

# Electrooxidación de difenilamina a pH controlado en el acetonitrilo

Jose Luis Ortíz Aparicio

Asesor: Dr. J. Alejandro Baeza

Lab 3F Fac. Química Edif. A

Universidad Nacional Autónoma de México

# Contenido.

---

- Antecedentes
- Objetivos
- Parte Experimental
- Resultados Experimentales
- Conclusiones
- Perspectivas

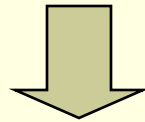
# Antecedentes (Importancia del estudio)

---

- Electrooxidación de aminas aromáticas
  - Síntesis de nuevos productos
  - Formación de polímeros conductores
    - Polianilina
    - Polipirrol
    - Polidifenilamina
    - Codepósito de dos o más aminas

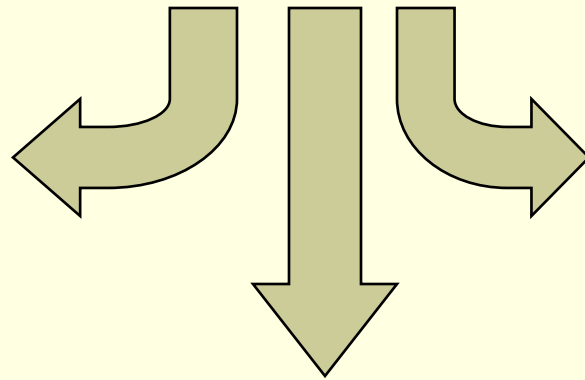
# Antecedentes (Importancia del estudio)

## Electrooxidación de aminas



## Electrosíntesis de polímeros conductores

Polianilina  
polipirrol



Nuevos polímeros:  
Polidifenilamina,  
Codepósito de anilina  
y otras aminas  
Aromáticas.

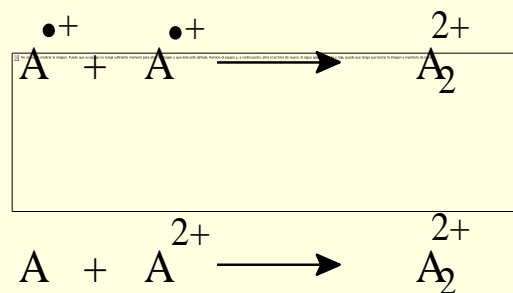
**Síntesis de nuevos  
Productos.**

# Antecedentes

- Importancia del estudio de las primeras etapas de electrooxidación. (Dimerización)
  - Enlaces C-C
  - Enlaces C-N
  - Enlaces N-N

- Tipos de mecanismos de dimerización

- Radical-Radical (DIM1)
- Radical-sustrato (DIM2)
- Sustrato-dicación (DIM3)



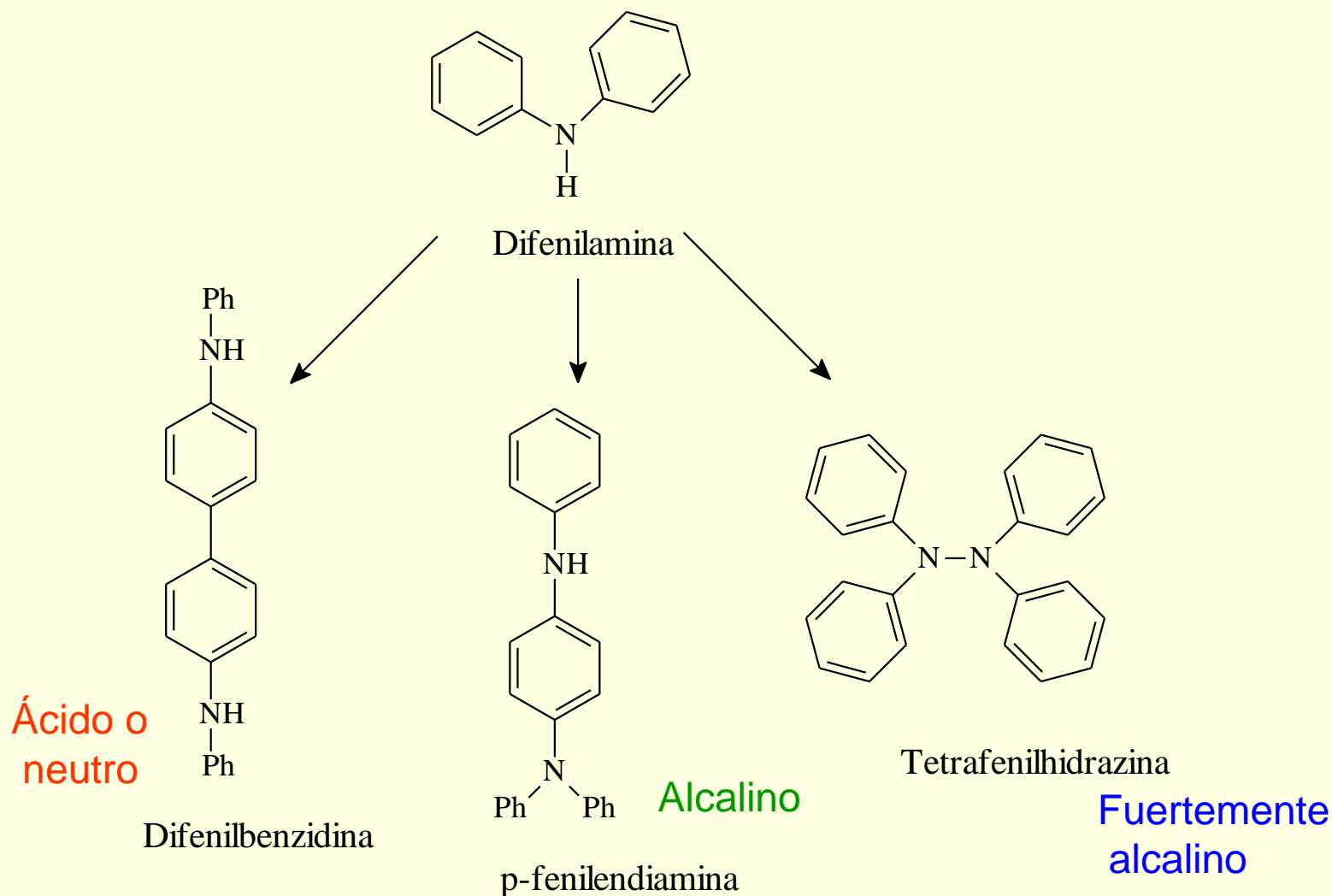
# Antecedentes

---

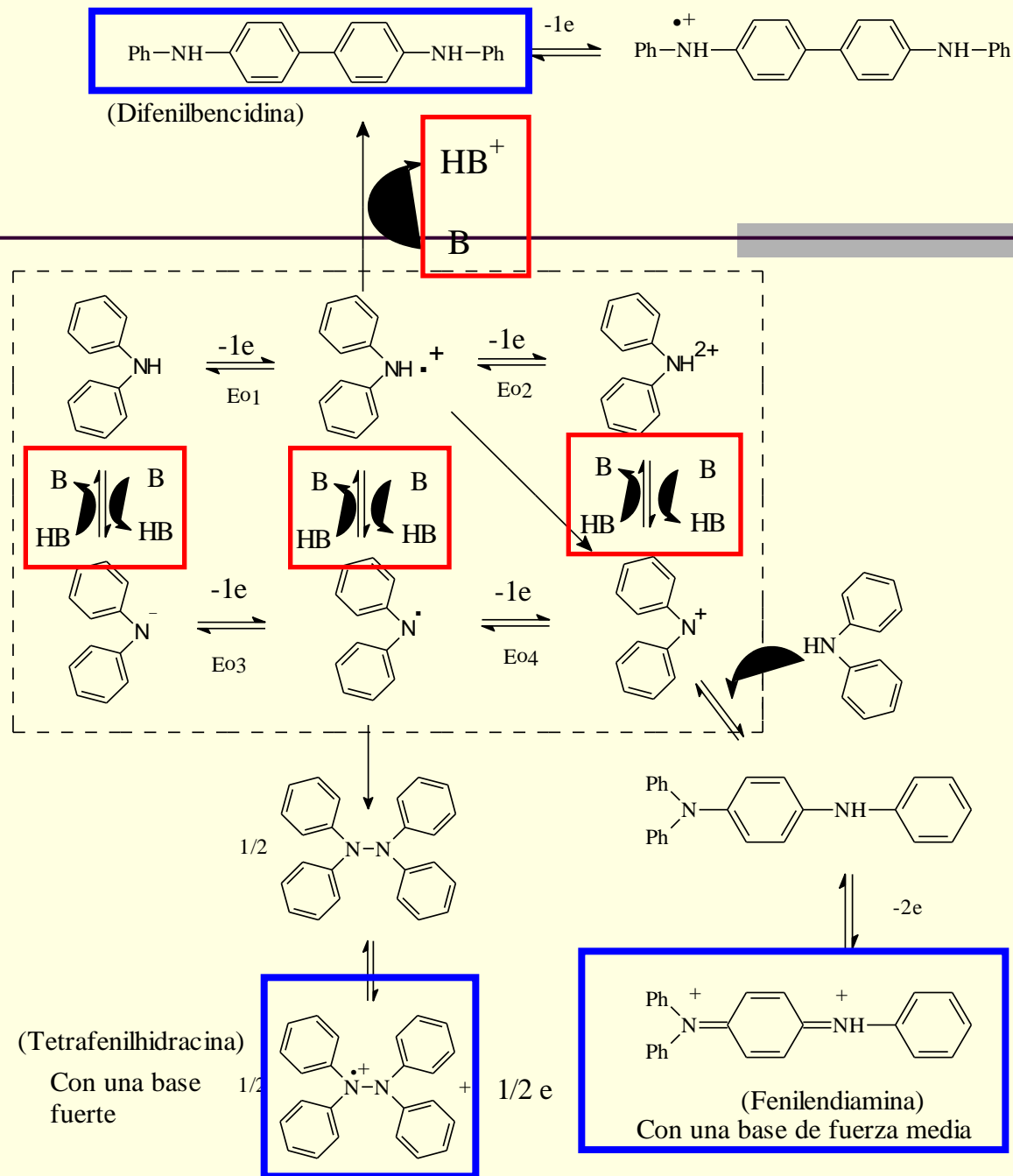
- Las reacciones electroquímicas de oxidación y de reducción:
  - Dependen del disolvente
  - Dependen de las condiciones de acidez del medio
  - Las rutas mecanísticas pueden dirigirse al usar amortiguadores ácido-base

# Antecedentes

- Electrooxidación de difenilamina (productos obtenidos)



# Electrooxidación de difenilamina

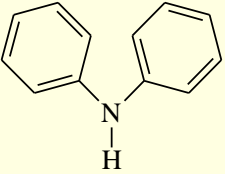
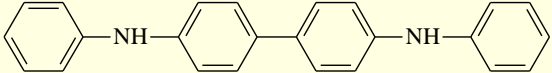
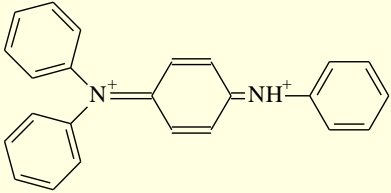
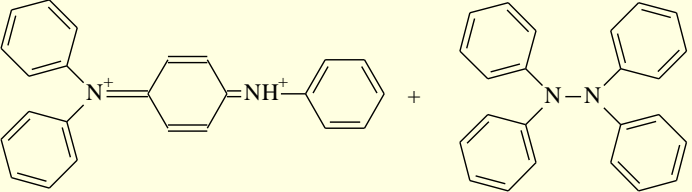
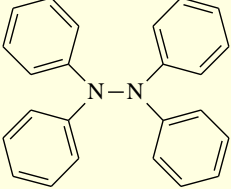




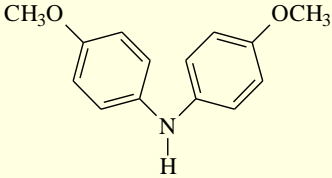
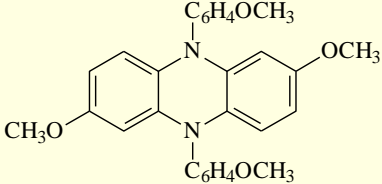
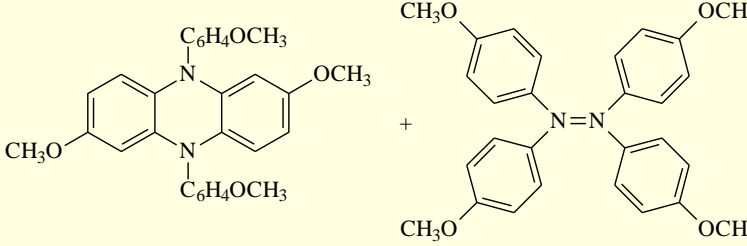
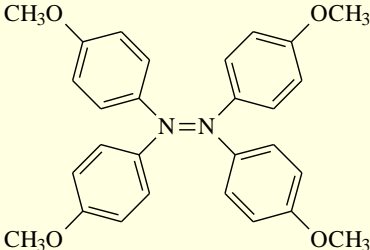
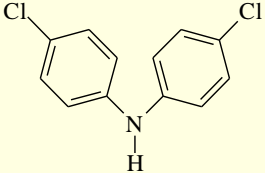
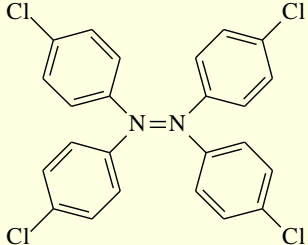
# Antecedentes

Tabla 2.3

Productos de electrooxidación de la difenilamina en presencia de diferentes medios de reacción y diferentes niveles de acidez<sup>(16)</sup>.

Compuesto	Medio de reacción	Producto obtenido
	En medio neutro o ácido.	
	En presencia de <b>Lutidina</b> <b>Lut/Ph<sub>2</sub>NH = 1:1</b>	
	En presencia de <b>Lutiduna</b> <b>Lut/Ph<sub>2</sub>NH &gt; 1</b>	
	En presencia de <b>cianuro</b>	 alrededor de 80%

Productos de electrooxidación de derivados de la difenilamina en presencia de diferentes medios de reacción y diferentes niveles de acidez<sup>(17)</sup>.

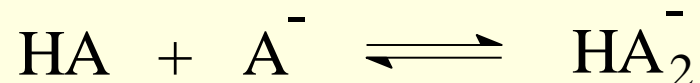
Compuesto	Medio de reacción	Producto obtenido
	En presencia de <b>lutidina</b>	
	En presencia de <b>acético-acetato</b>	
	En presencia de <b>cianuro</b>	
	En presencia de <b>lutidina</b>	

# Antecedentes

- Medio de reacción
  - Estudios de equilibrios químicos en disolventes no acuosos
    - Reacciones de disociación simple



- Reacciones de homoconjugación

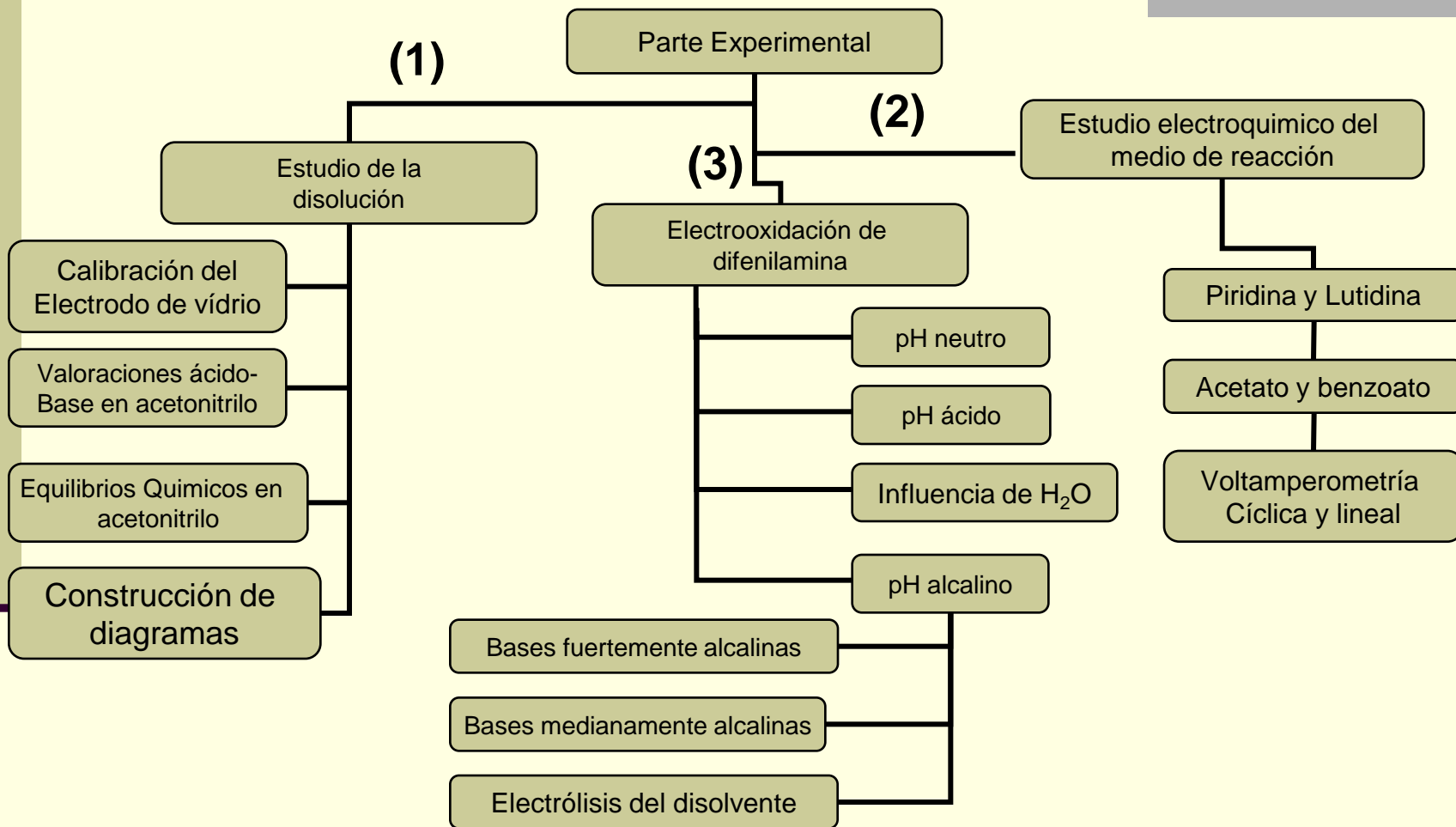


# Objetivos

---

- **Establecer las condiciones para la determinación del valor de pH en el acetonitrilo, mediante un electrodo de vidrio comercial, utilizando amortiguadores ácido base de pH conocido y determinar experimentalmente los valores de pH.**
- **Demostrar que la oxidación electroquímica de la difenilamina depende de las condiciones de acidez del medio de reacción y que el mecanismo de electrooxidación cambia al variar el pH.**
  - **Realizar el estudio de la electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo en condiciones de amortiguamiento a pH neutro y ácido.**
  - **Realizar la electrooxidación de la difenilamina en condiciones de amortiguamiento a pH alcalino. Proponer un mecanismo de electrooxidación en presencia de bases de fuerza moderada.**
  - **Evaluar la influencia de bases orgánicas tipo piridina y carboxilo en el mecanismo de electrooxidación de difenilamina.**

# Resultados





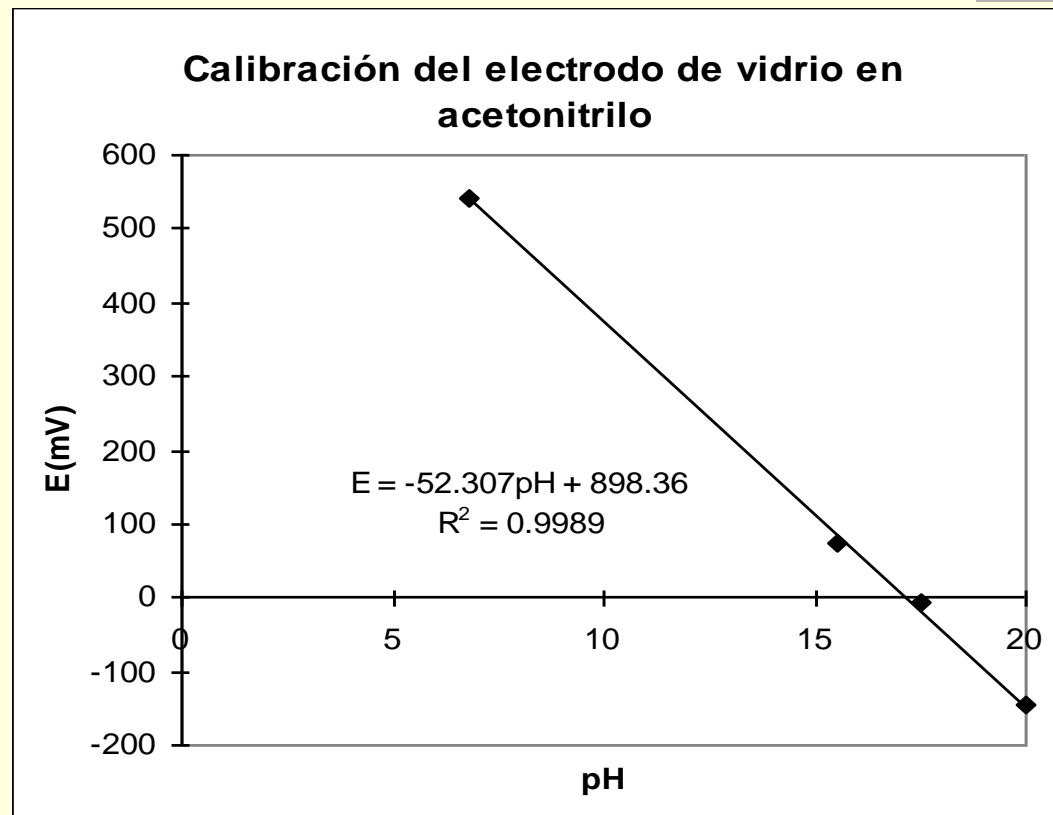
# Amortiguadores de pH en acetonitrilo

Valores de pH obtenidos con diferentes cantidades totales en mmol de base sódica y ácido conjugado en el acetonitrilo

	<b>Amortiguador</b>	<b>cantidades(mmol)</b>	<b>pH</b>
Benzoato de sodio	NaBz (sat)	0.05	20.2
Benzoato de sodio/Ác. Benzoico	NaBz (sat)/HBz	0.05/0.05	17.5
Salicilato de sodio/Ác. Salicílico	NaSal (sat)/HSal	0.05/0.05	14.5
Metanosulfonato de sodio/Ác. Metanosulfónico	NaMet (sat)/HMet	0.05/0.05	6.8

Las cantidades presentadas corresponden a la cantidad total de base y la cantidad total de ácidos mezclados

# Calibración del electrodo de vidrio en acetonitrilo



Gráfica típica obtenida en los experimentos de calibración del electrodo de vidrio en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, utilizando los amortiguadores ácido base: NaBz, HBz/NaBz, NaSal/HSal, NaMet/HMet.

