



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

---

***Trabajo de Tesis Doctoral***

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE  
COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS, AZUL DE  
METILENO, Y COMPUESTOS AFINES EN SOLUCIÓN DE  
SOLVENTES NO-ACUOSOS.**

---

Jaime Fernando Martínez Suárez

***Tesista***

María Virginia Mirífico

***Directora***

José Alberto Caram

***Codirector***

2017

***Año***

Martínez Suárez, Jaime Fernando

Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos, azul de metileno y compuestos afines en solución de solventes no acuosos / Jaime Fernando

Martínez Suárez ; María Virginia Mirífico ; José Alberto Caram ; dirigido por María Virginia Mirífico ; José Alberto Caram. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Exactas, 2018.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-950-34-1701-0

1. Electroquímica. I. Mirífico, María Virginia II. Caram, José Alberto III. Mirífico, María Virginia, dir. IV. Caram, José Alberto, dir. V. Título.

CDD 547.137

El presente trabajo de Tesis doctoral se realizó en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) bajo la dirección de los Dres. María Virginia MIRÍFICO (Director) y José Alberto CARAM (Codirector). Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas. Área Química.

## AGRADECIMIENTOS

- Dra. María V. Mirífico, Dr. José A. Caram, Dra. Esther L. Svartman, Dra. María F. Rozas, Qco. Nelson Rodríguez, Ing. Mauro Banera y Qca. Julyleth P. Jiménez del grupo de investigación Fisicoquímica de Moléculas Orgánicas, Electroquímica Orgánica, Química Sustentable – INIFTA.
- Prof. Dr. Oscar E. Piro y Prof. Dr. Gustavo A. Echeverría. Instituto de Física La Plata (IFLP) - CONICET/ UNLP por las medidas de difracción de rayos X de monocristal.
- Prof. Dra. Ana M. Gennaro. Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (FBCB) de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) por las medidas de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica.
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET.
- Facultad de Ciencias Exactas – Universidad Nacional de La Plata UNLP.
- Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA): Investigadores, Becarios, Personal de Apoyo y Administrativo.
- Familiares y Amigos.

## RESUMEN BREVE Y ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL

El trabajo realizado en esta Tesis doctoral pretende contribuir a la electroquímica orgánica, particularmente, en el campo del comportamiento electroquímico de colorantes en solución de solventes no acuosos. Se estudia por *voltamperometría cíclica* (VC) el comportamiento de los colorantes azul de metileno, alizarina, purpurina, ácido carmínico, quinizarina y rojo de alizarina S, y además un precursor para la síntesis de colorantes indigoides, la isatina. El comportamiento electroquímico de los colorantes y la isatina se lleva a cabo en diferentes medios electrolíticos (solvente orgánico/electrolito soporte) en presencia/ausencia de agregados de ácido o base anhidros. Para detectar y caracterizar las especies radicalarias se emplea la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR), y para obtener los productos de las reacciones redox a escala preparativa para proceder a la identificación o caracterización de los mismos por técnicas clásicas del análisis orgánico (CCF, CG-MS, FT-IR,  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN, UV-Vis y difracción de rayos X), se realizan *electrólisis a potencial controlado* (EPC) en condiciones específicas y seleccionadas de acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios analíticos por VC. Se proponen esquemas de reacción generales para explicar los resultados obtenidos en las condiciones investigadas. El derivado N-metilisatina se presenta como material orgánico con una posible aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos.

El presente trabajo está organizado en nueve capítulos, cuyo contenido se detalla a continuación.

En el Capítulo I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES. Se introduce el tema con una breve exposición de los conceptos generales sobre color, colorante, clasificación de los colorantes, ventajas y oportunidades de la reacciones electroquímicas para el estudio analítico y preparativo de colorantes y compuestos afines en solución de solventes no-acuosos. Además, de una escueta descripción y fundamentos de las técnicas utilizadas.

En el Capítulo II. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AZUL DE METILENO EN SOLVENTES NO ACUOSOS. Se investigan los efectos del solvente, del electrolito soporte y de agregados de ácido o base sobre los potenciales de pico y la reversibilidad de los procesos de transferencia de carga del azul de metileno en diferentes medios electrolíticos. Se propone un esquema de reacción general para explicar los procesos de electrodo.

