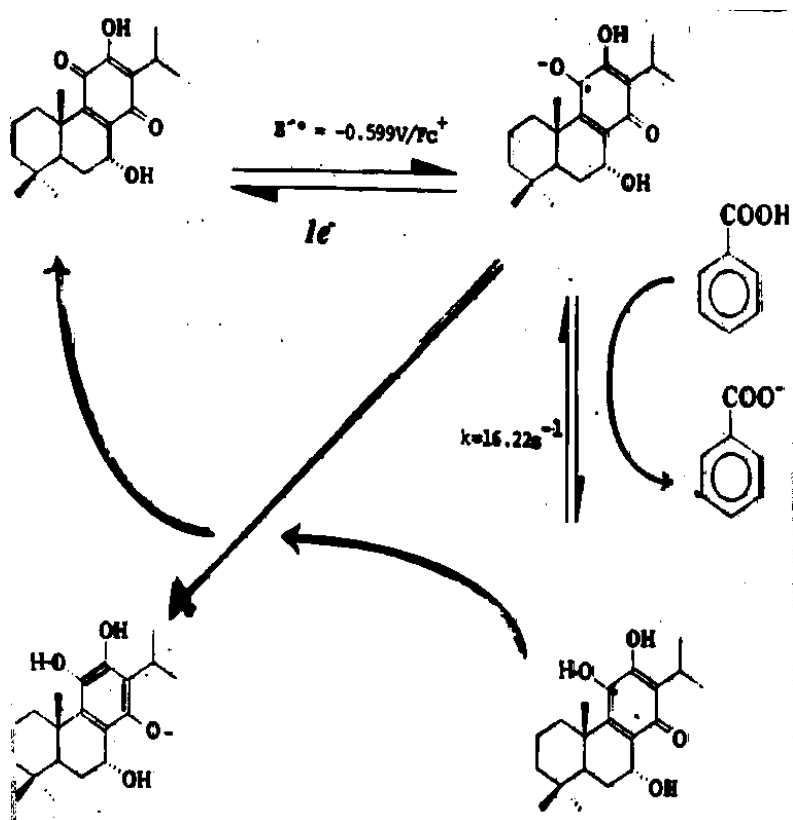
2do: cronoamperometria de doble pulso invertido para determinar corroborar la protonación del radical anión y la constante de velocidad de protonación

De acuerdo a la anterior estrategia se determinan los mecanismos de reacción:

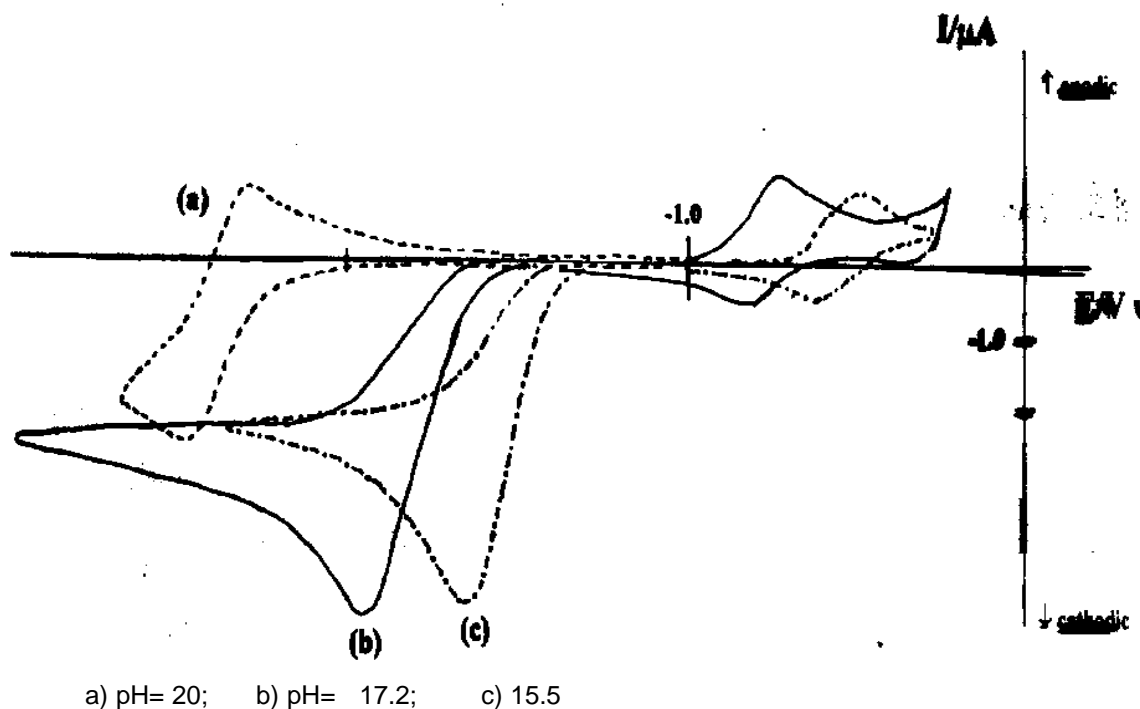
A pH = 20:



A pH = 15.5:



La siguiente figura muestra los voltamperogramas cíclicos de la electroreducción del orto-nitrofenol en acetonitrilo como disolvente. La posición lateral del -OH con respecto al grupo $-\text{NO}_2$ provoca que el radical anión generado reaccione de inmediato con el protón fenólico complicando el mecanismo. Se elige un amortiguador alcalino para desprotonar previamente al grupo -OH:



La estrategia para determinar los mecanismos posibles en la electroreducción de nitrocompuestos es más compleja que en el caso de las quinonas (sistemas bielectrónicos) ya que son sistemas hexaelectrónicos:

Voltamperometría cíclica para identificar el mecanismo

-

cronoamperometría de doble pulso para identificar la reacción posterior a la reducción

-

cronoamperometría con ultramicroelectrodos para determinar n_{e^-} a pH=20

-

polarografía clásica para determina la constante de acidez, pK_a , de radicales aniones

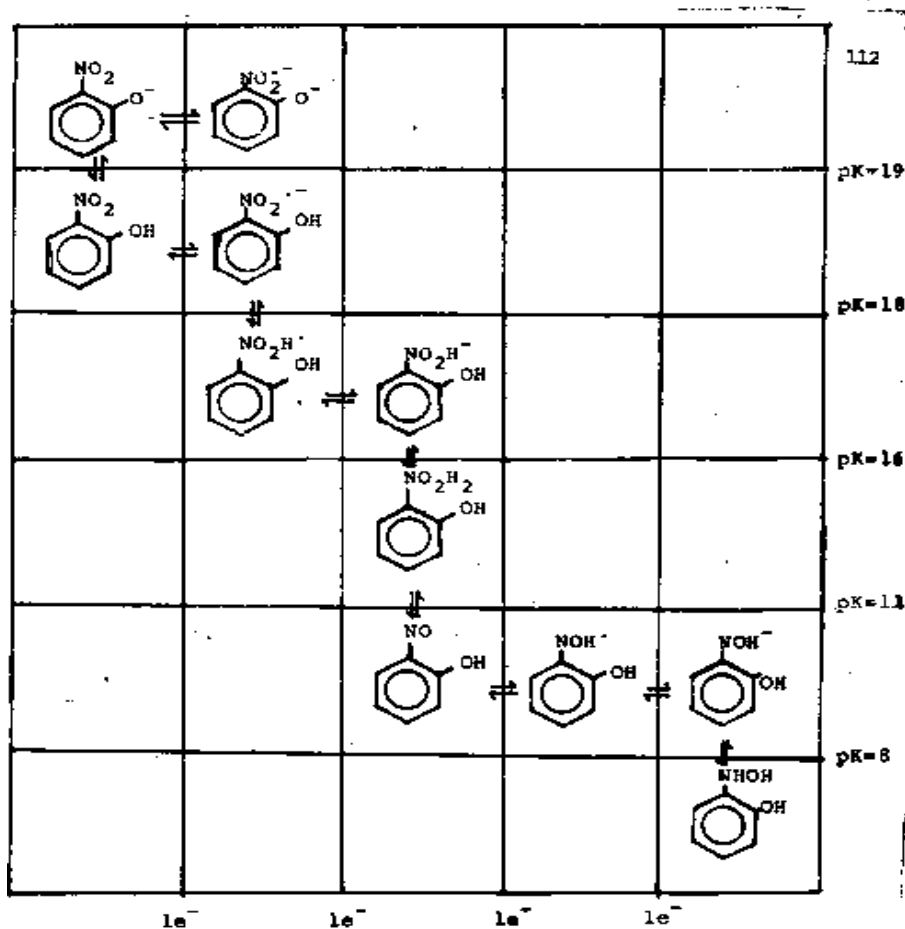
-

miniculombimetría para determinar el n_{e^-} en medios más ácidos

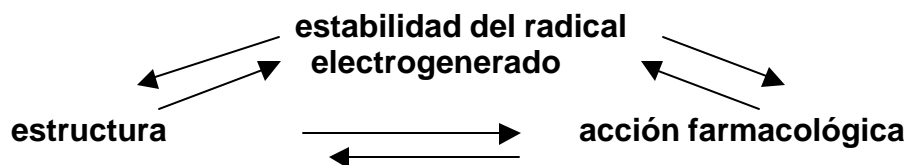
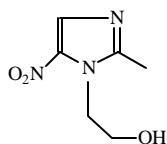
↓

espectrofotometría para determinar el pK_a del o-nitrofenol

Después de analizar los patrones de respuesta obtenidos de la estrategia anterior y procesar los datos para obtener las funciones voltamperométricas, cronoamperométricas y coulombimétricas se determinó el **esquema cuadrado** mecanístico, (redox ↔ pH ↕)