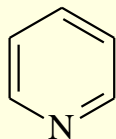


# Medio de reacción

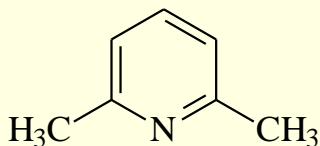
## ■ Amortiguadores ácido-base

Valores de constantes de acidez, de homoconjugación reportadas

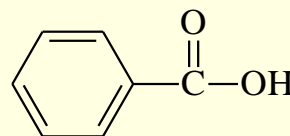
Amortiguador	pKa	log $\beta$
Piridina (0.02M)	12.3	-
2,6-lutidina (0.02M)	15	-
Benzoato de tetraetilamonio (0.01M)	20.7	3.7
Acetato de tetraetilamonio (0.01M)	22.3	3.6



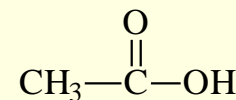
Piridina



2,6-lutidina

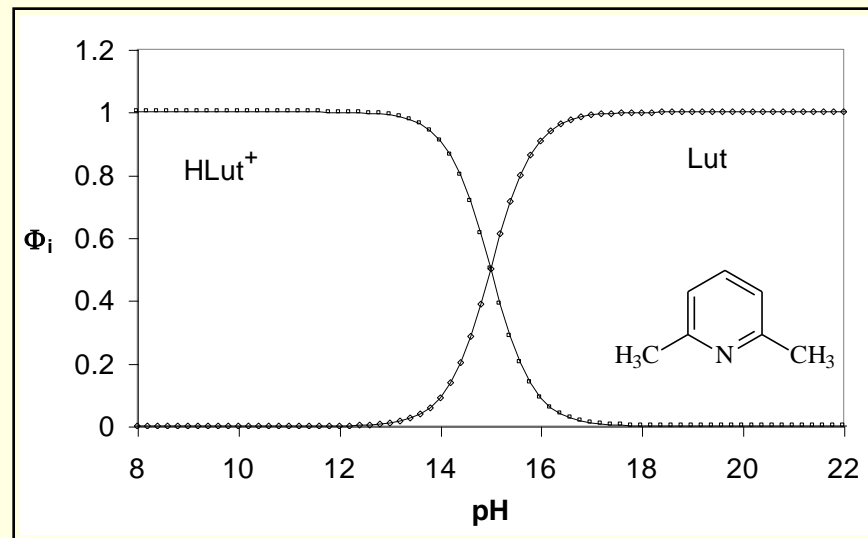
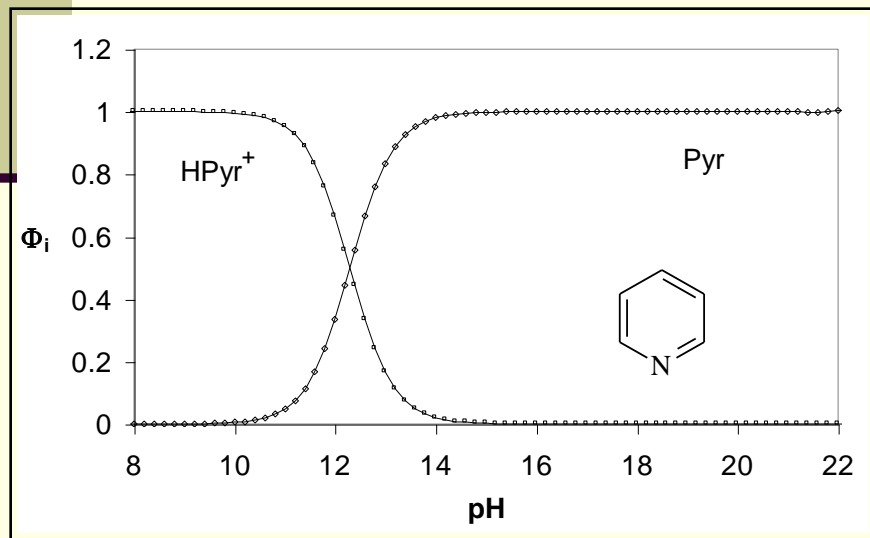
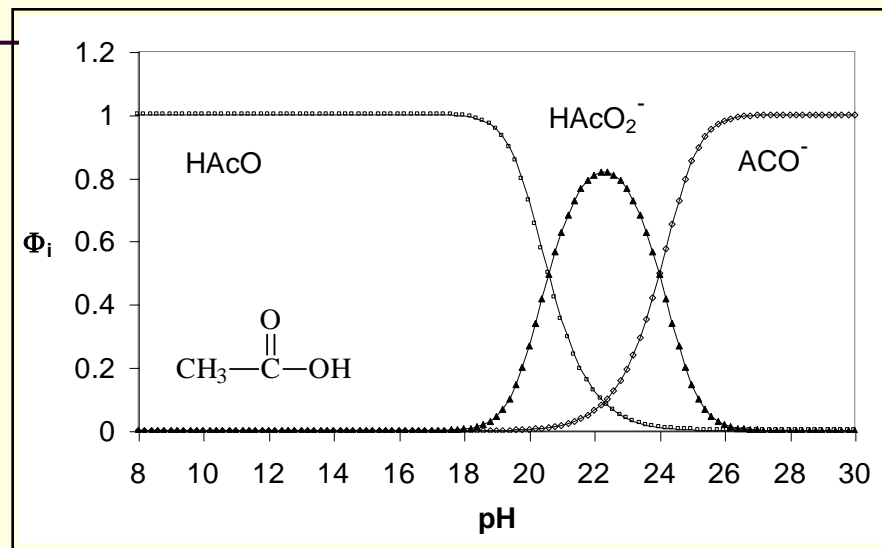
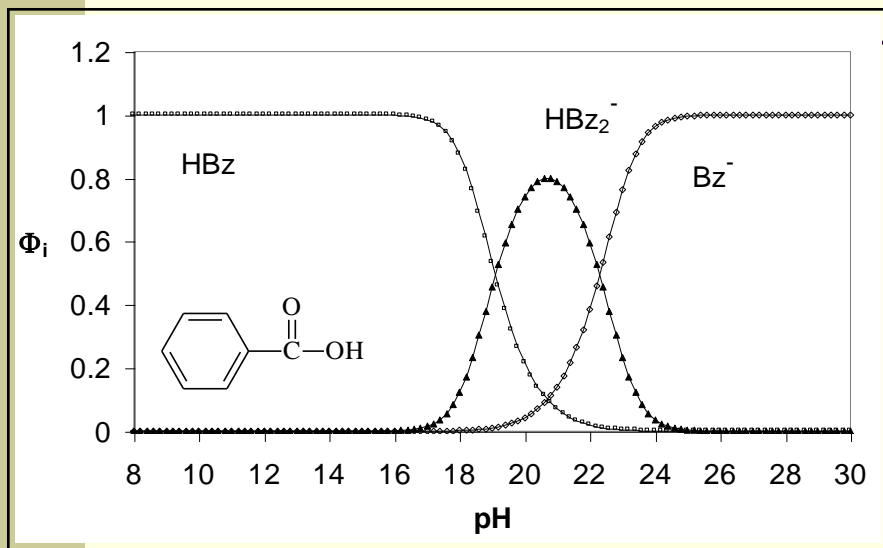


benzoato

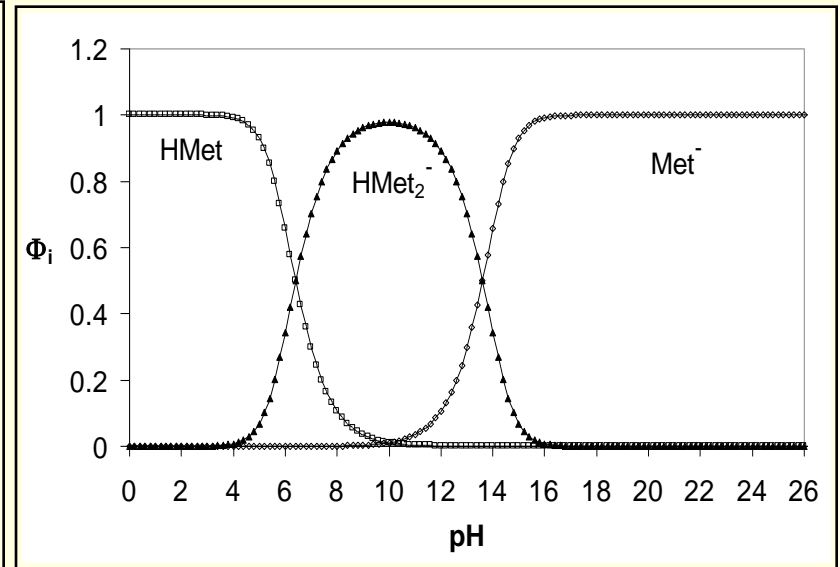
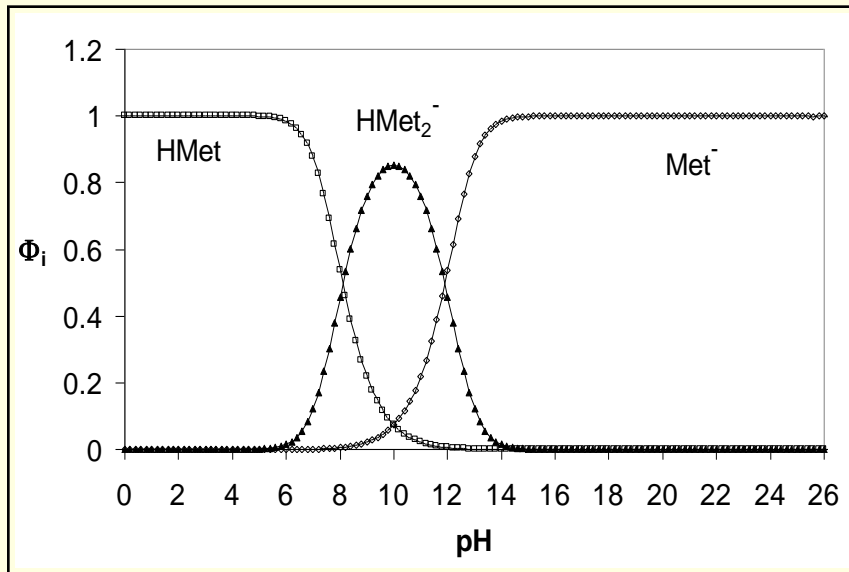


acetato

# Medio de reacción



# Medio de reacción



Diagramas de distribución de especies ácido base para (a) ácido metansulfónico 0.01M; (b) ácido metansulfónico 0.5M

# Medio de reacción con una base insoluble

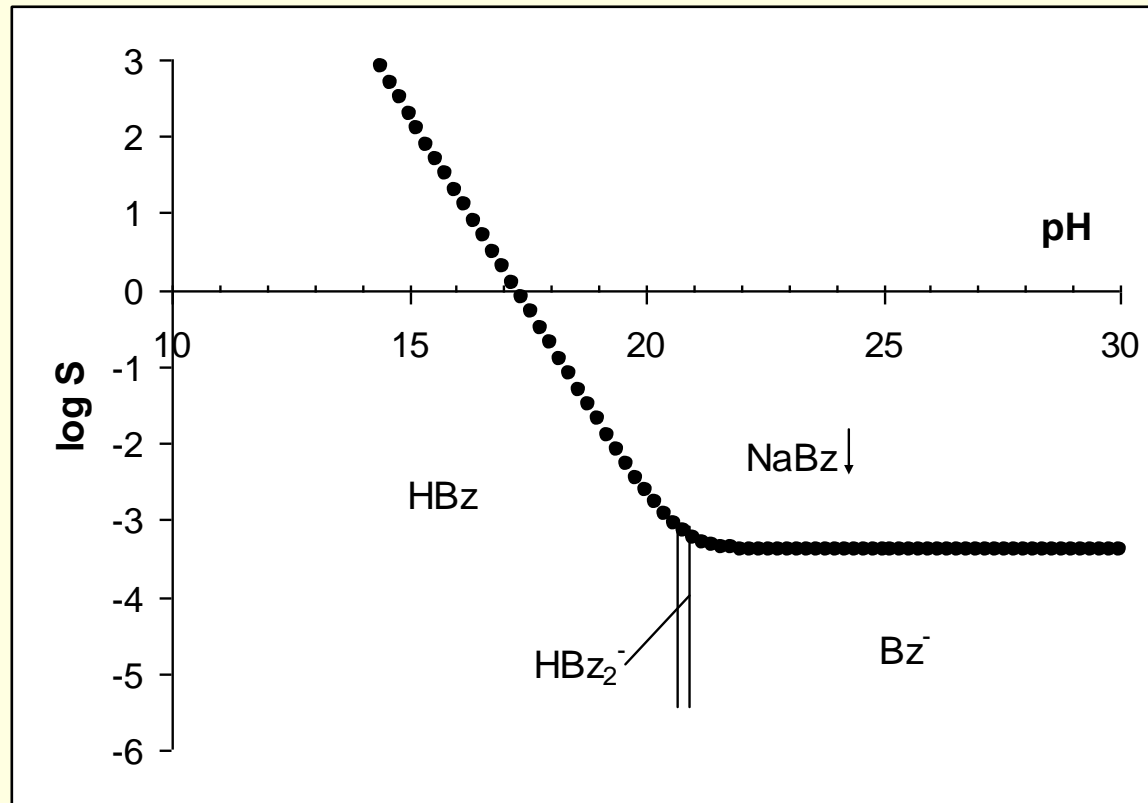
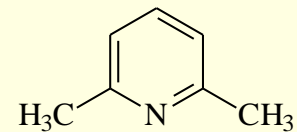
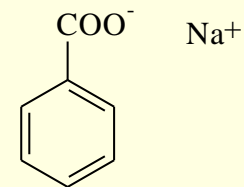
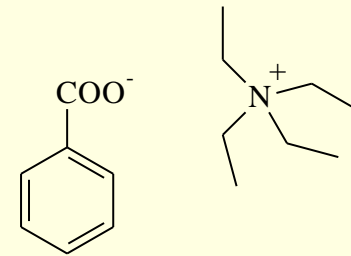
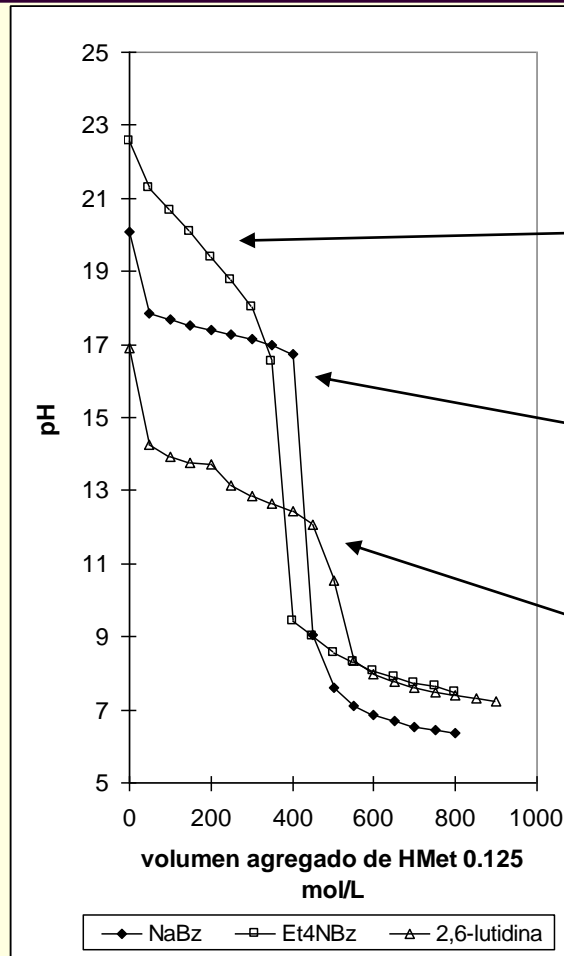


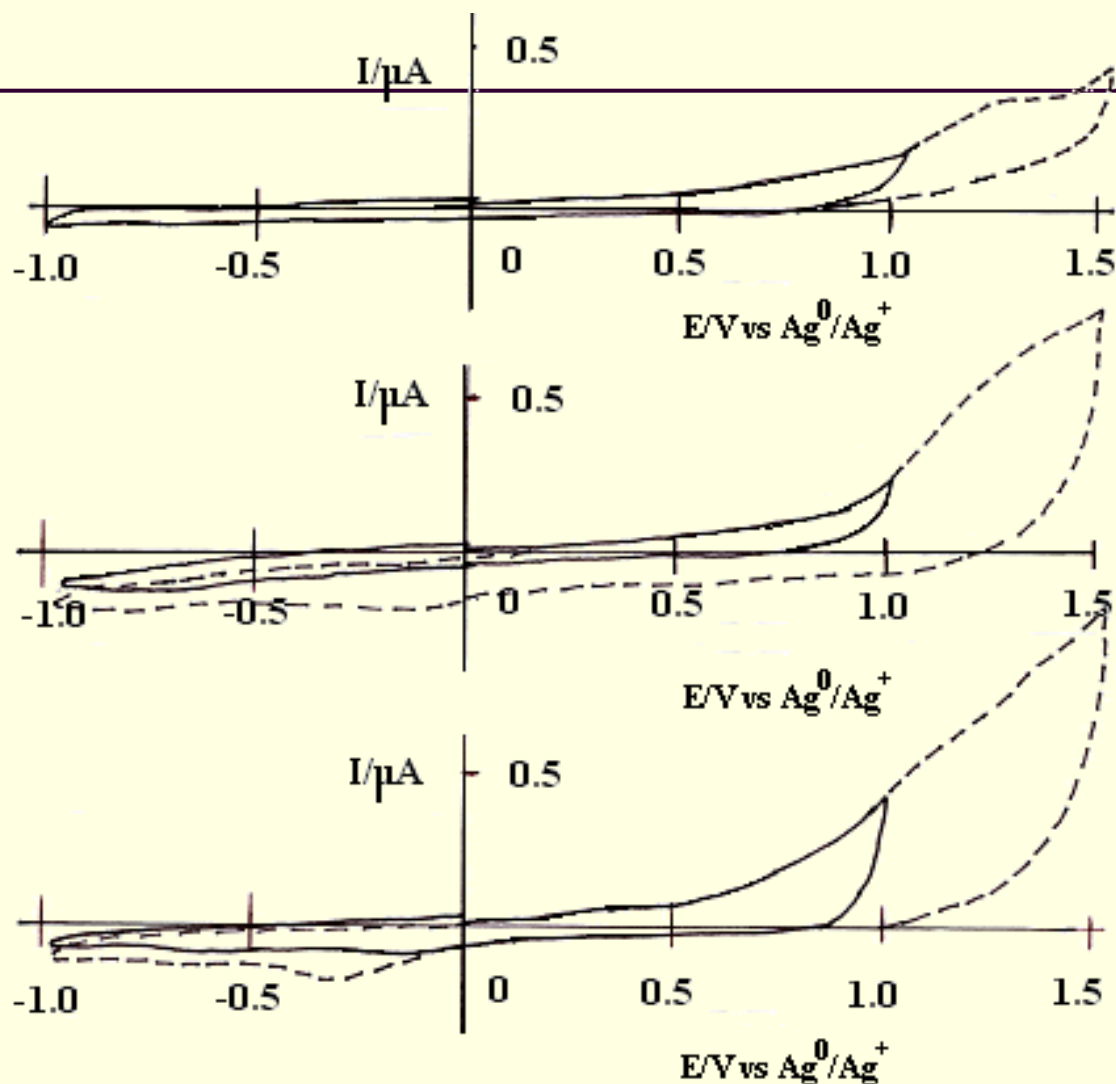
Diagrama de solubilidad-predominio para el sistema de benzoato de sodio en acetonitrilo.

# Valoración de bases en acetonitrilo

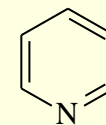


Valoración de 2,6-lutidina, benzoato de tetraetilamonio y benzoato de sodio con ácido metanosulfónico en el acetonitrilo.