En el Capítulo III. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLVENTES NO ACUOSOS. EFECTO DEL MEDIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO. Se analizan por VC las condiciones en las cuales los colorantes alizarina, purpurina, ácido carmínico, quinalizarina y rojo de alizarina S en solución de diferentes solventes orgánicos pueden ser transformados electroquímicamente en ausencia y en presencia de ácido o base agregados. El número de picos, la intensidad de corriente y el potencial de pico de los procesos de transferencia de carga se racionalizan sobre la base de los equilibrios de disociación de los grupos HO-fenólicos que ocurren en fase homogénea. Para el sistema alizarina/DMF, se propone un mecanismo de reacción, y se sugieren mecanismos alternativos para otros colorantes.

En el Capítulo IV. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLVENTES NO ACUOSOS. ELECTRÓLISIS A POTENCIAL CONTROLADO. Se realizan estudios a escala preparativa de laboratorio por EPC. Se analizan los productos de reacción formados por electrorreducción a nivel preparativo de tres colorantes antraquinónicos; alizarina, purpurina y quinalizarina en diferentes soluciones electrolíticas. Se detectan especies radicalarias mediante EPR en las soluciones electrolíticas en los sistemas colorante/PTEA/DMF en ausencia y en presencia de base. Se realizan cálculos químico-cuánticos en base a la Teoría del Funcional Densidad (DFT) y los resultados se comparan con los obtenidos experimentalmente.

En el Capítulo V. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LA ISATINA EN EL SOLVENTE DMF. Se analizan los productos de reacción obtenidos por EPC de la isatina en solución en el sistema electrolítico  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$ , en diferentes condiciones experimentales. La N-metilación por vía electroquímica se logra con buenos rendimientos molares y eficiencia de corriente. Se propone un esquema de reacción para explicar los

resultados. La N-metilisatina se presenta como un material orgánico con probable aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos (DsEsOs).

En el Capítulo VI. EXPERIMENTAL. Se detallan las condiciones generales del trabajo experimental y de las técnicas empleadas en la caracterización de los productos obtenidos.

En el Capítulo VII. CONCLUSIONES GENERALES. Se presentan las conclusiones generales de los capítulos II, III, IV y V.

En el Capítulo VIII. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA. Se detallan los trabajos publicados, el enviado y en etapa de la corrección sugerida por los revisores y los trabajos presentados en Reuniones Científicas y en Congresos de la especialidad, resultantes de la labor efectuada durante la realización de la presente Tesis doctoral.

En el Capítulo IX. TRABAJOS FUTUROS. Se plantean actividades y líneas de investigación que pueden ser motivo de trabajos futuros.

Finalmente se incluye la sección referencias bibliográficas.

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Esta lista contiene los nombres y los símbolos usados con mayor frecuencia en esta Tesis.

<b>Nombre</b>	<b>Símbolo</b>
Acetonitrilo	ACN
Ácido carmínico	AC
Ácido trifluoroacético	TFA
Alizarina	AZ
Amperio	A
anhídrido N-metilisatoico	ANMI
Azul de metileno	$1^+Cl^-$
Carbonato de propileno	PC
Centímetro	cm
Coefficiente de difusión	$D_0$
Coefficiente de transferencia electrónica	$\alpha$
<i>Color Index</i>	C.I.
Concentración	C ó ( $C^\circ$ )
Constante de acoplamiento	$J$
Constante de Faraday	F
Contra-electrodo	CE
Corriente de pico catódico	$I_{pc}$
Cromatografía de Gases	CG
Desplazamiento químico en ppm	$\delta$
Distancia al electrodo	x
Doblete	d
Electrodo de Referencia	ER
Electrodo de trabajo	ET
Electrodo normal de hidrógeno	NHE
Espectrometría de masas	MS
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier	FT-IR
Etanol	EtOH
Etilendiamina	EDA
Factor de retención	Rf
Formamida	FM
Grado centígrado	$^\circ C$
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	TBNPF <sub>6</sub>
Hexametilfosforamida	HMPA
Hidróxido de potasio	KOH
Isatina	ISH
Longitud de onda	$\lambda$