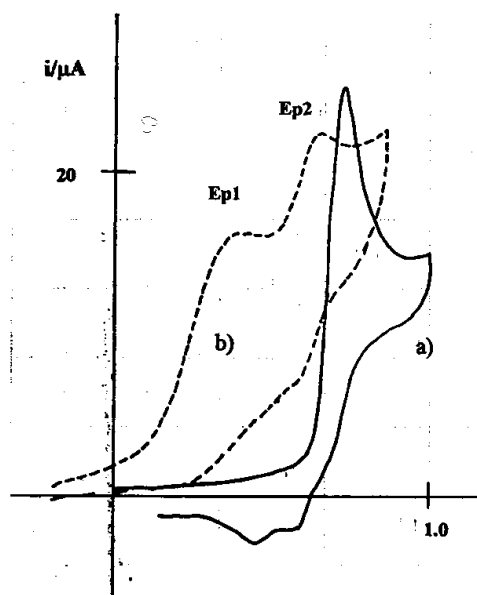


Es muy importante estudiar los mecanismos de los nitroderivados ya que muchos medicamentos tienen esta estructura. Tal es el caso del metronidazol muy usado en México contra las parásitos intestinales. Existe una relación estructura-toxicidad-efectividad farmacológica interesante:



Los mecanismos de electrooxidación presentan retos aún más interesantes. La oxidación de las aminas aromáticas es muy importante en la producción de polímeros conductores, colorantes, y medicamentos.

La siguiente figura muestra los voltamperogramas cíclicos de la oxidación de la difenilamina, DFA, en un disolvente aprótico orgánico, el acetonitrilo:



5. Electrooxidación de difenilamina 1mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v=50$ mV/s, electrodo de trabajo: Pt, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo auxiliar: barra de oro. (a) sin amortiguamiento de pH, (b) en presencia de benzoato de tetraetilamonio 10 mM, pH 22.9

Para determinar el mecanismo respectivo se aplicó una estrategia similar a la usada en el caso de los nitrofenoles:

Voltamperometría cíclica para identificar el mecanismo

-

cronoamperometría con ultramicroelectrodos para determinar n_e^- a pH=20

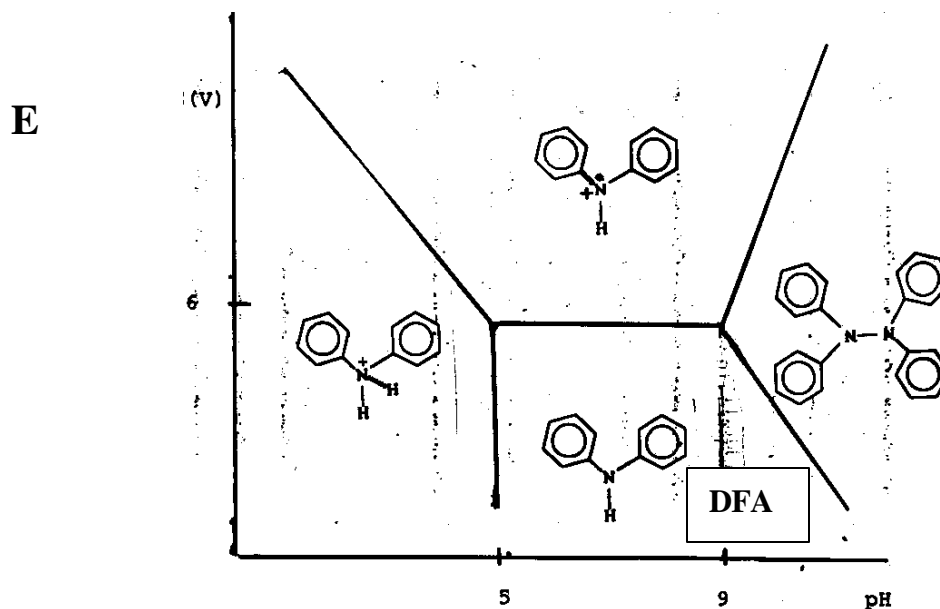
-

miniculombimetría para determinar el n_e^- en medios más ácidos

-

voltamperometría con electrodo giratorio para evidenciar la influencia del amortiguador

Con base al estudio de las funciones respectivas es posible proponer un diagrama de especies electrogeneradas:



Conclusiones

De lo arriba expuesta se concluye que la información termodinámica y cinética permite caracterizar reacciones orgánicas redox y ácido-base que complementan los estudios basados en modelos de enlace. La información generada permite **generalizar** principios útiles en la **predicción y control** potenciales reacciones electroquímicas.

Bibliografía

- 1) A. J. Bard and Larry F. Faulkner
"Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications"
Second Edition
John Wiley & Sons. 2001
- 2) A. Baeza, J.L. Ortiz, N.M.Macias, M. Aguilar, F J. González and I. González
"Electrochemistry in buffered organic solvents. Effect of the acidity level on the extension of total pathways of the organic molecules transformation"
Recent Res. Devel. In Electrochem. 1(1998)85-100
- 3) Jorge Uribe Godinez
"Electrooxidación de difenilamina a pH controlado en acetonitrilo"
Tesis de Licenciatura. Fac. de Química, UNAM. 2002.