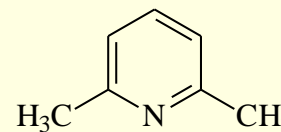
# Estudio electroquímico del medio de reacción



Sin amortiguamiento



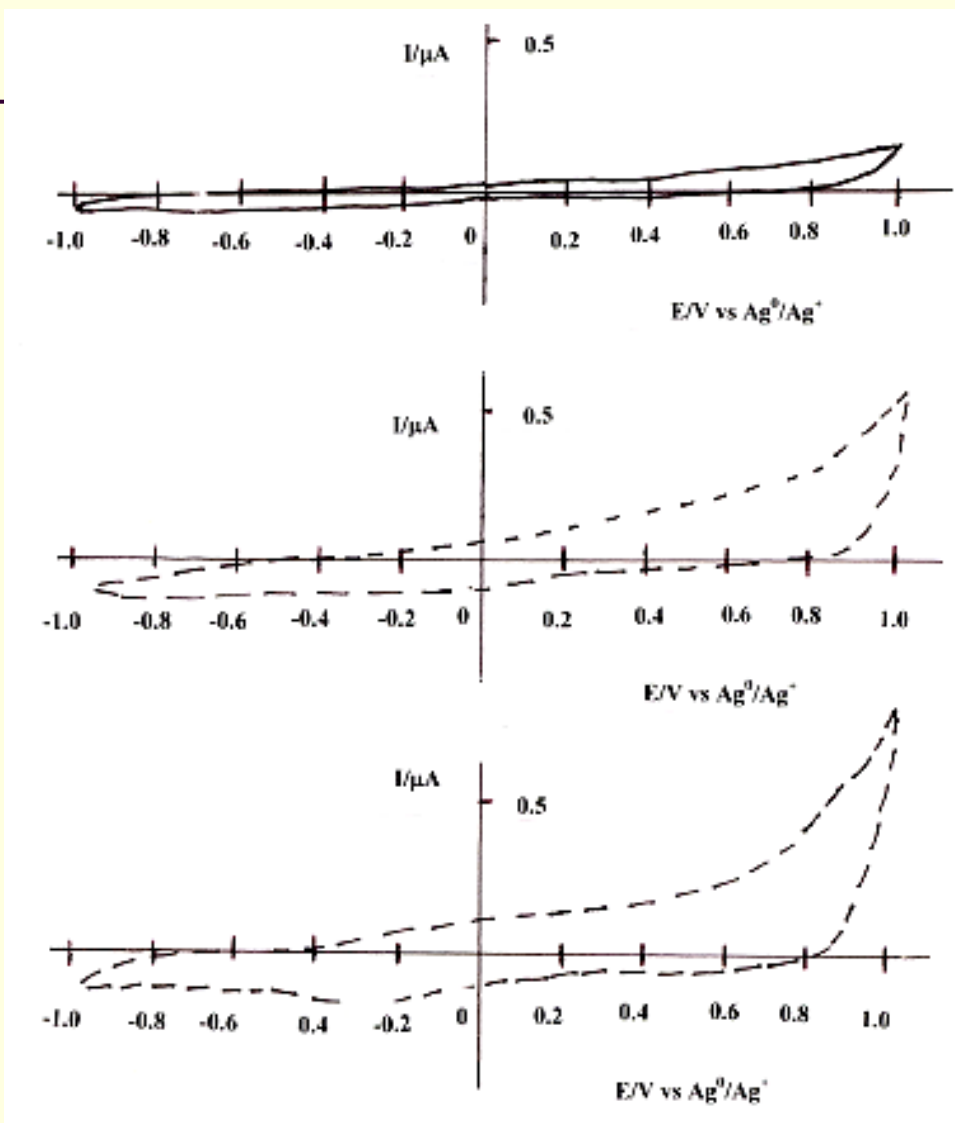
Piridina



2,6-lutidina

Dominios de electroactividad típicos de 0.1M TBAP en presencia de diferentes amortiguadores. Velocidad de barrido: 50 mV/s. (a) En ausencia de amortiguador; (b) piridina 0.02M; (c) 2,6-lutidina 0.02M

# Estudio electroquímico del medio de reacción



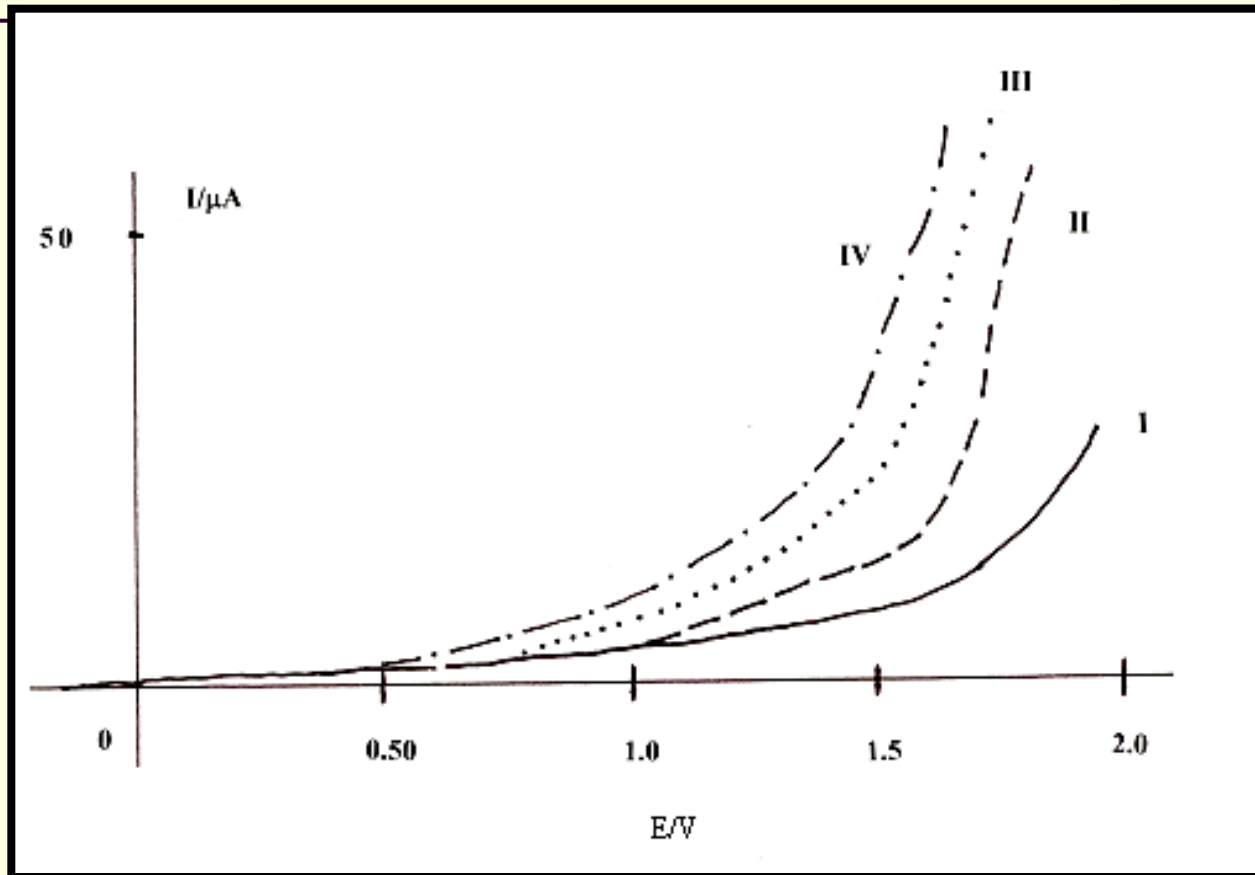
Sin amortiguamiento

← Benzoato

← Acetato

Dominios de electroactividad típicos de 0.1M TBAP en presencia de diferentes amortiguadores. Velocidad de barrido: 50 mV/s. (a) Benzoato de sodio saturado; (b) benzoato de tetraetilamonio 0.02M; (c) acetato de tetraetilamonio 0.02M

# Estudio electroquímico del medio de reacción



Dominios de electroactividad típicos de 0.1M TBAP en presencia de diferentes amortiguadores. Velocidad de barrido: 50 mV/s. I: En ausencia de amortiguador; II: piridina 0.02M; III: 2,6-lutidina 0.02M; IV: benzoato de tetraetilamonio 0.02M



# Electrooxidación de difenilamina

---

- Sin amortiguamiento de pH
- En medio ácido (ácido metansulfónico)
- En presencia de agua

# Resultados experimentales

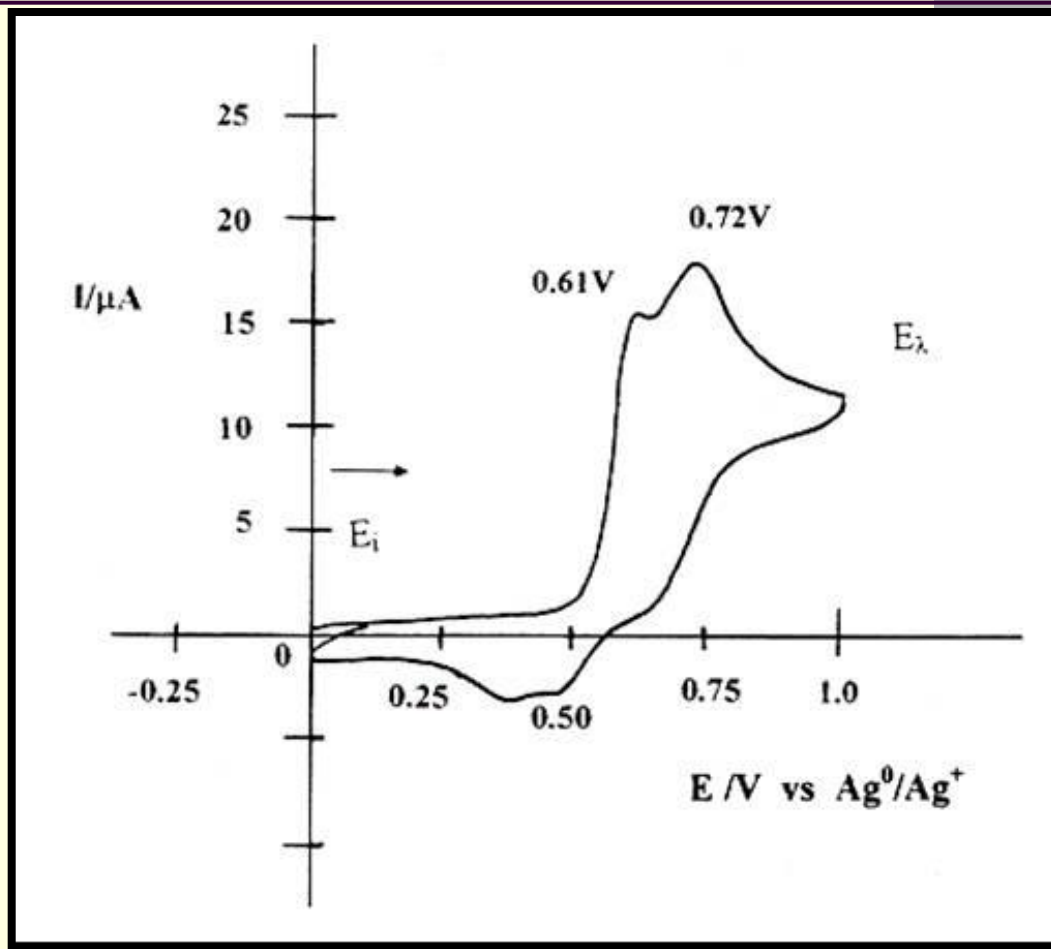
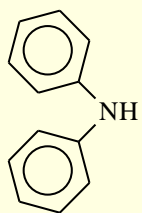
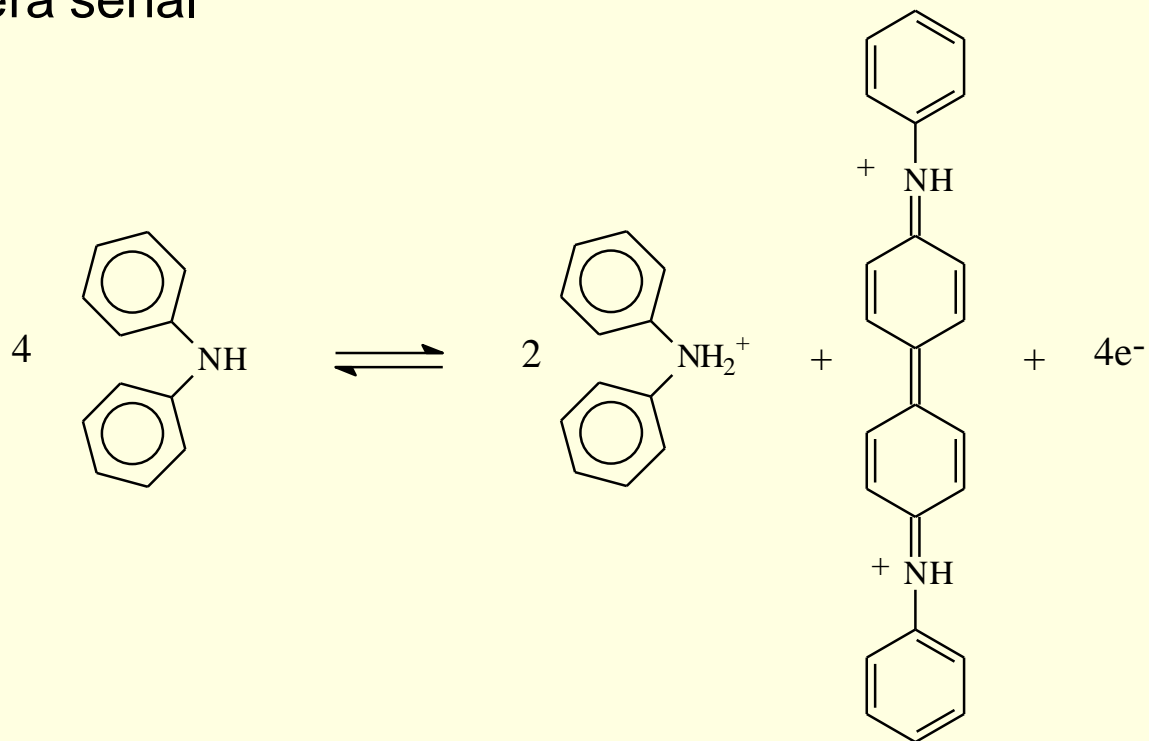


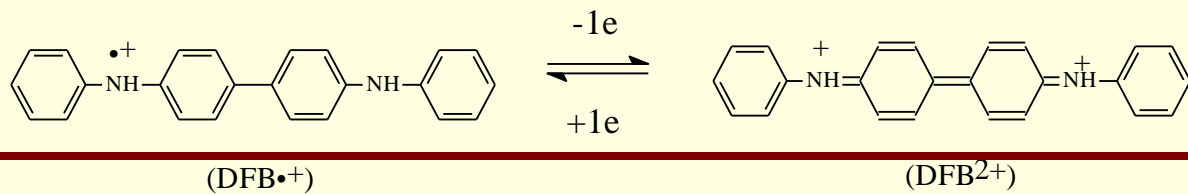
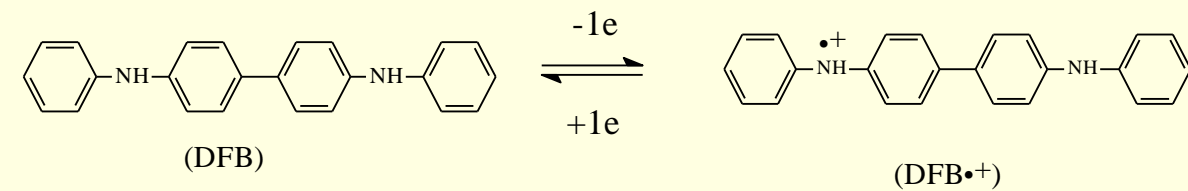
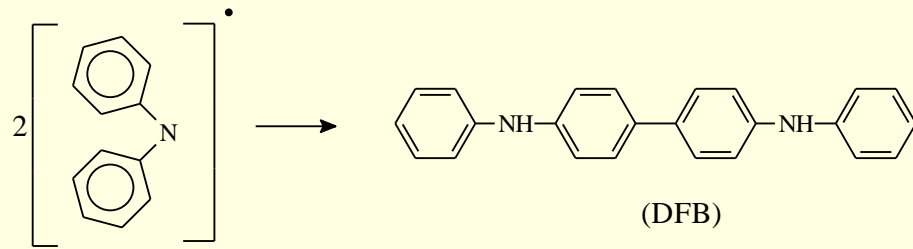
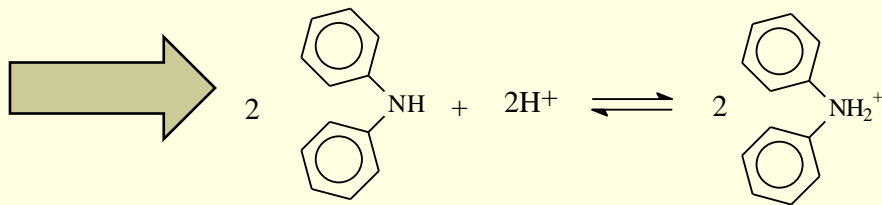
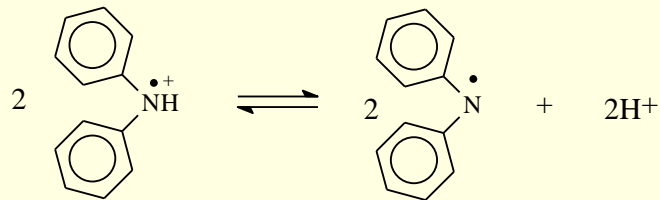
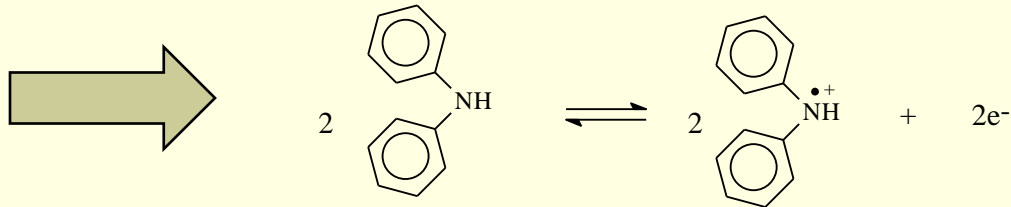
Figura 7.1 Electrooxidación de difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo,  $v = 50$  mV/s, electrodo auxiliar barra de oro, electrodo de referencia:  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ , electrodo de trabajo: platino.

# Resultados experimentales

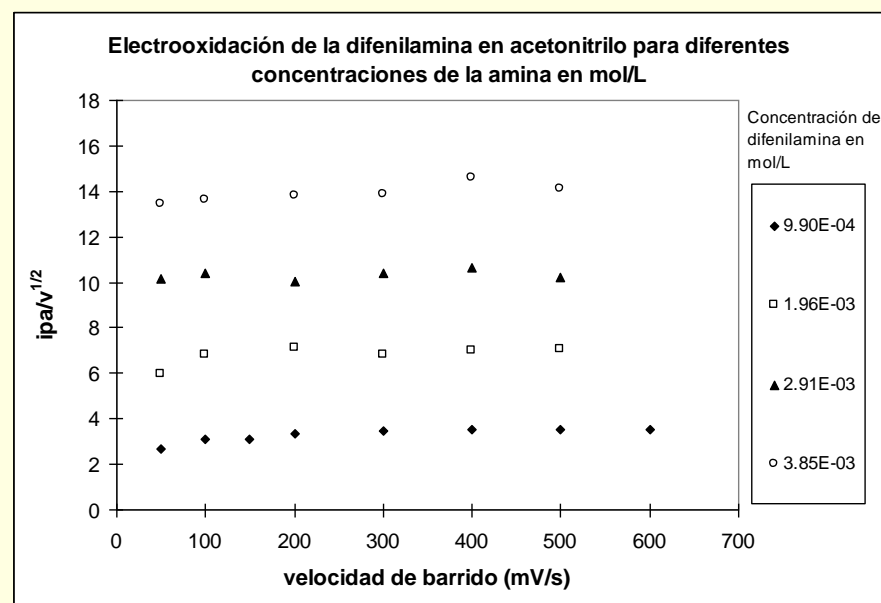
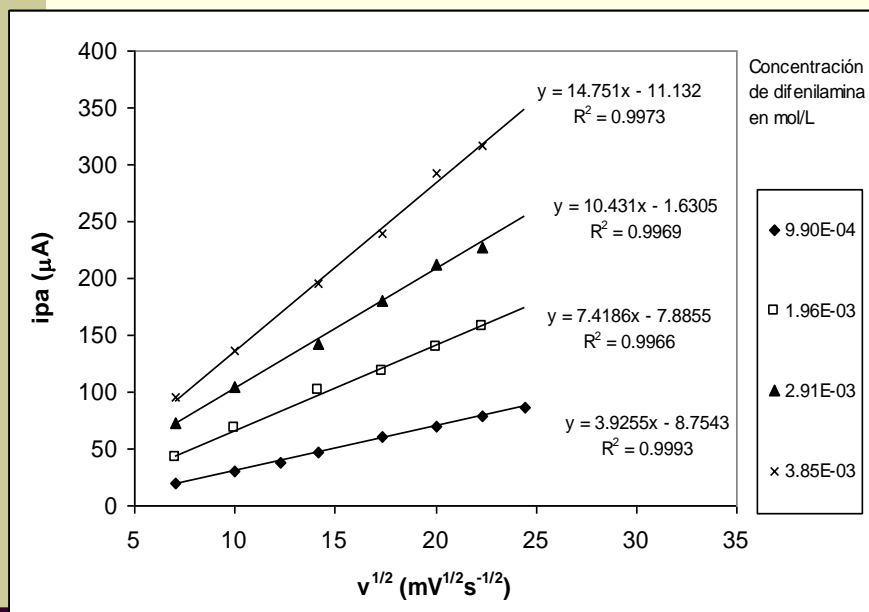
Reacción global de oxidación

Primera señal



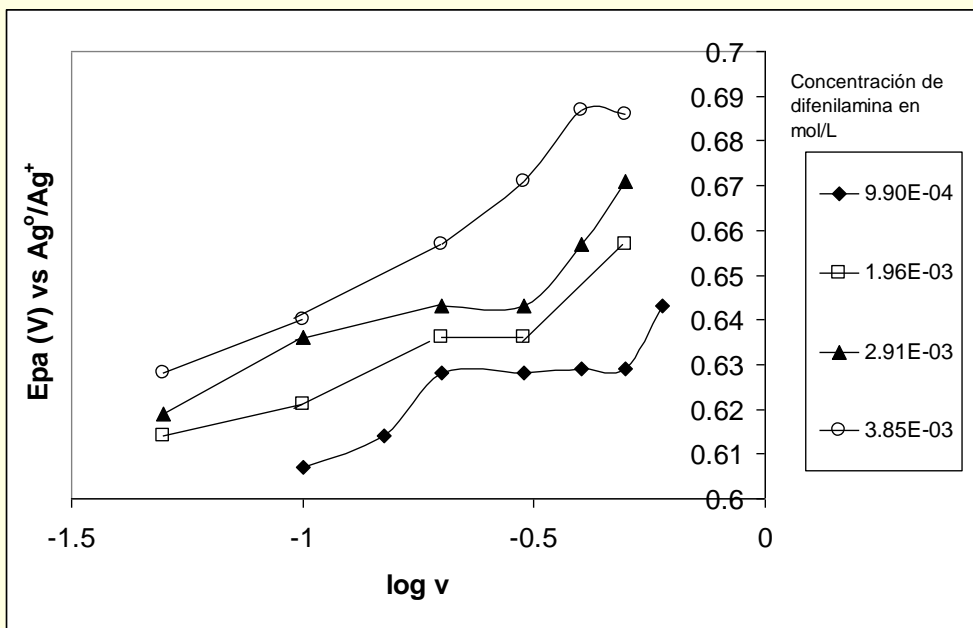


# Resultados experimentales



Electrooxidación de la difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo. (a) Variación de la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. (b) variación de  $i_{pa}/v^{1/2}$  en función de la velocidad de barrido.