Metanol	MeOH
Metilo	Me
Multiplete	m
N,N-dimetilformamida	DMF
Nanómetros	nm
Nitrometano	NM
N-metilformamida	NMF
N-metilisatina	NMI
N-propanol	PrOH
Partes por millón	ppm
Perclorato de litio	LiClO <sub>4</sub>
Perclorato de tetrabutilamonio	PTBA
Perclorato de tetraetilamonio	PTEA
Perclorato de tetraetilamonio	TEAP
Piridina	Py
Potencial de cambio	E <sub>c</sub>
Potencial de electrodo	E
Potencial de electrodo final	E <sub>f</sub>
Potencial de electrodo inicial	E <sub>i</sub>
Potencial normal	E°
Producto	Prod.
Punto de ebullición	p.e.
Punto de fusión	p.f.
Purpurina	PP
Quinalizarina	QZ
Referencia	ref.
Relación masa/carga	m/e, m/z
Resonancia magnética nuclear de carbono	<sup>13</sup> C-RMN
Resonancia magnética nuclear de protón	<sup>1</sup> H-RMN
Resonancia Paramagnética Electrónica	EPR
Singlete	s
Superficie	S
Tetrametilsilano	TMS
Tetrametilurea	TMU
Tiempo de reacción	tr
Tiempo de vida media	t
Tiempo en horas	h
Triplete	t
Ultravioleta visible	UV-Vis
Unidad de masa atómica	uma
Velocidad de barrido de potencial (V/s)	v

Voltamperometría cíclica  
Voltio

VC  
V

# ÍNDICE GENERAL

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>18</b>
<b>INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b>	<b>18</b>
I.1. INTRODUCCIÓN GENERAL	18
I.1.1. Colorantes	20
I.1.1.1. Clases de colorantes	23
I.1.1.2. Clasificación de los colorantes en base a su estructura química	24
I.1.1.3. Clasificación de los colorantes según el método de aplicación	25
I.1.2. Electroquímica orgánica para estudios analíticos y preparativos y los colorantes	28
I.2. OBJETIVOS	35
I.2.1. Objetivo general	35
I.2.2. Objetivos específicos	35
I.3. TÉCNICAS UTILIZADAS: FUNDAMENTOS Y DESCRIPCIÓN	36
I.3.1. Técnicas electroquímicas	36
I.3.1.1. Introducción	36
I.3.1.2. Voltamperometría cíclica (VC)	39
I.3.1.2.1. Voltamperometría cíclica. Transferencias electrónicas reversibles e Irreversibles	42
I.3.1.3. Electrólisis preparativas a potencial controlado (EPC)	47
I.3.1.4. Factores que influyen en un proceso electroquímico orgánico	49
I.3.1.4.1. Naturaleza del sustrato orgánico	49
I.3.1.4.2. Solvente y electrolito soporte	49
I.3.2. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)	54
I.3.2.1. Interacciones hiperfinas	57
I.3.3. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS)	58
I.3.3.1. La cromatografía de gases	59
I.3.3.2. Método de cuantificación	60

I.3.3.2.1. Método de estándar externo	60
I.3.3.3. Espectrometría de masas	61
I.3.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	62
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>65</b>
<b>COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE AZUL DE METILENO EN SOLVENTES NO ACUOSOS</b>	<b>65</b>
II.1. RESUMEN	65
II.2. INTRODUCCIÓN	66
II.3. RESULTADOS	67
II.3.1. Comportamiento catódico	68
II.3.1.1. $1^+Cl^-$ en solución de ACN	68
II.3.1.2. $1^+Cl^-$ en solución de DMF	72
II.3.1.3. $1^+Cl^-$ en solución FM y NMF	75
II.3.1.4. $1^+Cl^-$ en solución HMPA	77
II.3.1.5. $1^+Cl^-$ en solución NM	77
II.3.1.6. $1^+Cl^-$ en solución TMU	78
II.3.1.7. $1^+Cl^-$ en solución Py	79
II.3.1.8. $1^+Cl^-$ en solución DMSO	80
II.3.2.9. $1^+Cl^-$ en solución PC	81
II.3.2.10. $1^+Cl^-$ en solución de MeOH	82
II.3.2.11. $1^+Cl^-$ en solución EtOH	82
II.3.2.12. $1^+Cl^-$ en solución EDA	84
II.3.2.13. $1^+Cl^-$ en soluciones alcohólicas en presencia de diferentes electrolitos soporte	87
II.3.2. Comportamiento anódico	90
I.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	90
II.4.1. Comportamiento catódico	91
II.4.1.1. Efecto electrolito soporte	92