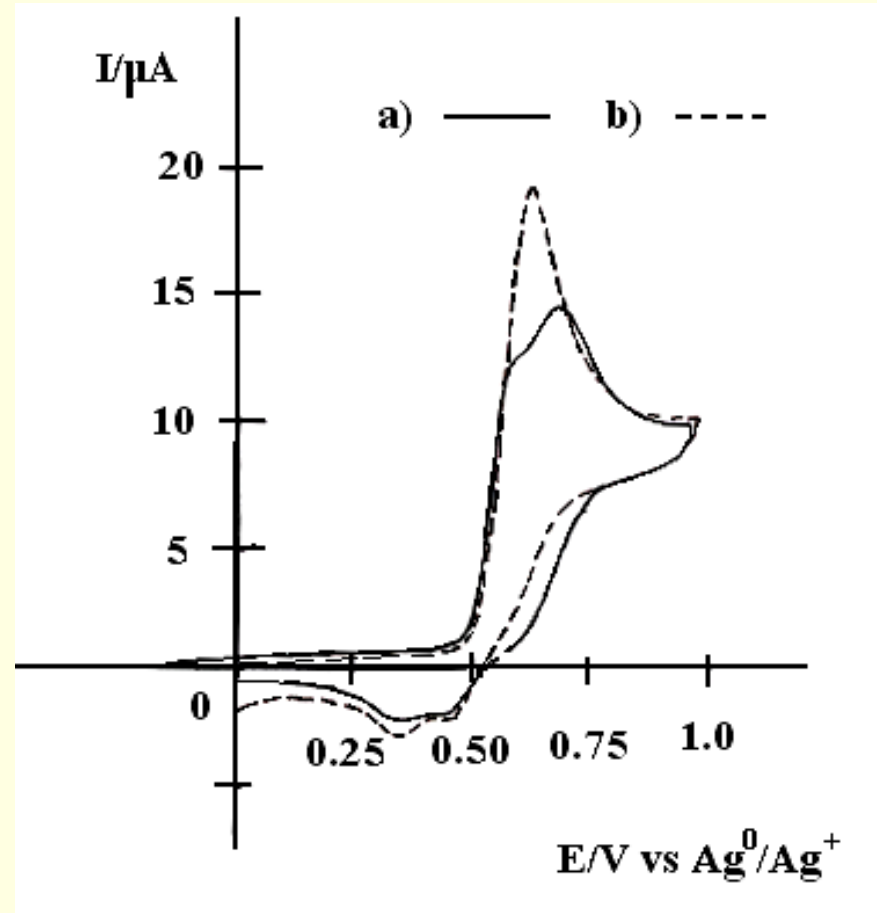
# Resultados experimentales



Variación del potencial de pico anódico respecto al logaritmo de la velocidad de barrido para la oxidación de la difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo para diferentes concentraciones de DFA: (a) 0.99mM; (b) 1.96 mM; (c) 2.91 mM y (d) 3.85mM

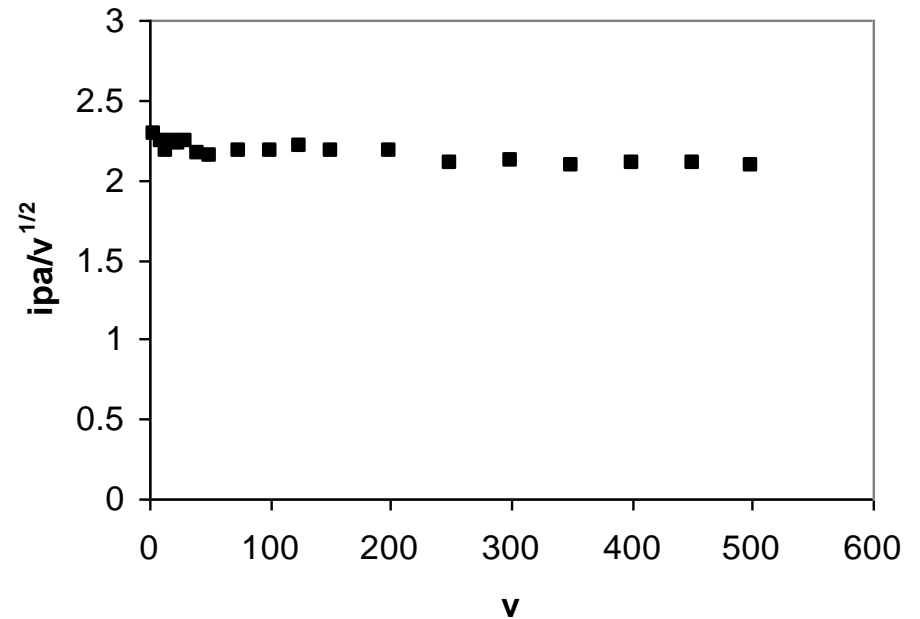
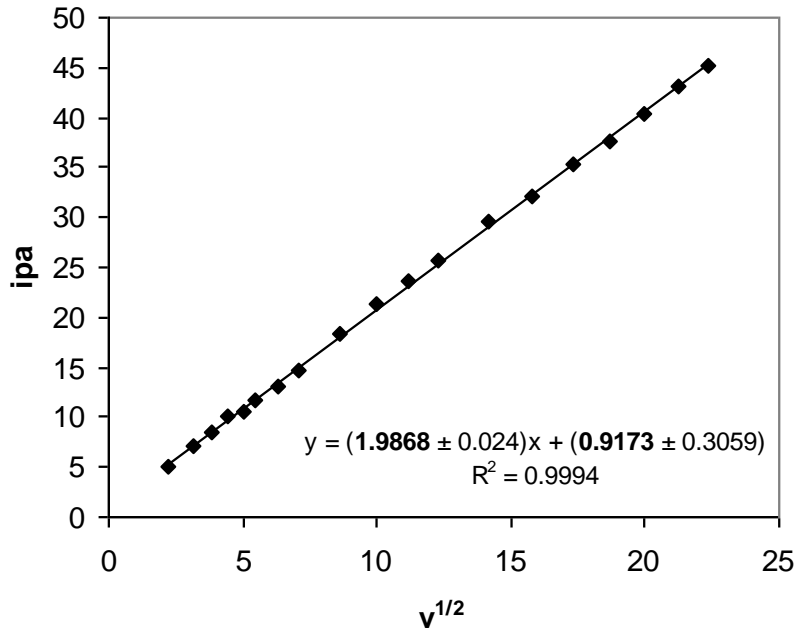
# Influencia de ácido metansulfónico

CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H



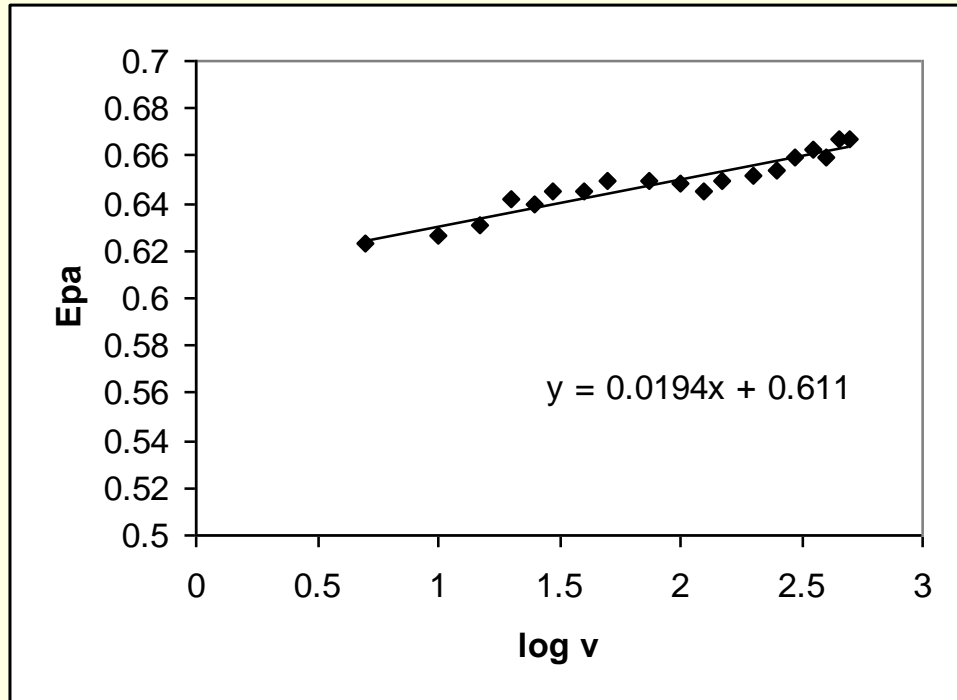
Voltamperogramas cíclicos para la electrooxidación de la difenilamina 1mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo,  $v = 25 \text{ mV/s}$ , electrodo auxiliar: barra de oro, electrodo de referencia:  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ , electrodo de referencia: platino. (a) medio sin amortiguamiento, (b) ácido metanosulfónico 0.01M., pH 5.09.

# Influencia de ácido metansulfónico

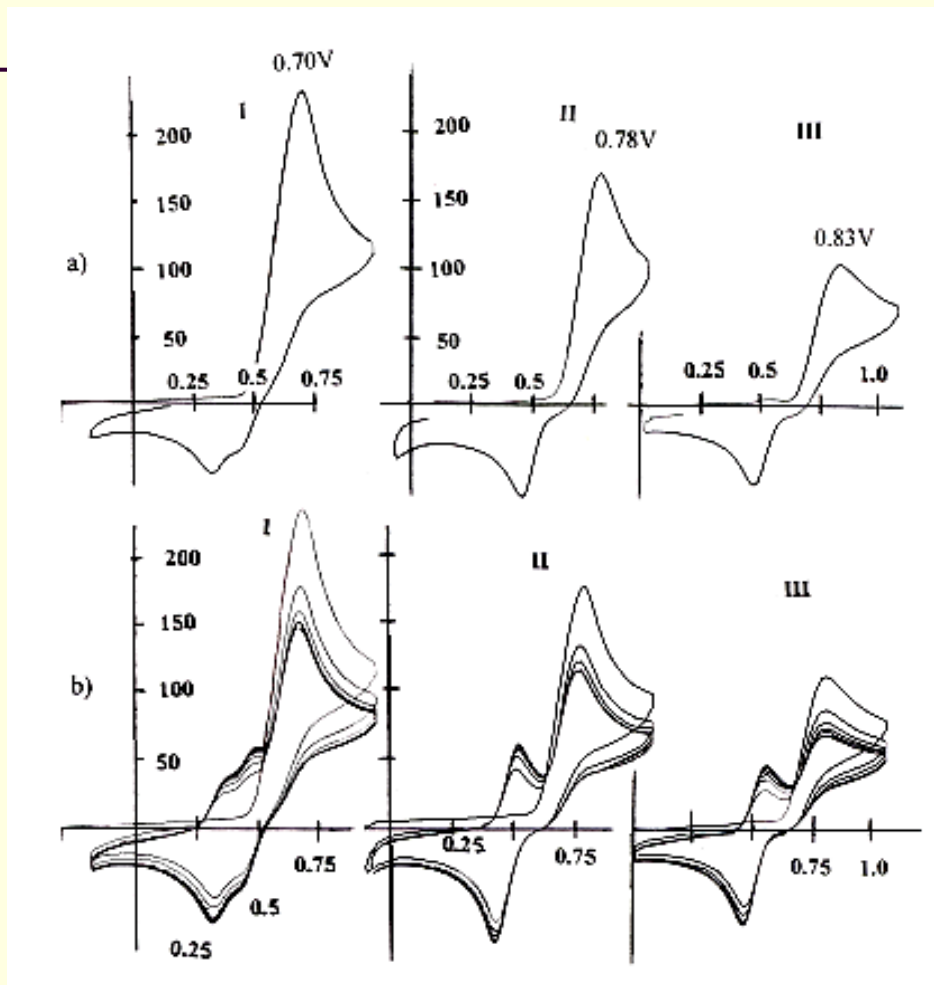
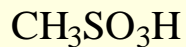




# Influencia de ácido metansulfónico

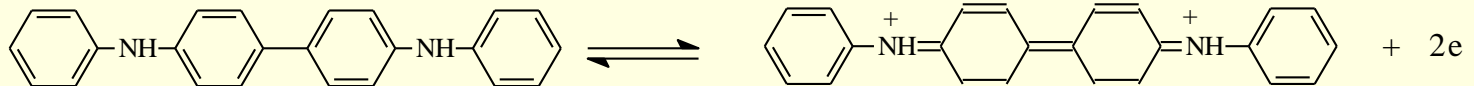
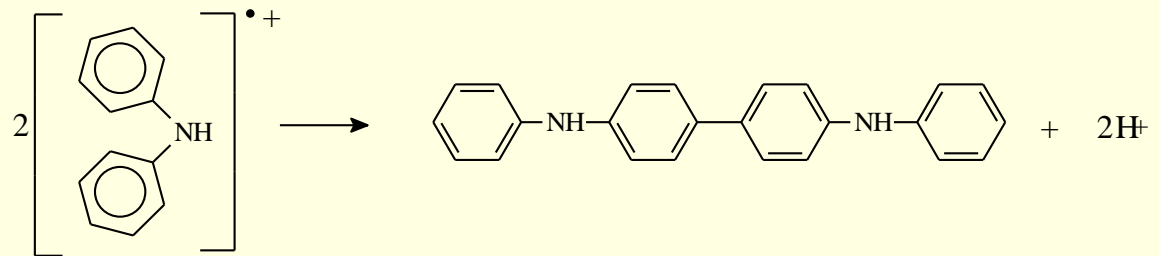
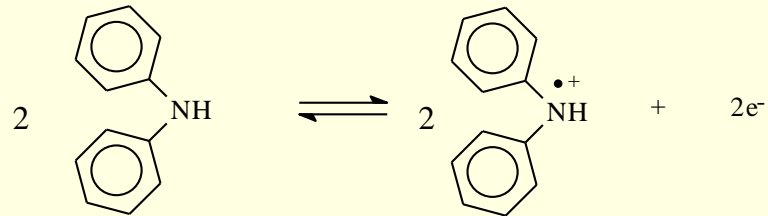
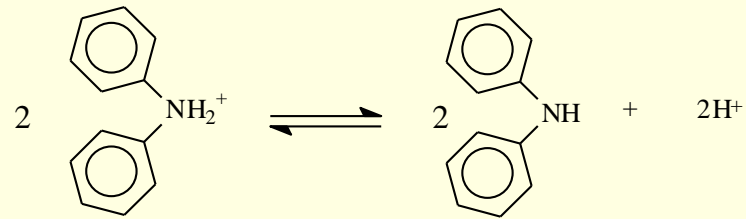


# Influencia de ácido metansulfónico



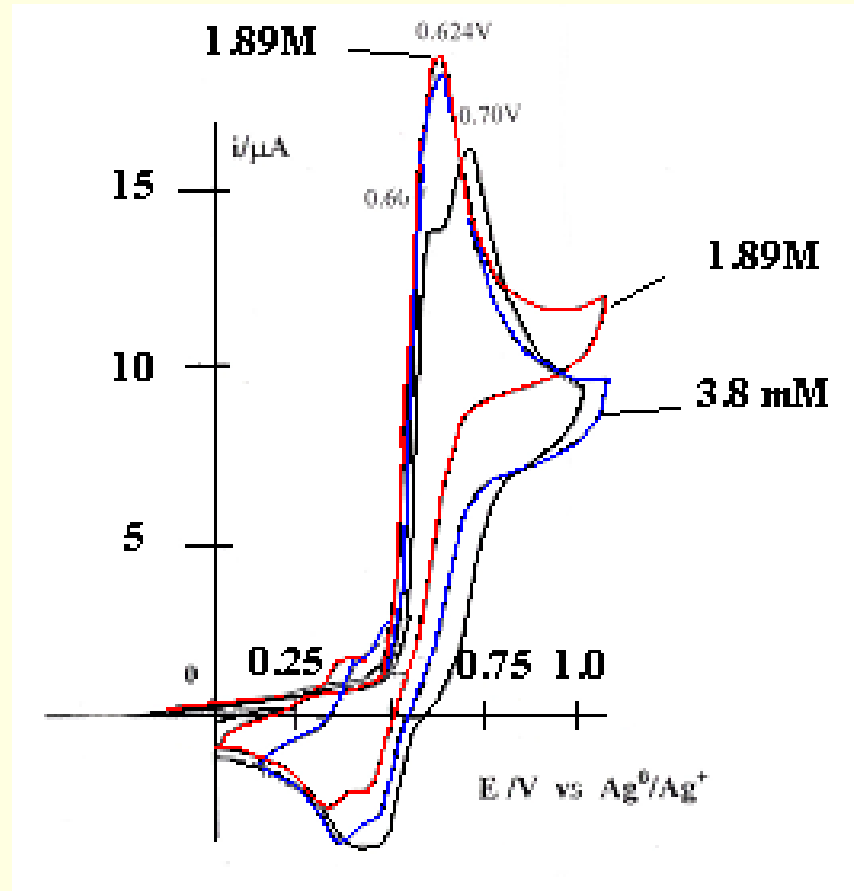
Voltamperogramas cíclicos para la electrooxidación de la difenilamina 1mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo,  $\nu = 25 \text{ mV/s}$ , electrodo auxiliar: barra de oro, electrodo de referencia:  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ , electrodo de referencia: platino. (a) medio sin amortiguamiento, (b) ácido metanosulfónico 0.01M., pH 5.09.

# Influencia de ácido metansulfónico



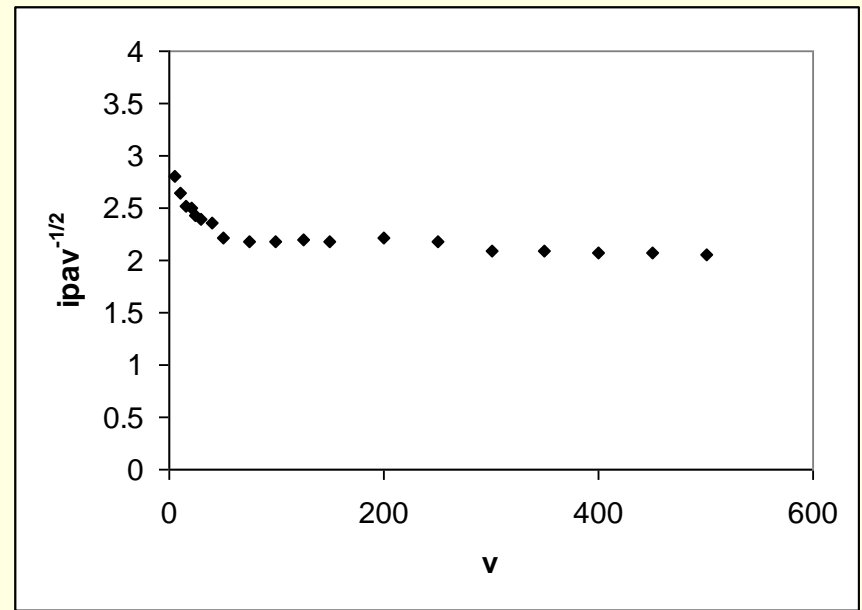
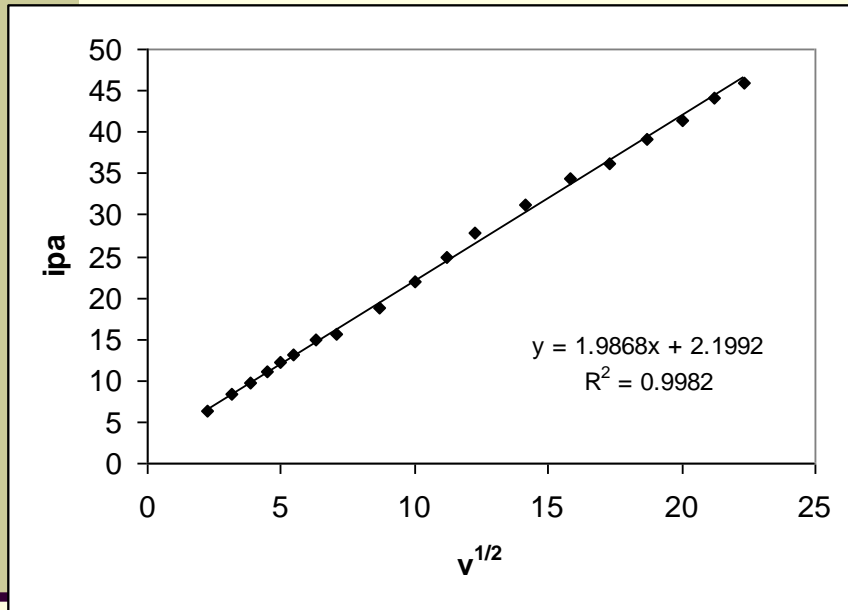
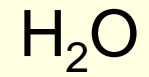
# Influencia del agua

H<sub>2</sub>O



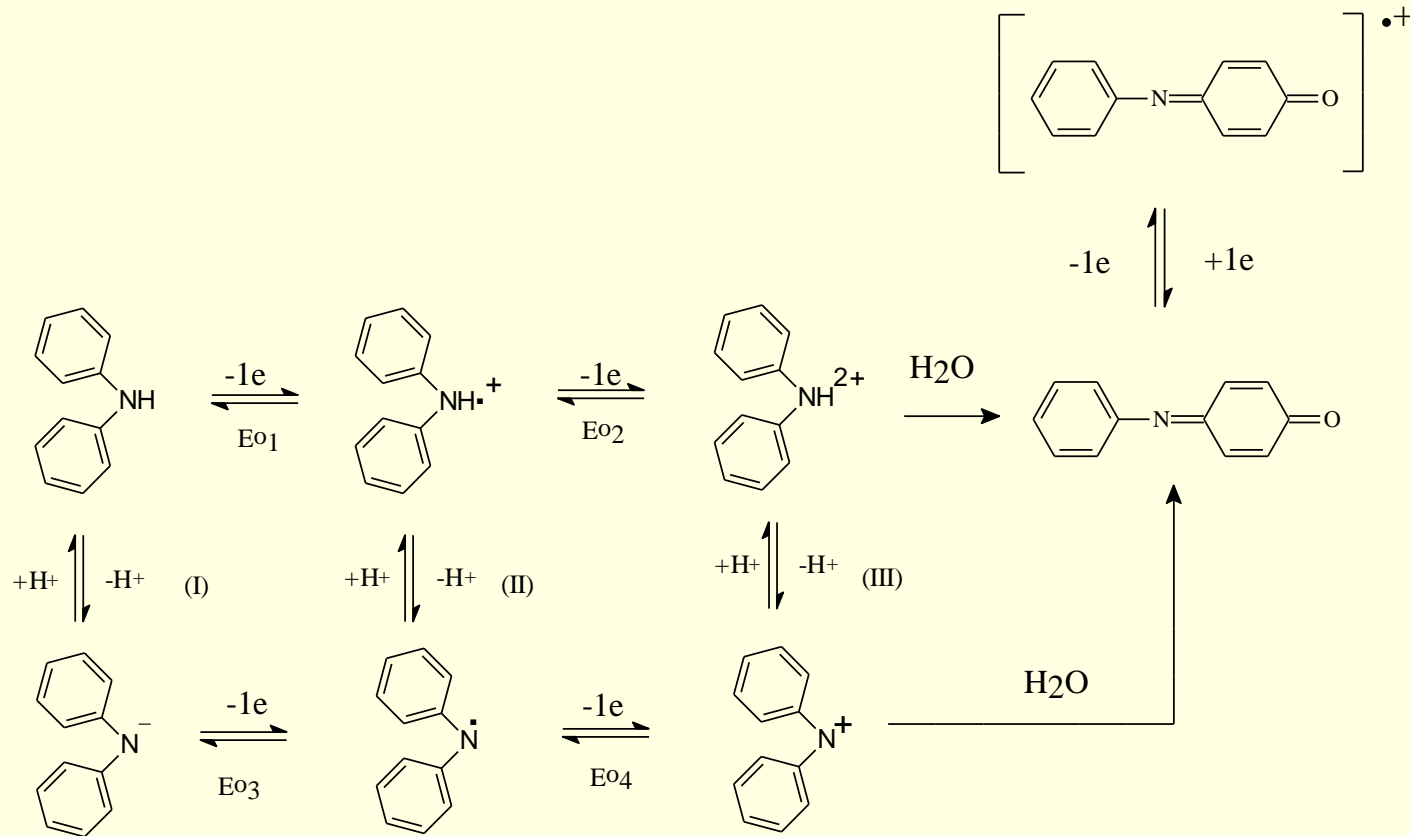
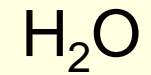
Influencia de la concentración de agua en el voltamperograma de Electrooxidación de 1 mM difenilamina en acetonitrilo

# Influencia del agua



Influencia de la concentración de agua en la variación de  $ipa \cdot v^{1/2}$

# Influencia del agua



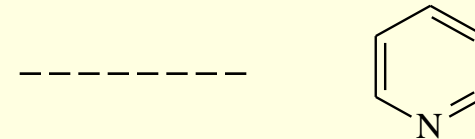
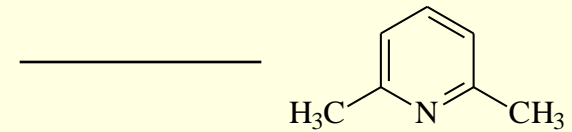
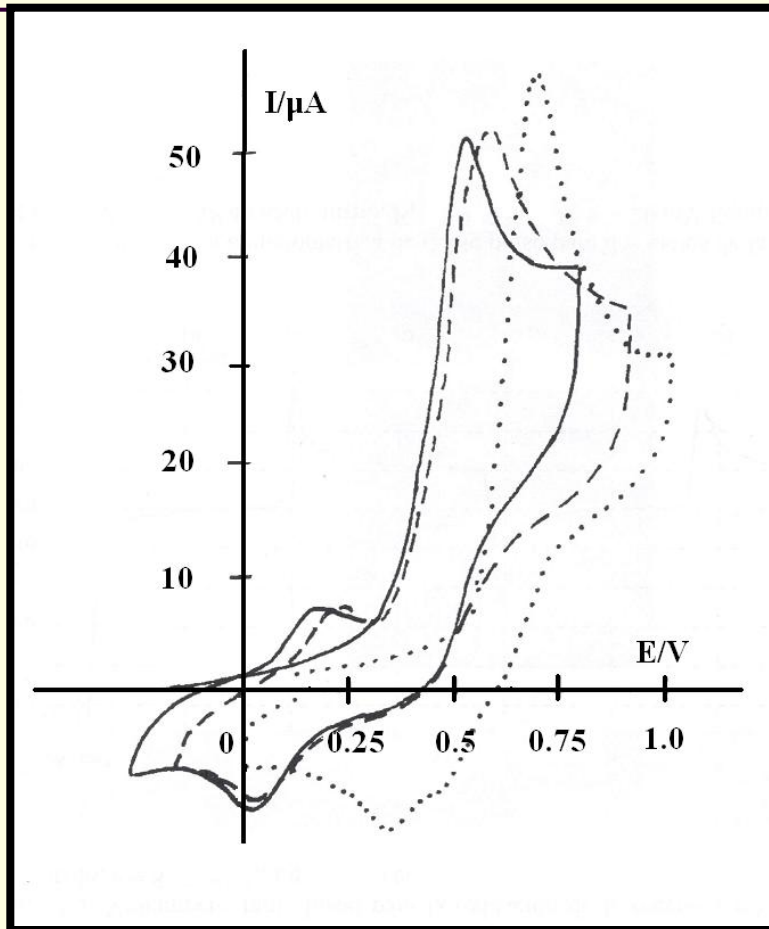
Influencia de la concentración de agua en el mecanismo de electrooxidación de difenilamina

# Medio alcalino

---

- Piridina
- 2,6-lutidina
- Benzoato de sodio
- Benzoato de tetraetilamonio
- Acetato de tetraetilamonio
- $\text{CH}_2\text{CN}^-$

# Influencia de piridina y lutidina

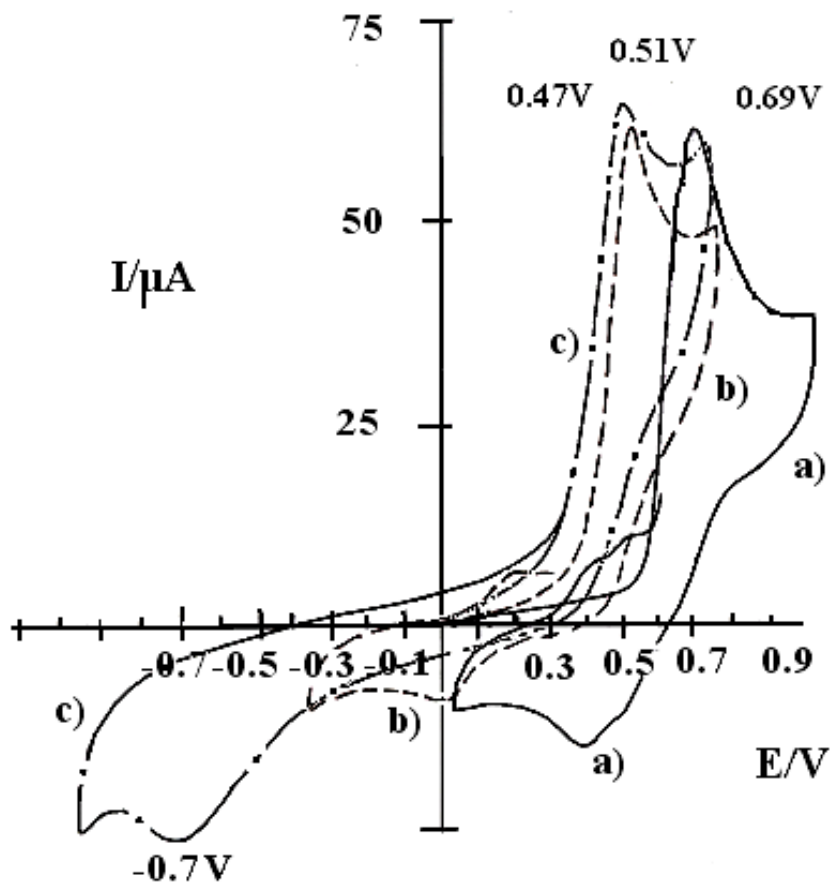
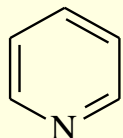


$v = 500 \text{ mV/s}$

Voltamperogramas cíclicos de electrooxidación de difenilamina en presencia de dos equivalentes de piridina y de 2,6-lutidina

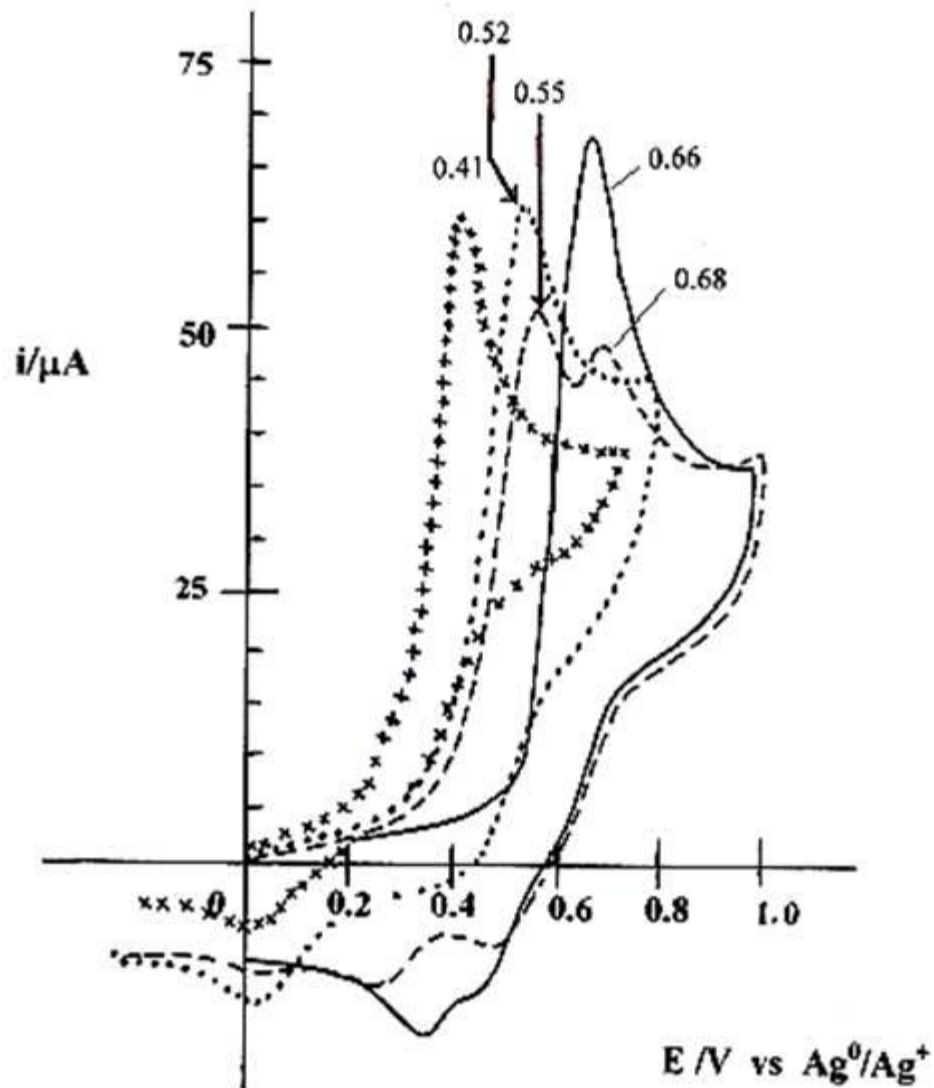
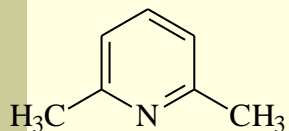


# Influencia de la concentración de piridina

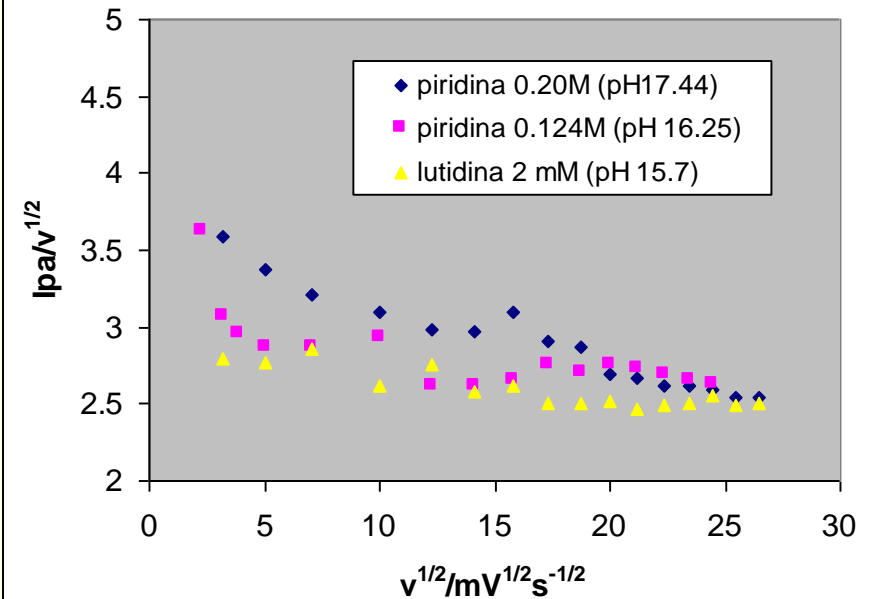
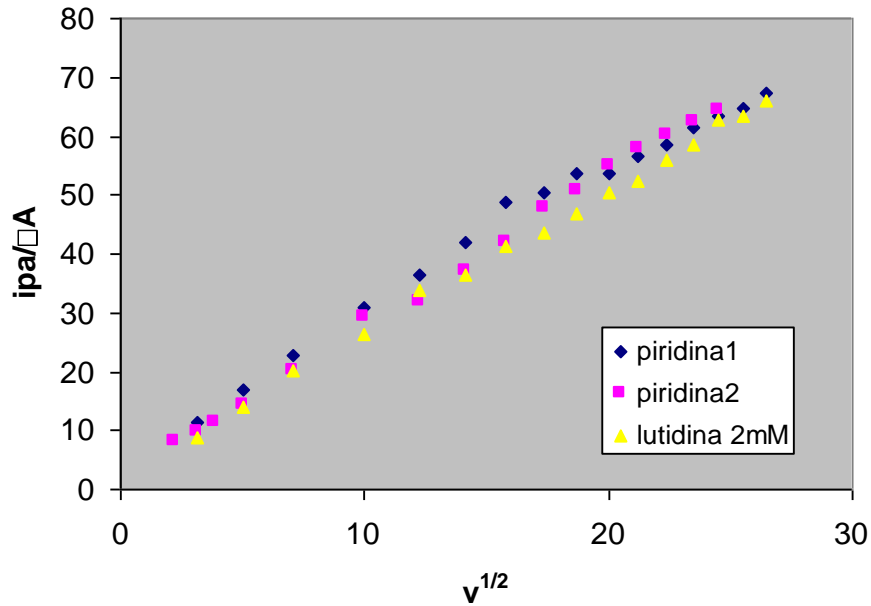


Perfil de los voltamperogramas cíclicos de la oxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo,  $v = 500 \text{ mV/s}$ , electrodo de trabajo: Pt.. (a) en un medio sin amortiguamiento, pH 15.1; (b) en presencia de piridina 0.124M pH 16.25; (c) en presencia de piridina 0.742M., pH 17.44

# Influencia de la concentración de lutidina

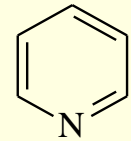
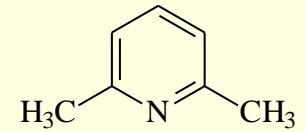
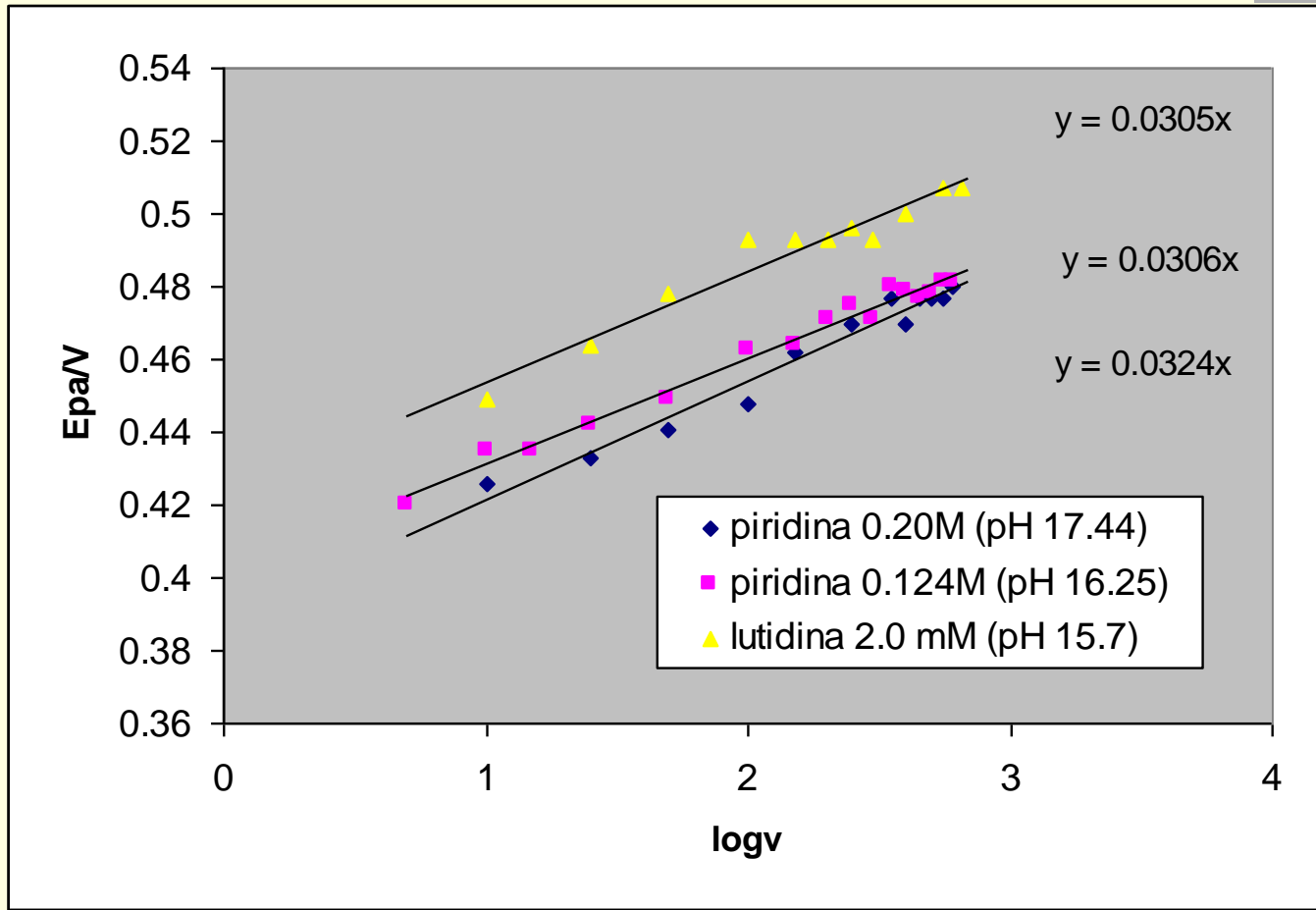


# Influencia de piridina y lutidina

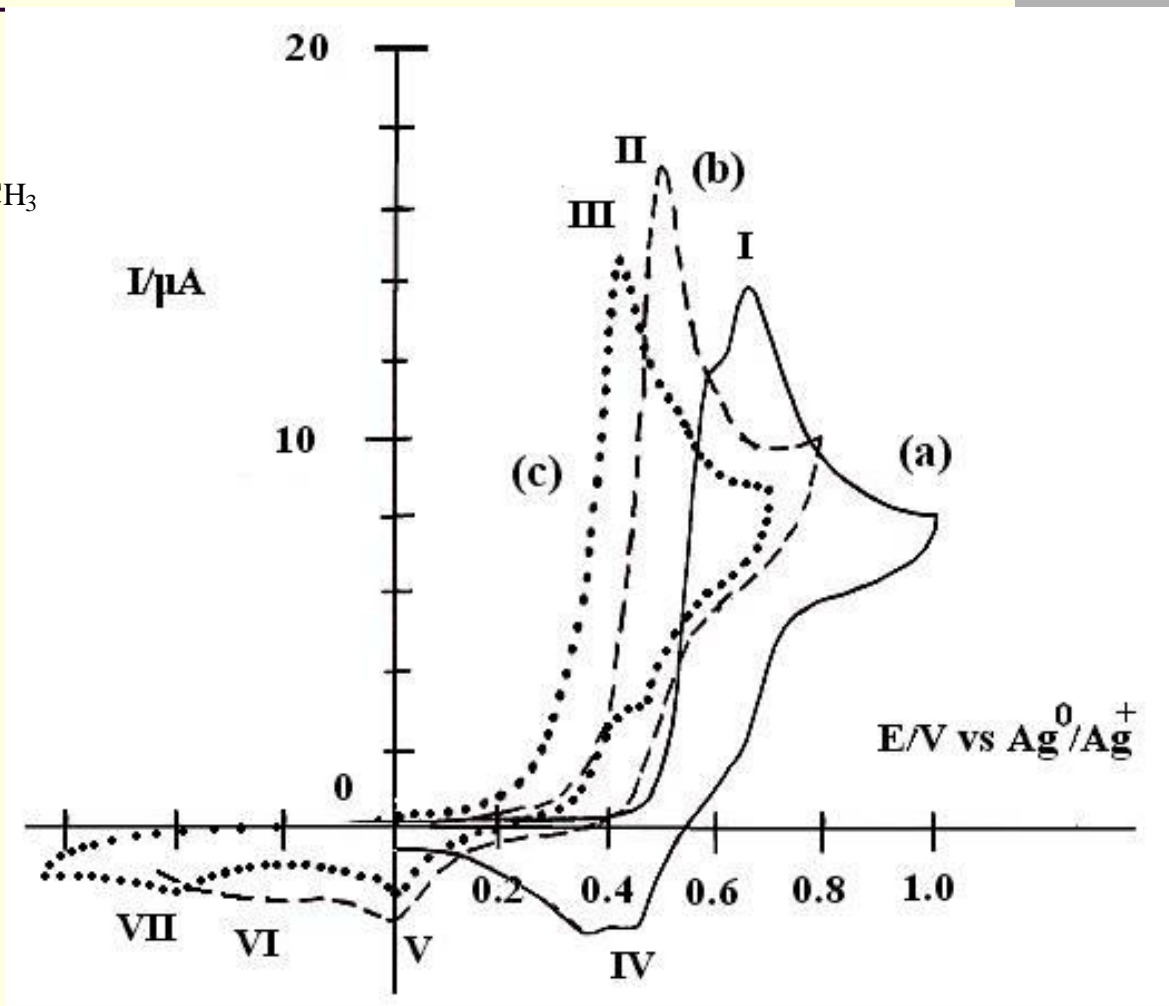
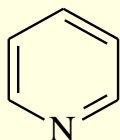
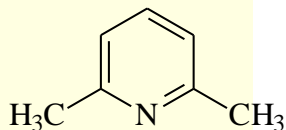


Electrooxidación de 1 mM difenilamina en presencia de bases orgánicas tipo piridina

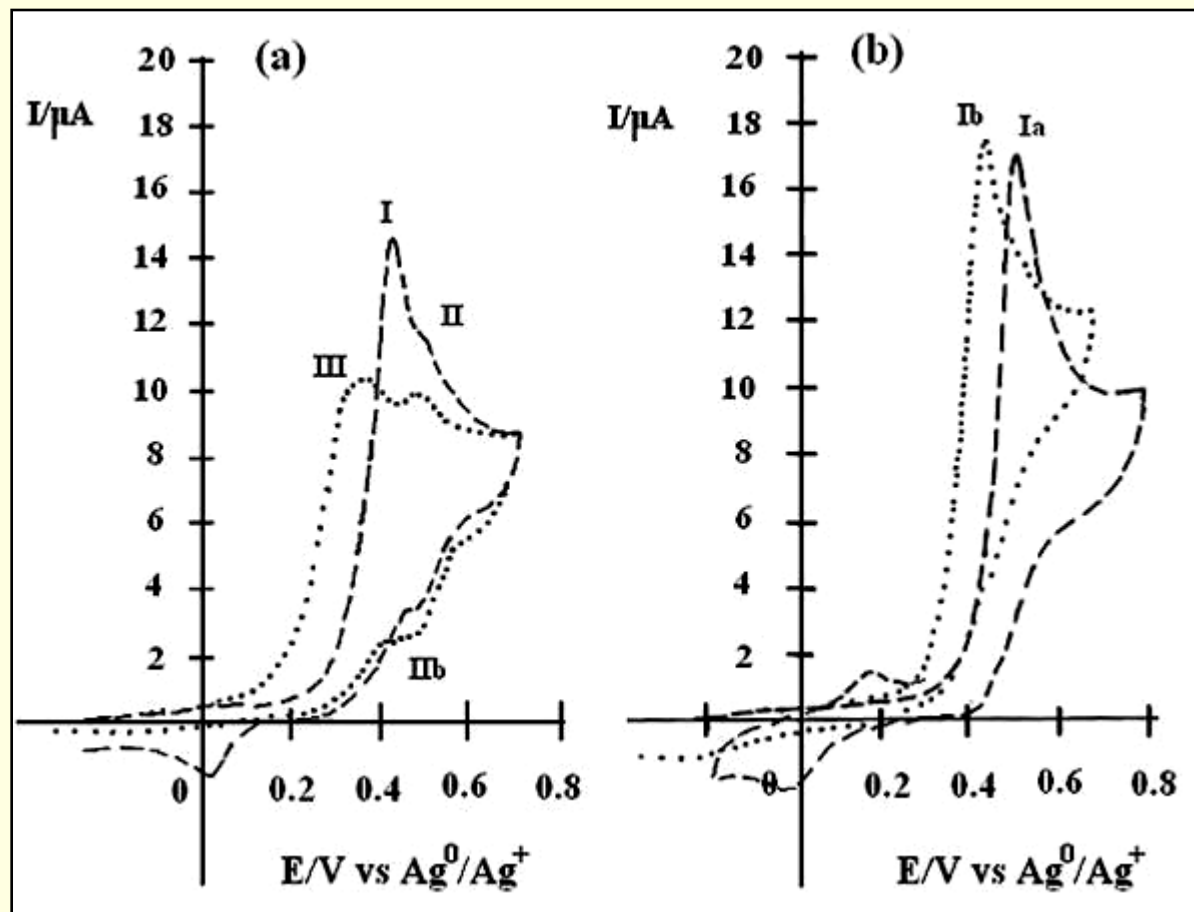
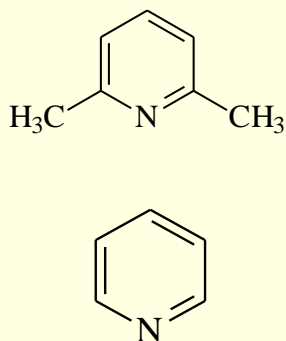
# Influencia de piridina y lutidina



# Concentraciones de piridina y lutidina 0.02M

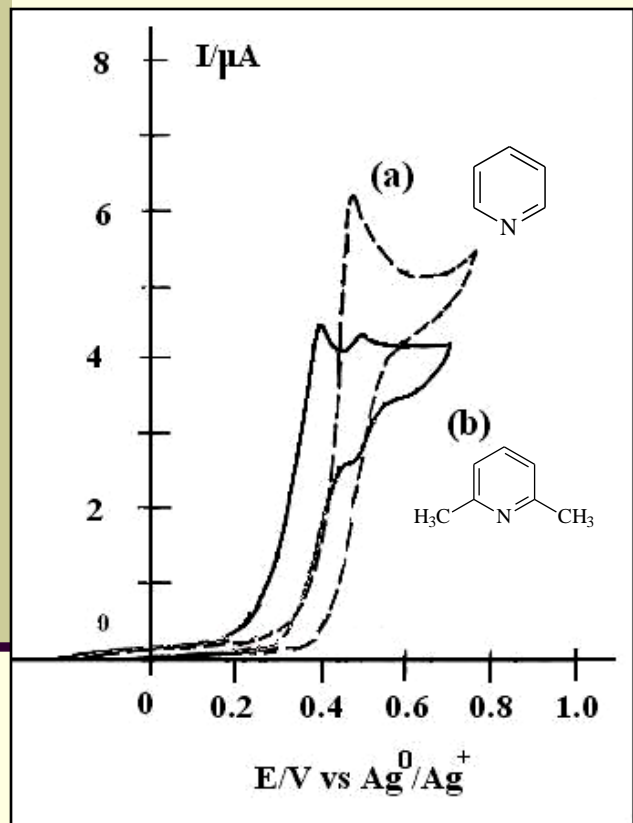


# Influencia de la concentración de piridina y lutidina (0.02M y 0.187M)



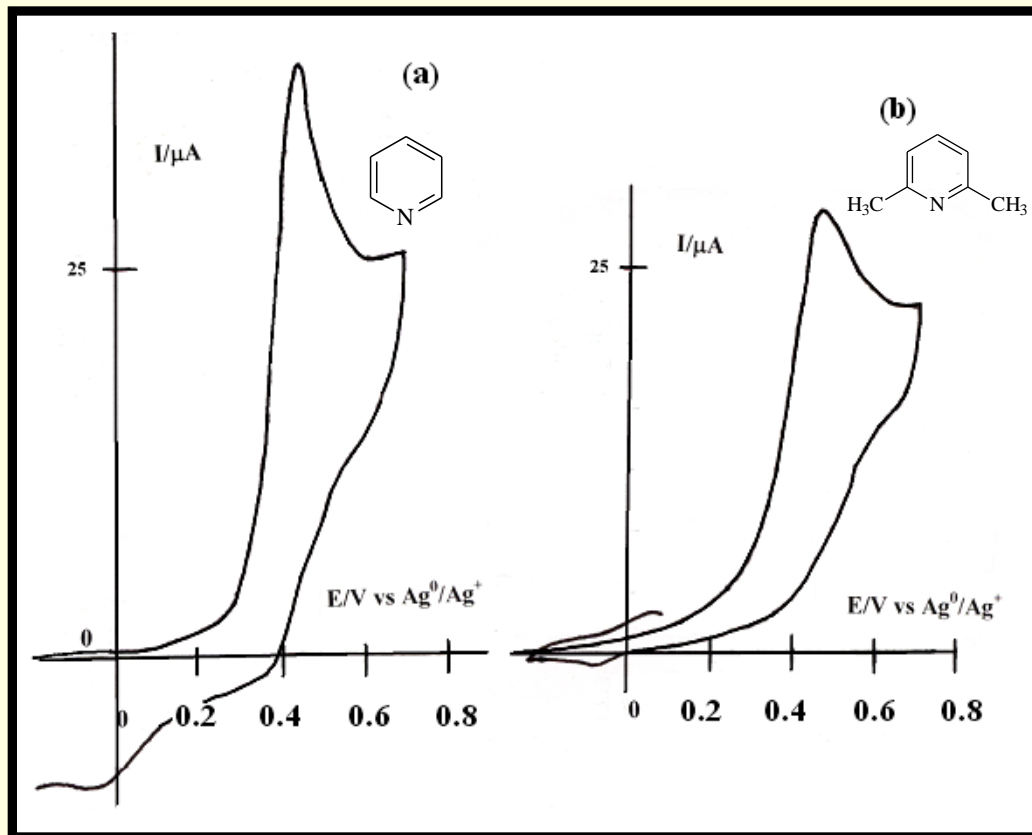
Comportamiento voltamperométrico,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP en presencia de diferentes concentraciones de dos bases orgánicas: (a) lutidina; (b) piridina. Las concentraciones son: (- - -) 0.02M; (••••) 0.187M.

# Influencia de la velocidad de barrido



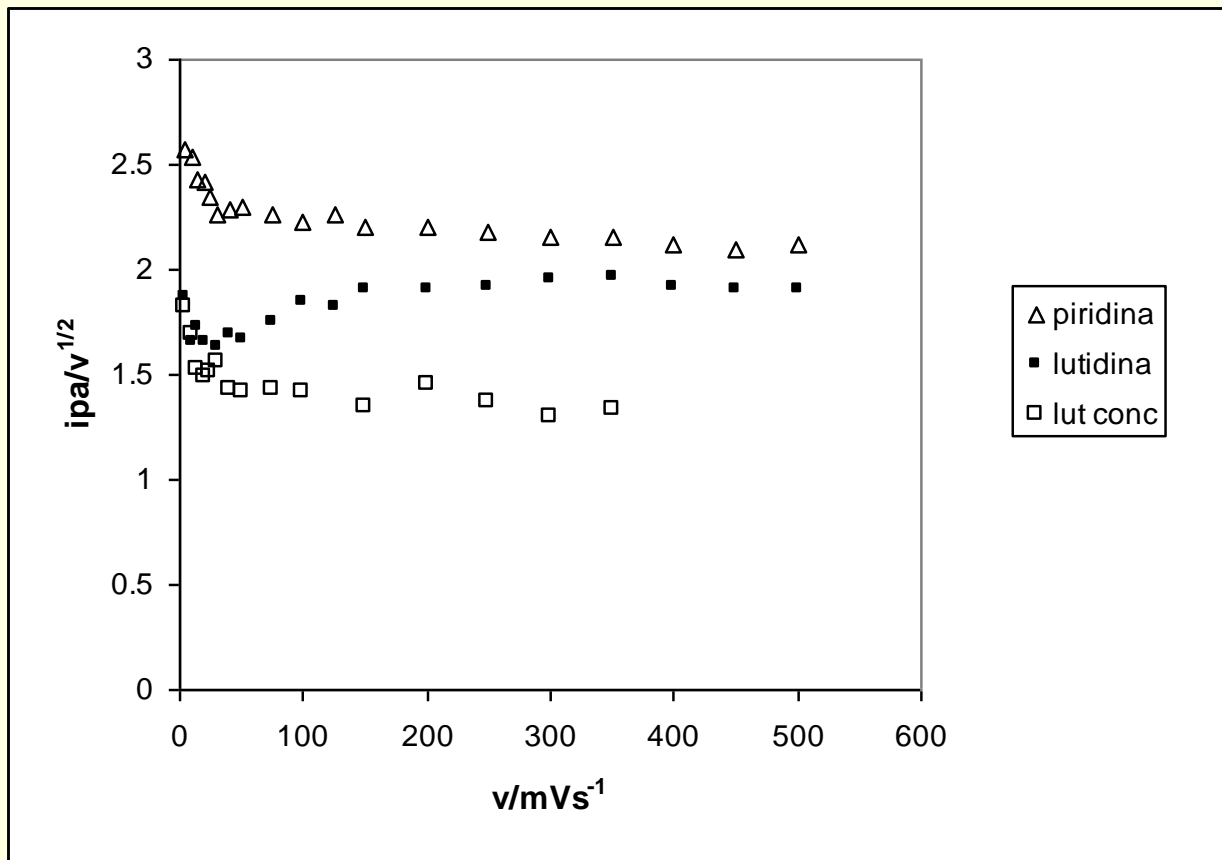
Base 0.02M

$V = 5 \text{ mV/s}$



Base 0.187M

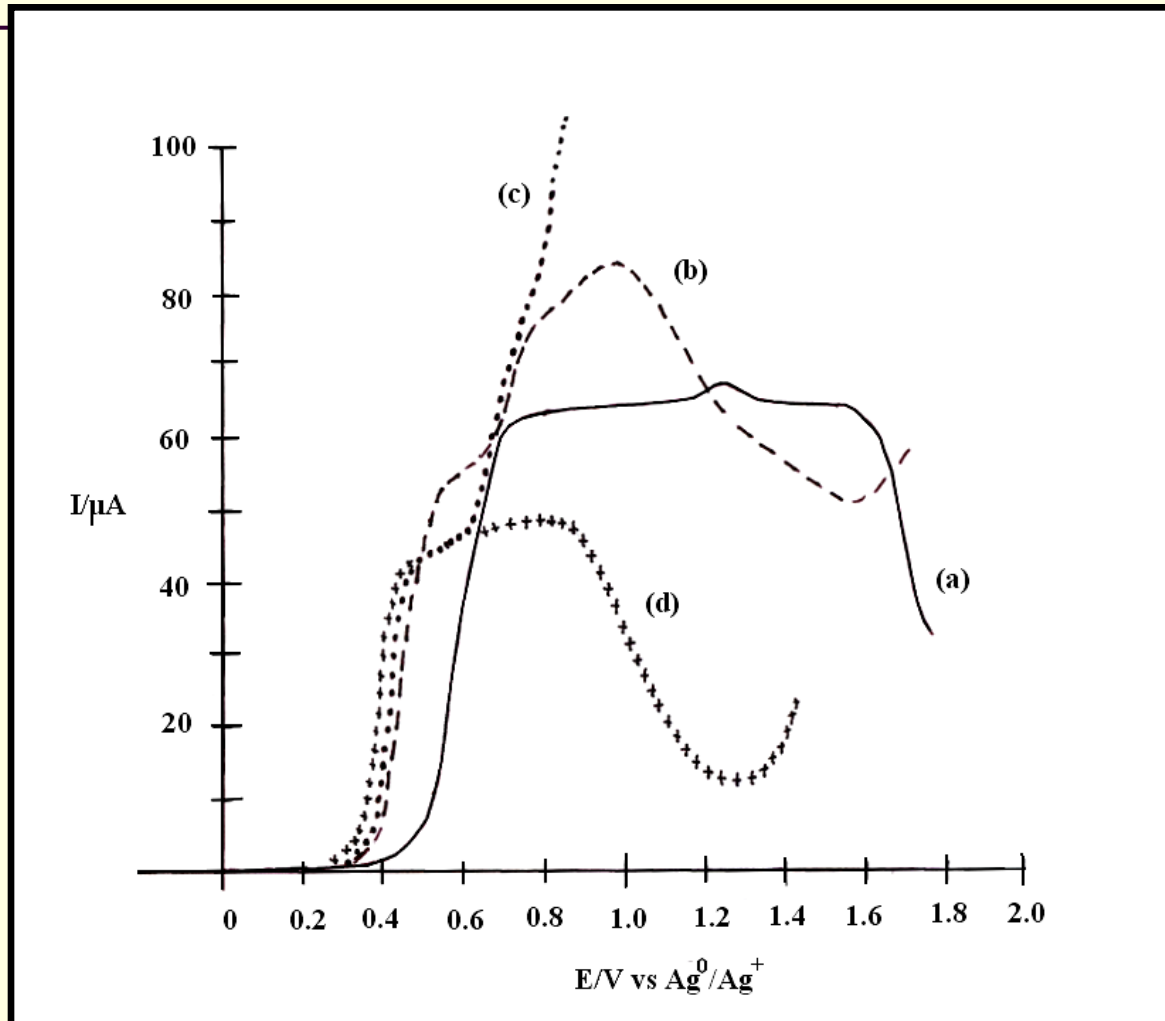
$V = 300 \text{ mV/s}$



Variación de  $ipa/v^{1/2}$  respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para la oxidación de la 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP; en presencia de 0.10M; ( $\Delta$ ) 0.02M piridina; ( $\blacksquare$ ) 0.02M 2,6-lutidina; ( $\square$ ) 0.187M 2,6-lutidina.

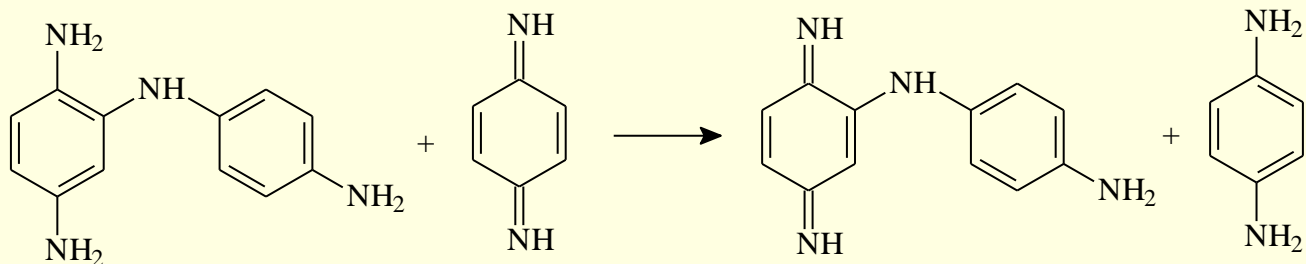
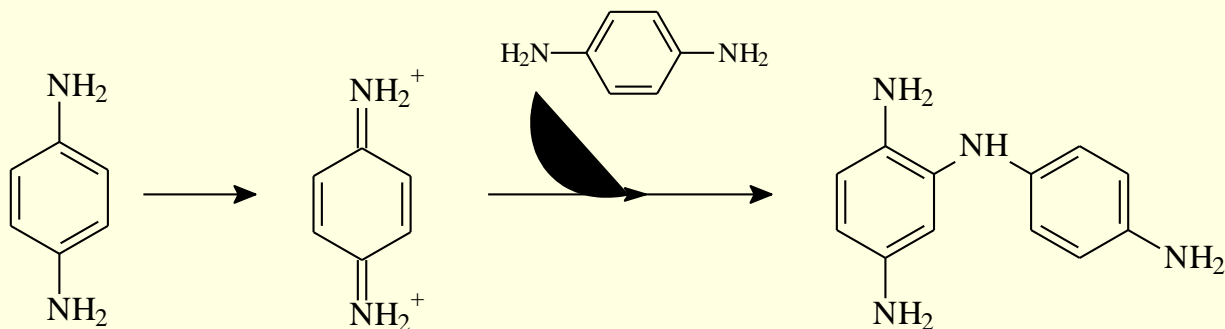
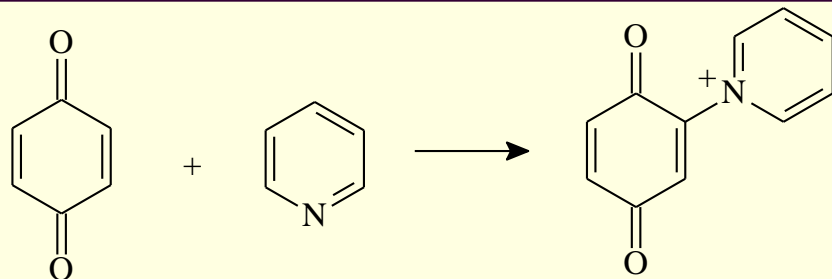


# Electrodo rotatorio

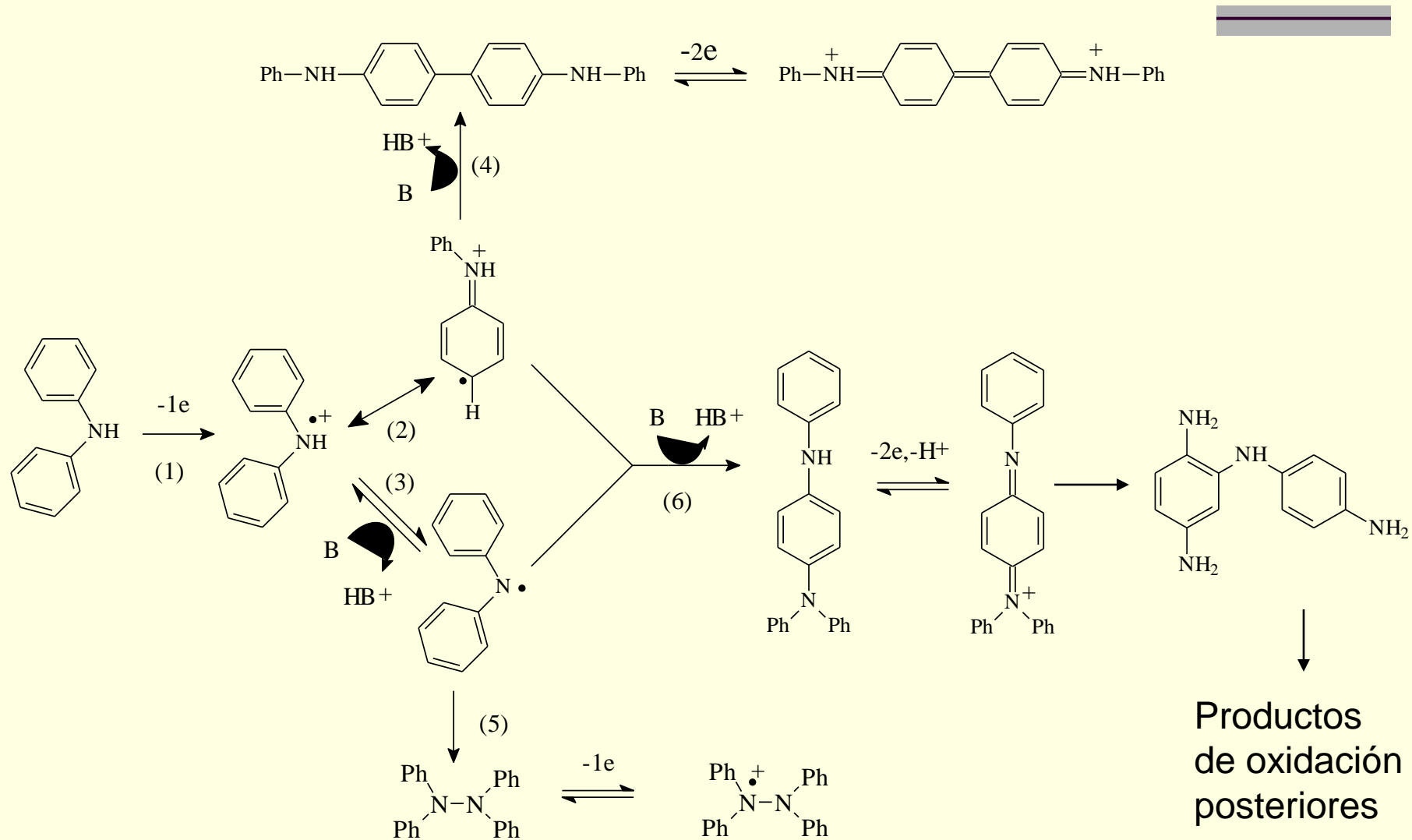


Voltamperogramas lineales para la electrooxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP. (a) ausencia de amortiguador; (b) 0.02M piridina; (c) 0.02M lutidina; (d) 0.187M lutidina.

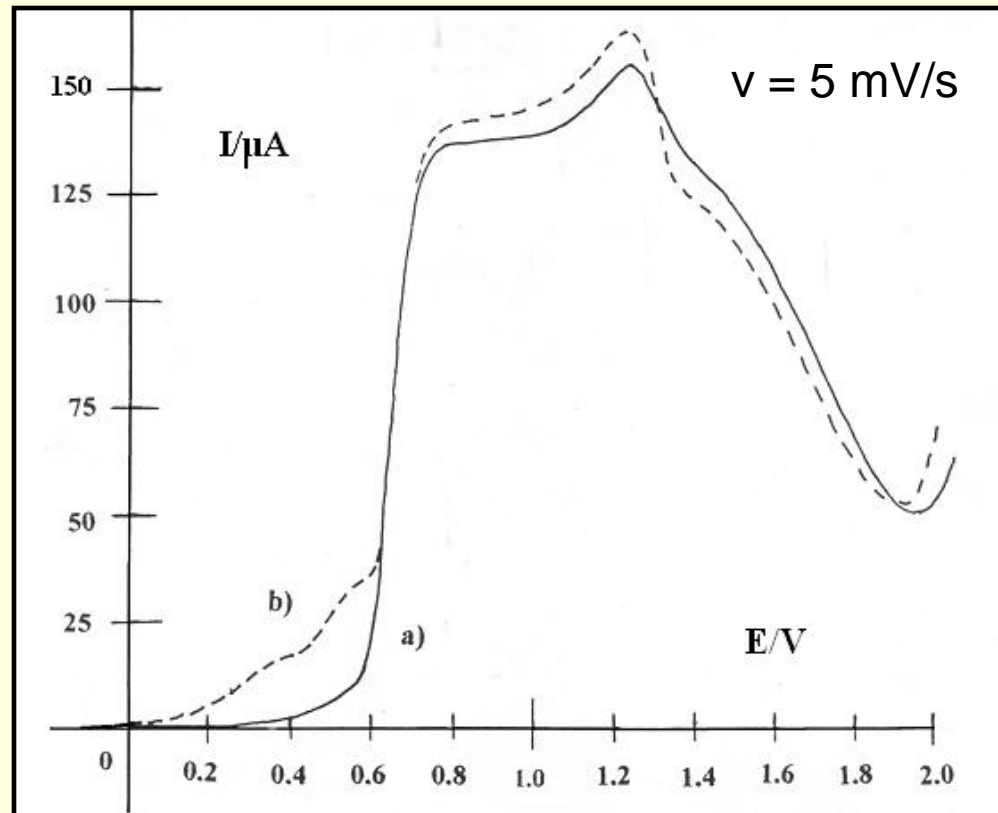
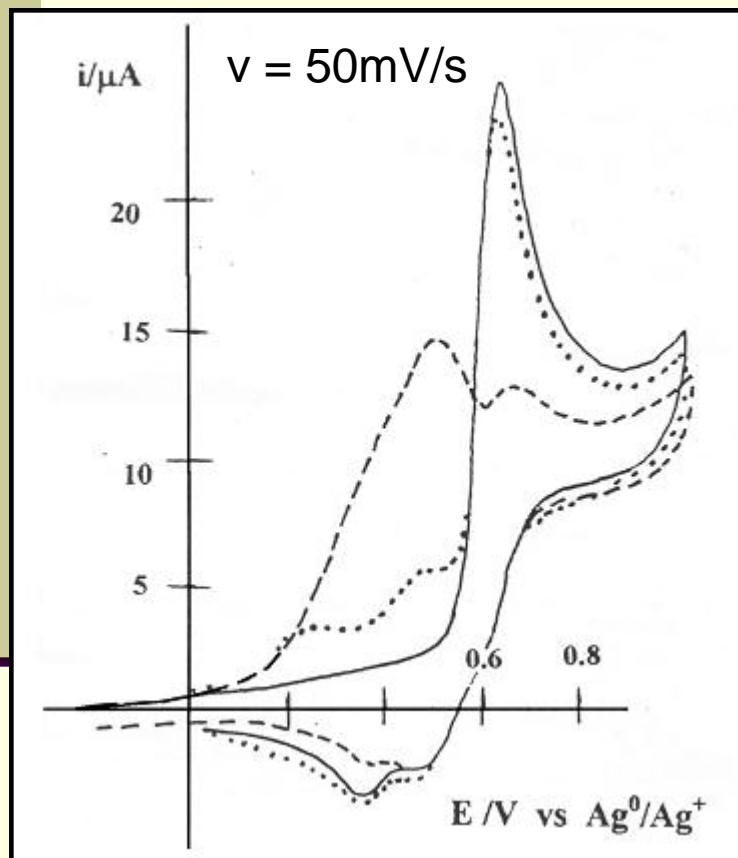
# Electrooxidación de difenilamina a pH alcalino



# Mecanismo de reacción



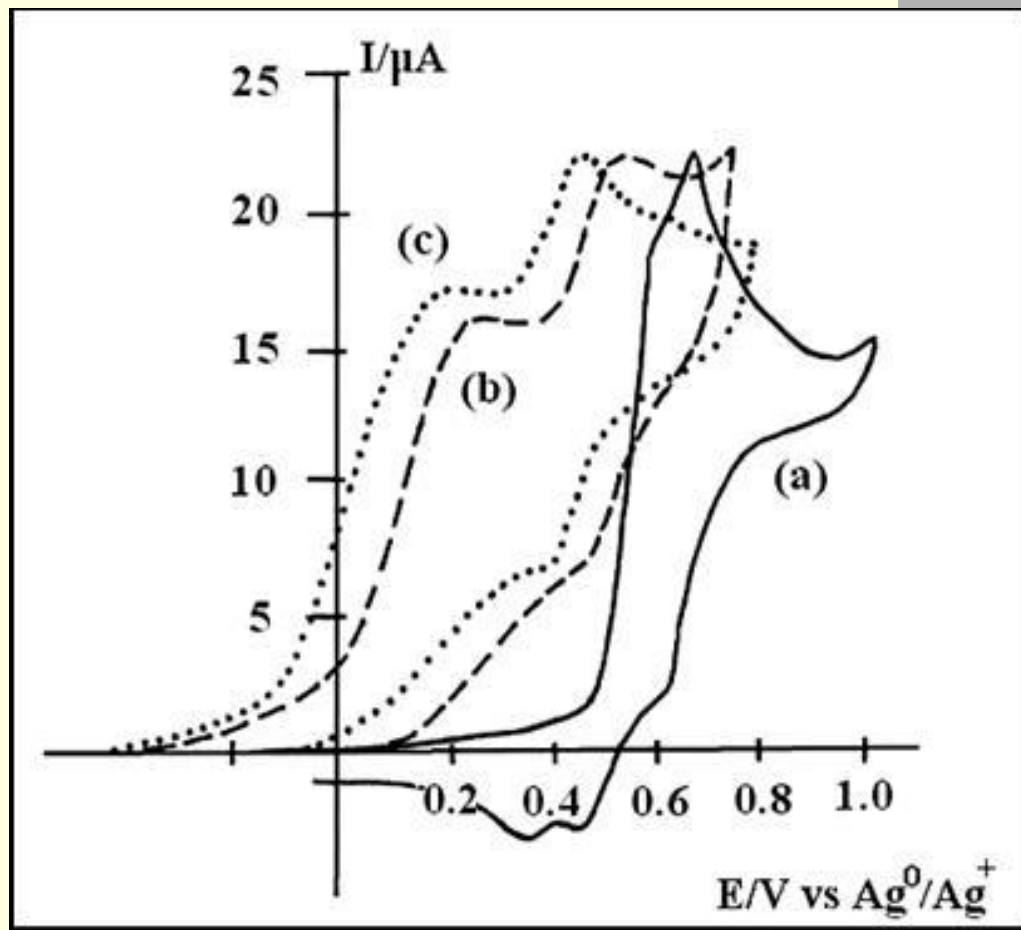
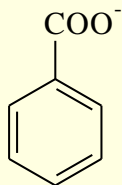
# Influencia de bases carboxílicas: benzoato de sodio (NaBz)



$\text{pKs} = 6.81$

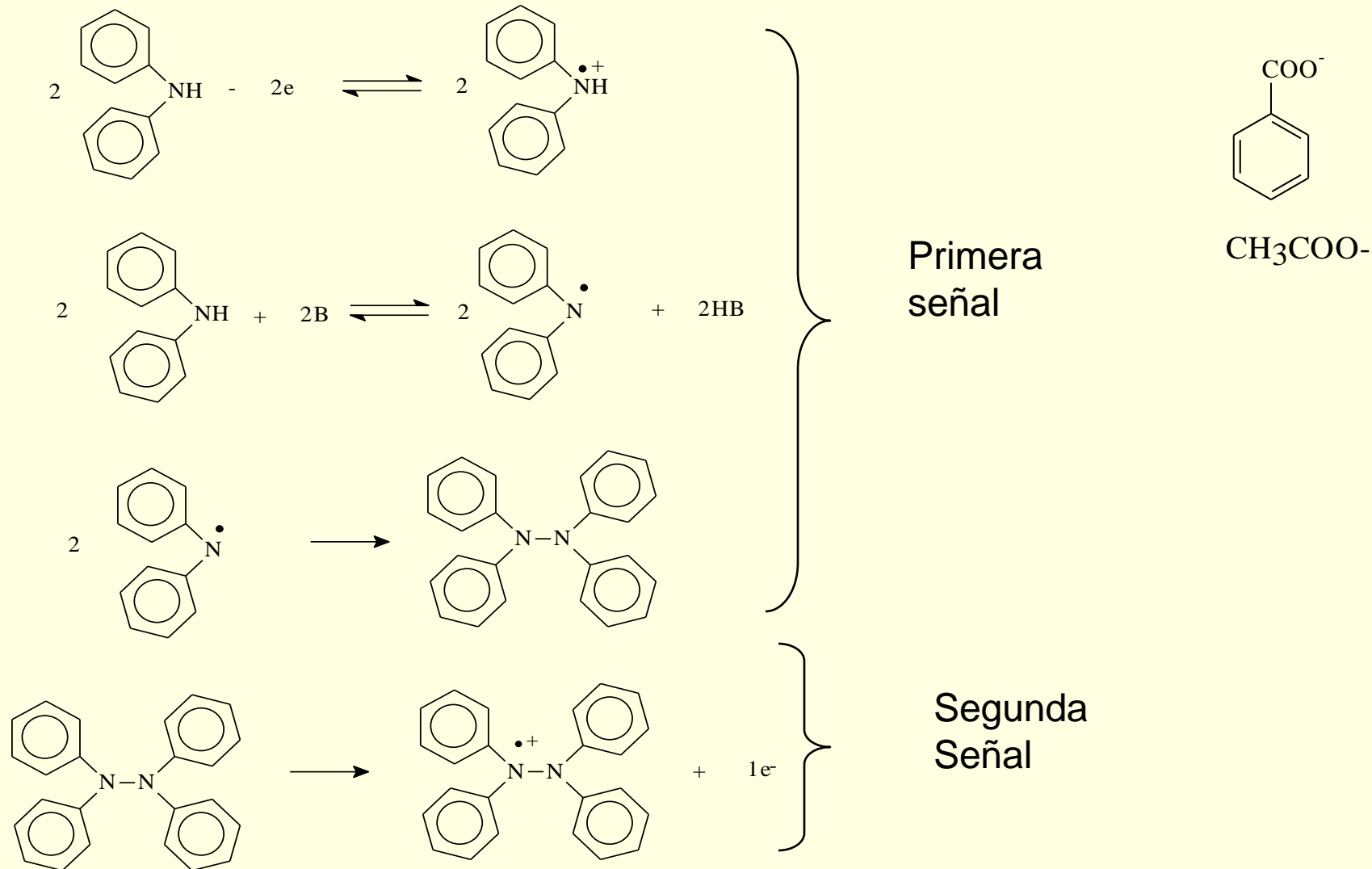
$S(\text{NaBz}) = 3.9 \times 10^{-4}\text{M}$

# Influencia de bases carboxílicas: benzoato y acetato de tetraetilamonio ( $\text{Et}_4\text{NBz}$ y $\text{Et}_4\text{NAcO}$ )

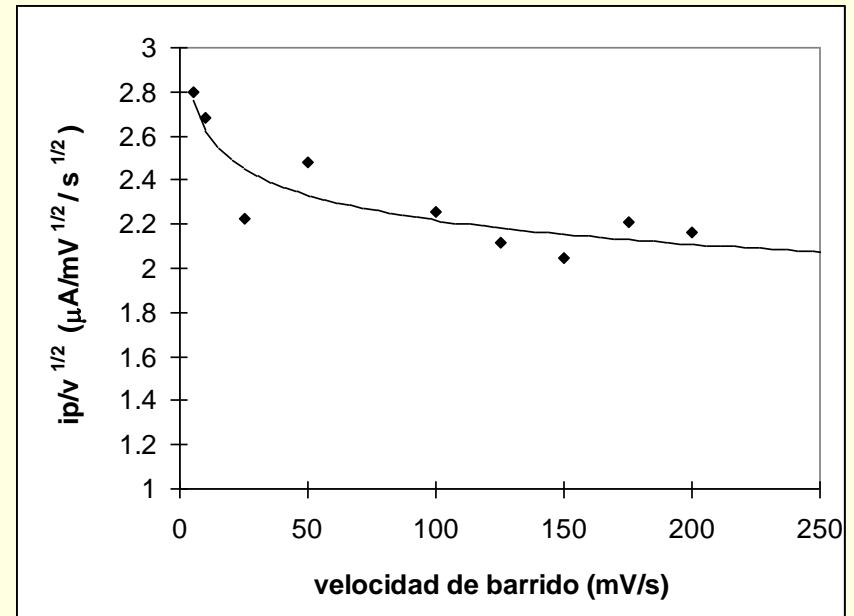
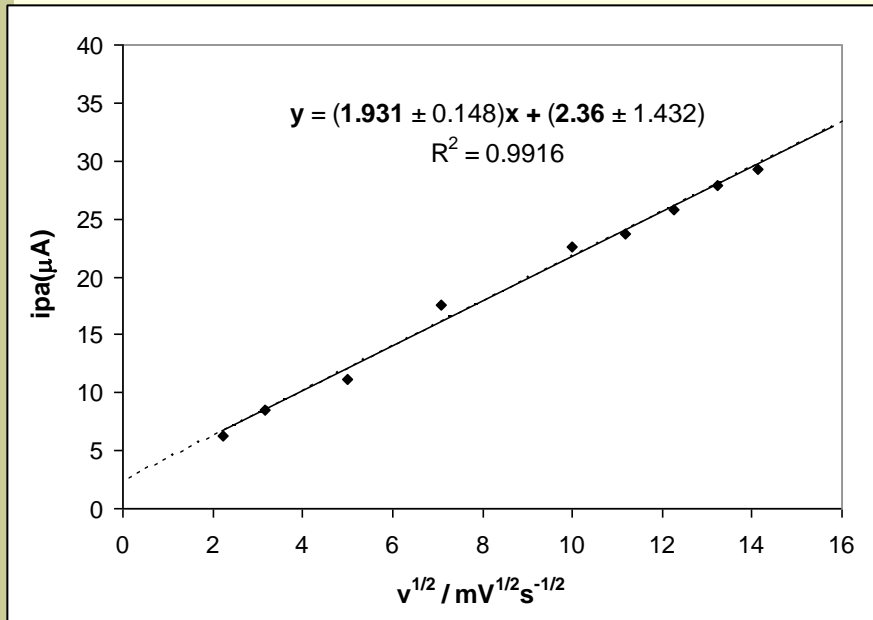


Comportamiento voltamperométrico,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , de 1mM difenilamina en 0.1M TBAP en presencia de diferentes medios ácido base: (a) en ausencia de amortiguamiento; (b) 0.01M  $\text{Et}_4\text{NBz}$  (pH 22.9); 0.01M  $\text{Et}_4\text{NAcO}$  (pH 23.2).

# Influencia de bases carboxílicas: benzoato y acetato de tetraetilamonio ( $\text{Et}_4\text{NBz}$ y $\text{Et}_4\text{NAcO}$ )

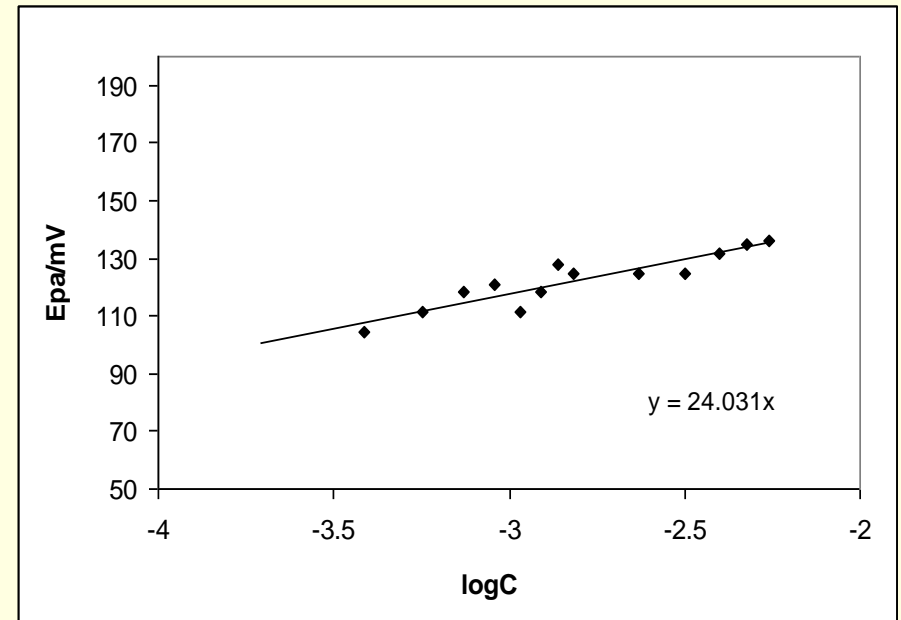
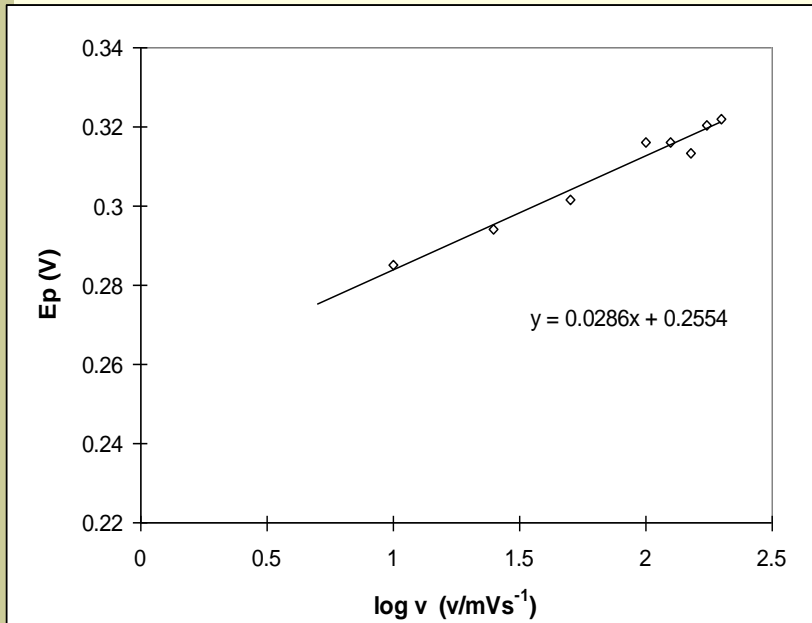


# Benzoato de tetraetilamonio



Electrooxidación de 1 mM difenilamina en presencia de 0.01M benzoato de tetraetilamonio  
(a) Variación de  $i_{pa}-v^{1/2}$ ; (b) función voltamperométrica

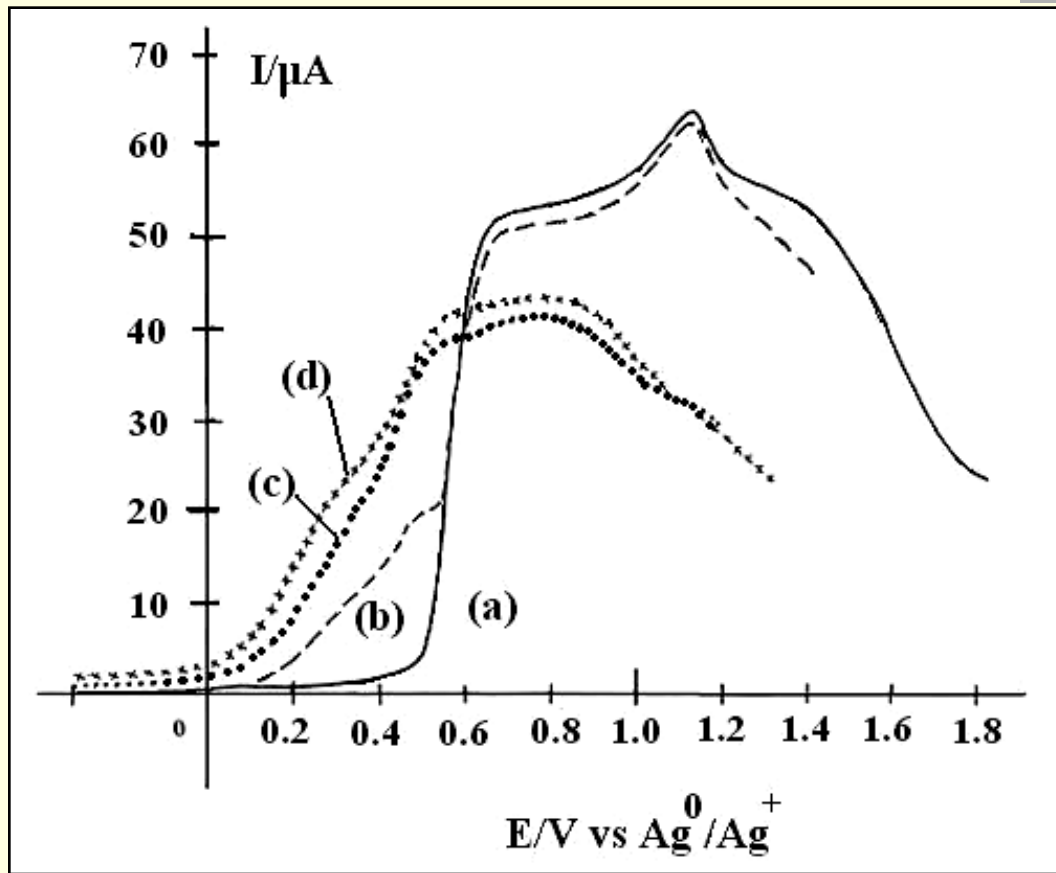
# Benzoato de tetraetilamonio



Electrooxidación de 1 mM difenilamina en presencia de 0.01M benzoato de tetraetilamonio  
(a) Variación de  $E_p$ - $\log v$ ; (b)  $E_p$ - $\log C$

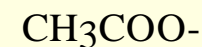
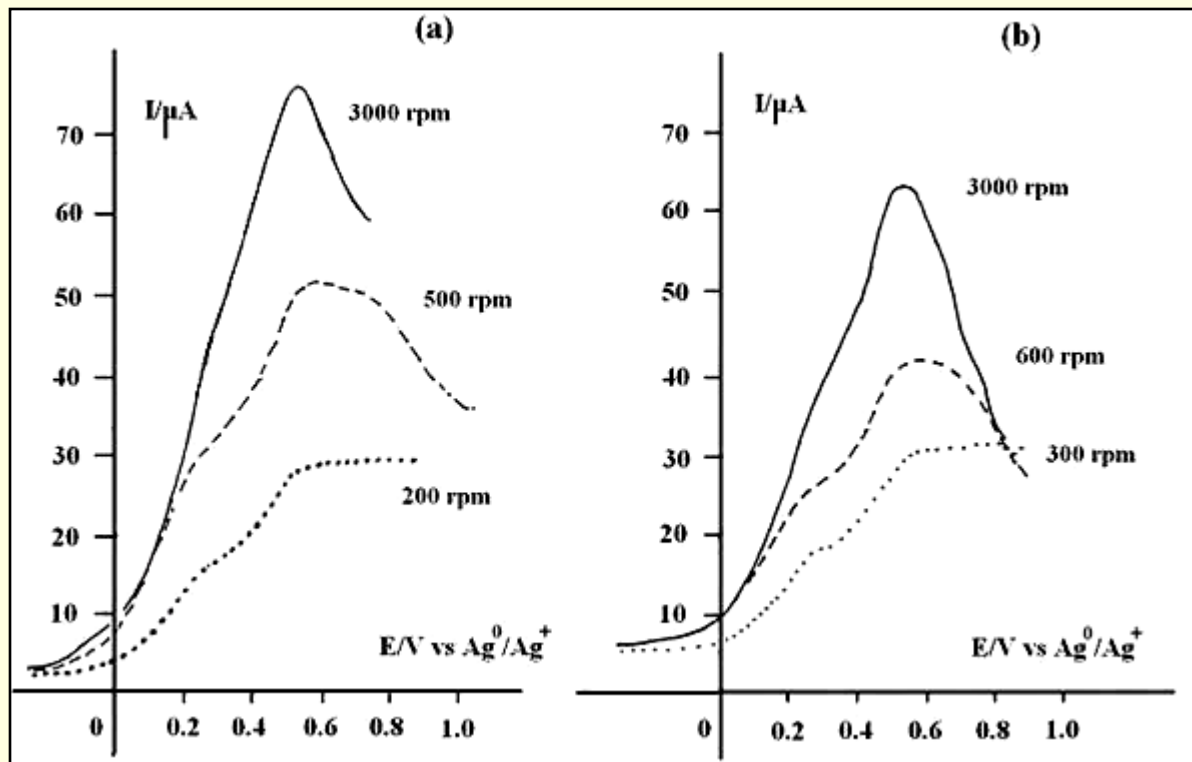
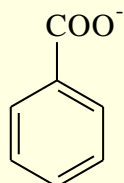


# Influencia de la concentración



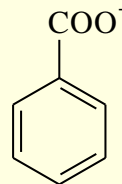
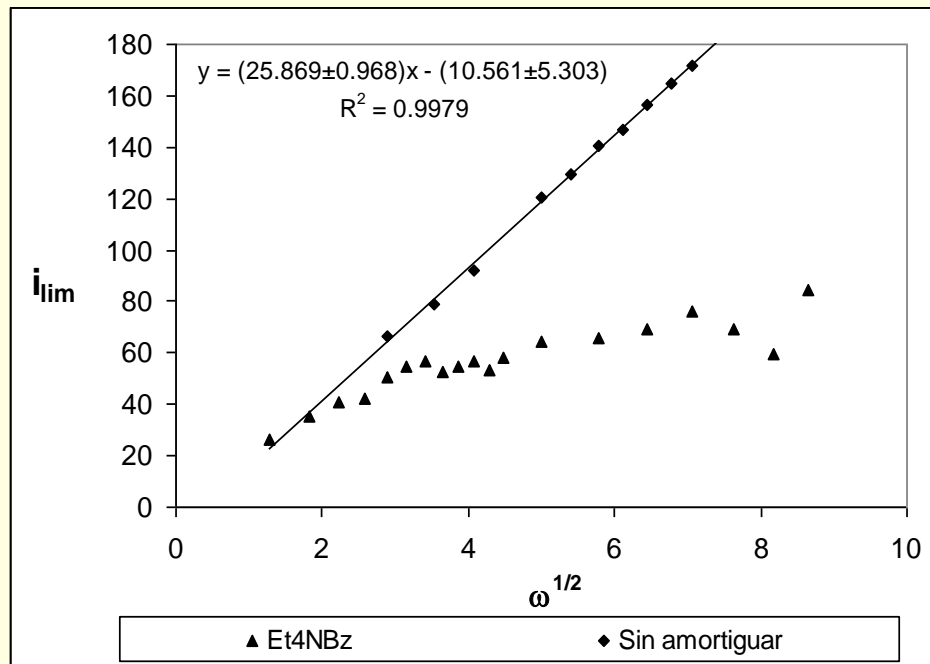
Influencia de la concentración de benzoato en el comportamiento voltamperométrico,  $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ , de oxidación de 1 mM difenilamina sobre un electrodo de disco rotatorio,  $\omega = 500 \text{ rpm}$ . (a) 0 M; (b) 1 mM; (c) 2 mM; (d) 4 mM.

# Influencia de la velocidad angular

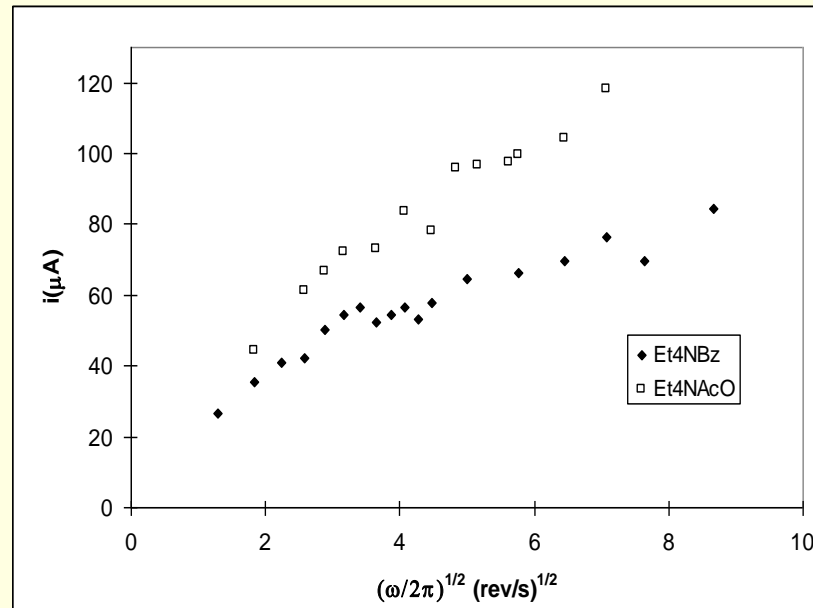


Efecto de la velocidad angular del electrodo de trabajo en los perfiles voltamperométricos de oxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP,  $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ . (a) 0.01M  $\text{Et}_4\text{NBz}$  (pH 22.9); (b) 0.01M  $\text{Et}_4\text{NBz}$  (pH 23.2).

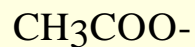
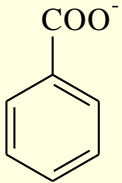
# Influencia de la velocidad angular



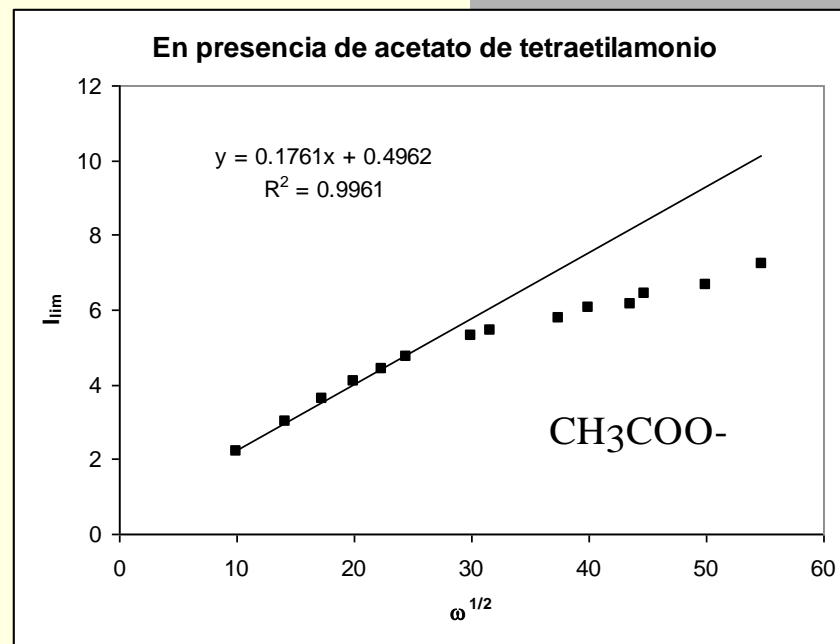
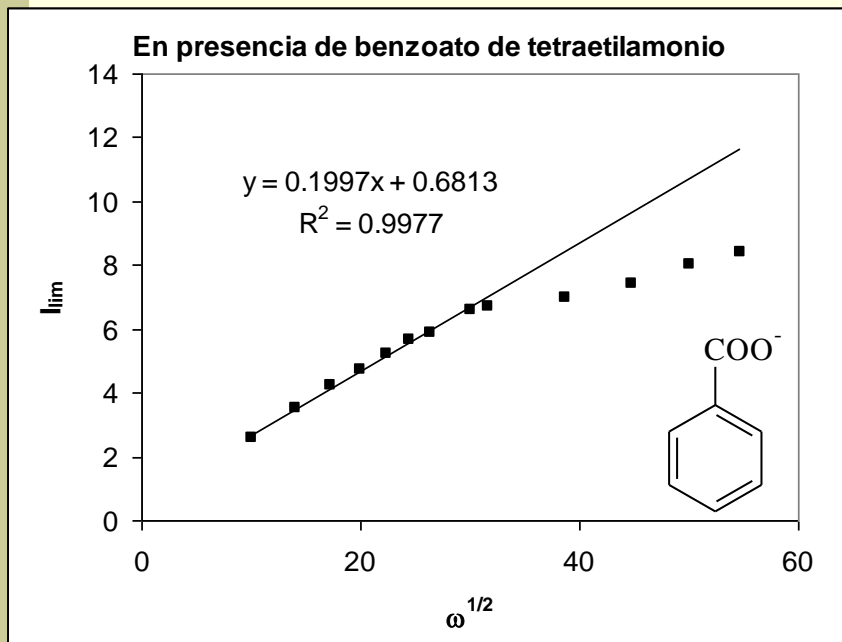
# Influencia de la velocidad angular



Efecto de la velocidad angular del electrodo de trabajo en los perfiles voltamperométricos de oxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP,  $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ . (a) 0.01M Et<sub>4</sub>NBz (pH 22.9); (b) 0.01M Et<sub>4</sub>NBz (pH 23.2).



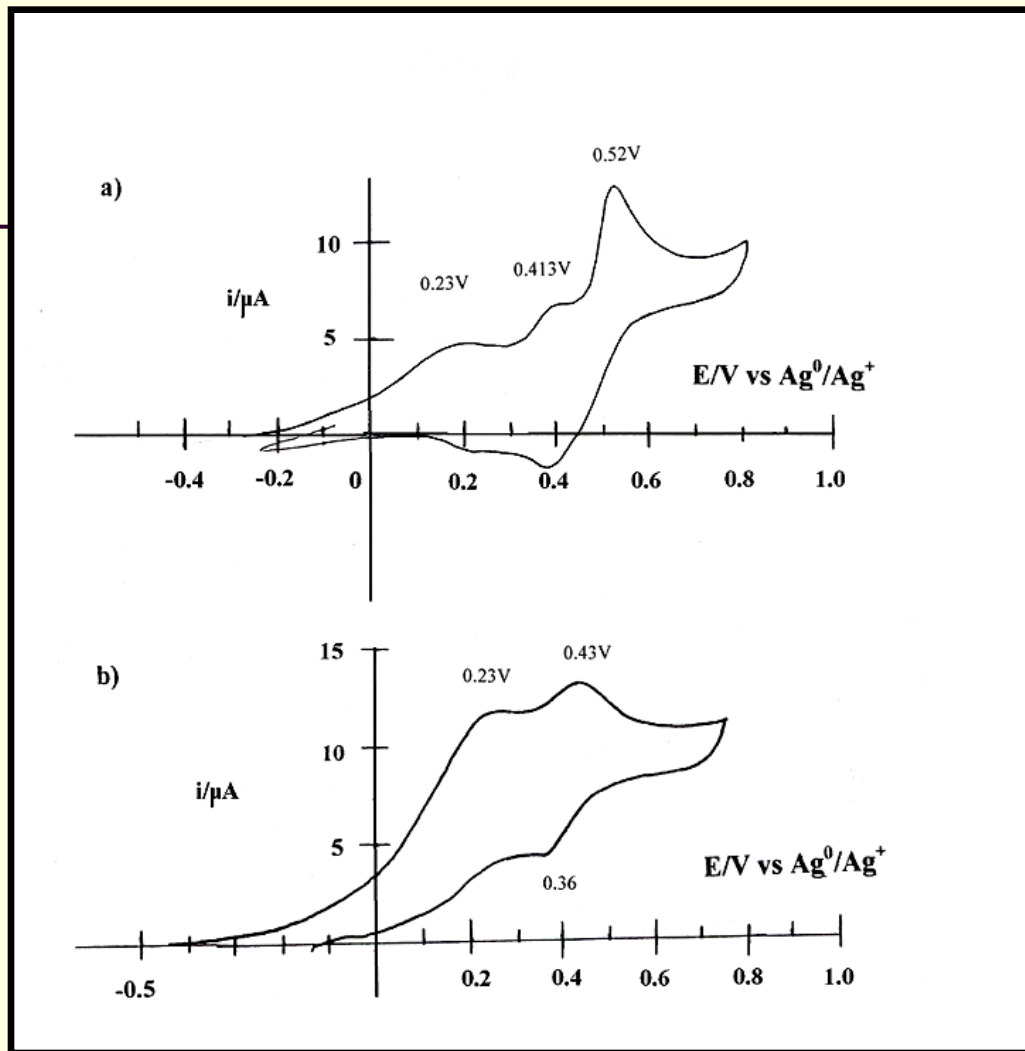
# Influencia de la velocidad angular



Efecto de la velocidad angular del electrodo de trabajo en los perfiles voltamperométricos de oxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP,  $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ . (a) 0.01M  $\text{Et}_4\text{NBz}$  (pH 22.9); (b) 0.01M  $\text{Et}_4\text{NBz}$  (pH 23.2).



Se forma a partir de la electrólisis de acetonitrilo



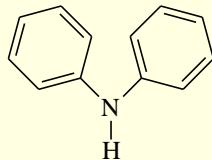
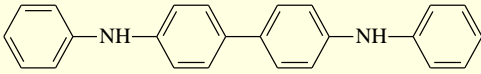
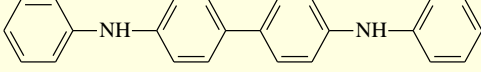
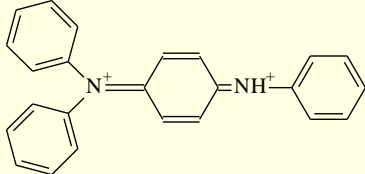
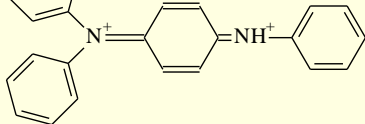
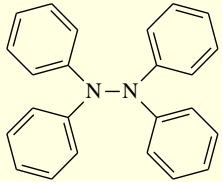
Voltamperograma cíclico de 0.66 mM difenilamina en 0.1M TBAP en acetonitrilo,  $v = 50$  mV/s, en un medio de reacción en el cual se realizó una electrólisis del acetonitrilo a un potencial de -3.35V vs  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ , utilizando un recipiente con mercurio como electrodo de trabajo. (a) 15 minutos de electrólisis; (b) 50 minutos de electrólisis.

# Conclusiones

---

- Se realizó la calibración del electrodo de vidrio en acetonitrilo
- Se caracterizó el medio de reacción con los amortiguadores en acetonitrilo
- Se realizó el estudio de la electrooxidación de difenilamina
  - A pH medianamente alcalino se puede formar la difenilbencidina y la fenilendiamina

# Conclusiones

Compuesto	Medio de reacción	pH*	Producto obtenido
	En presencia de ácido <b>metano sulfónico 0.01M</b> . En medio ácido.	5.09	
	En presencia de <b>Piridina 0.124, 0.74M y 2.0M</b> Alcalino moderado	16.2 17.4 y 18.4	  y/o 
	En presencia de <b>Lutidina 0.013M, 0.02M</b> Alcalino moderado	17.1 y 18.5	
	En presencia de <b>benzoato de tetraetilamonio 0.01M, 0.025</b>	22.9 y 22.8	
	En presencia de <b>acetato 0.01M</b>	23.2	