II.4.1.1.1. $1^+Cl^-$ en solución ACN	92
II.4.1.1.2. $1^+Cl^-$ en solución etanólica	94
II.4.1.2. Efecto del solvente	96
II.4.1.3. Electrorreducción VC de $1^+Cl^-$ en solventes no acuosos en presencia de ácido o base agregados	100
II.4.1.3.1. En presencia de ácido	100
II.4.1.3.2. En presencia de una base	104
II.4.1.4. Soluciones en EDA	107
II.4.2. Comportamiento anódico	107
II.5. CONCLUSIONES	108
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>110</b>
<b>COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLVENTES NO ACUOSOS</b>	<b>110</b>
EFFECTO DEL MEDIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO	110
III.1. RESUMEN	110
III.2. INTRODUCCIÓN	111
III.3. RESULTADOS	114
III.3.1. Resultados del estudio analítico. Medidas por voltamperometría cíclica	115
III.3.1.1. Alizarina	115
III.3.1.1.1. Alizarina en solución de DMF	115
III.3.1.1.2. Alizarina en solución de otros solventes	118
III.3.1.2. Otros colorantes derivados de la antraquinona	121
III.3.1.2.1. Otros colorantes en solución de los diferentes solventes	121
III.3.1.2.2. Otros colorantes en solución de diferentes solventes en presencia de ácido o base	123
III.3.2. Resultados espectrofotométricos UV-Vis	126
III.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	128
III.4.1. Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF	128

III.4.1.1. En ausencia de ácido o base agregados	128
III.4.1.2. Efecto del agregado de una fuente de protones	137
III.4.1.3. Efecto de la base agregada	139
III.4.1.4. Alizarina en otros solventes	140
III.4.1.4.1. En ausencia de ácido o base agregados	140
III.4.1.4.2. En presencia de ácido agregado	143
III.4.1.4.3. En presencia de base agregada	143
III.4.2. Otros colorantes derivados de la antraquinona	146
III.4.3. Comportamiento anódico de ALZ y los otros colorantes	147
III.4.4. Efecto del electrolito soporte	152
III.5. CONCLUSIONES	153
<b>ANEXO III.A</b>	<b>156</b>
<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>163</b>
<b>COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLVENTES NO ACUOSOS</b>	<b>163</b>
ELECTRÓLISIS A POTENCIAL CONTROLADO	163
IV.1. RESUMEN	163
IV.2. INTRODUCCIÓN	164
IV.3. RESULTADOS	165
IV.3.1. Estudio preparativo. La electrólisis a potencial controlado	165
IV.3.1.1. Reducción catódica de ALZ, PP y QZ y electrosíntesis de ALZ-CH <sub>3</sub> , PP-CH <sub>3</sub> y QZ-CH <sub>3</sub> en solución de DMF	165
IV.3.1.2. Reducción catódica de ALZ, PP y QZ y electrosíntesis ALZ-Na, PP-Na y QZ-Na en solución de ACN	166
IV.3.1.3. Avance de las reducciones catódicas (EPC) de ALZ, PP y QZ en solución de DMF con PTBA o NaClO <sub>4</sub> como electrolito soporte, en ausencia y en presencia de ácido o base agregados. Estudio por VC	167
a) Sin agregado de base o ácido	167

b)	En presencia de base	174
IV.3.1.4.	Caracterización/identificación de los derivados O-metilados y sales de sodio de los colorantes ALZ, PP y QZ mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas (VC)	178
IV.3.1.4.1.	Estudio espectroscópico FT-IR	178
IV.3.1.4.1.	Estudio por espectroscopía de absorción molecular UV-Vis	180
IV.3.1.4.2.	Espectros de Resonancia Magnética Nuclear	183
IV.3.1.4.3.	Difracción de rayos-X de mono-cristales de ALZ-CH <sub>3</sub> y PP-CH <sub>3</sub>	189
IV.3.1.4.4.	Cálculos computacionales (teoría del funcional densidad, DFT)	194
IV.3.1.4.5.	Caracterización de ALZ-CH <sub>3</sub> y ALZ-Na: Comportamiento electroquímico (VC)	196
IV.3.1.4.5.1.	ALZ-CH <sub>3</sub> y ALZ-Na en solución DMF	196
IV.4.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	198
IV.4.1.	La electrólisis reductiva de ALZ, PP y QZ en solución de DMF con PTBA y con NaClO <sub>4</sub> como electrolitos soporte	198
IV.4.1.1.	Sin agregado de base o ácido	200
IV.4.1.2.	En presencia de base	203
IV.4.2.	Cálculos computacionales	203
IV.4.3.	Electrosíntesis ALZ-CH <sub>3</sub>	205
IV.4.4.	Electrosíntesis ALZ-Na	208
IV.4.5.	Difracción de rayos-X de monocristales	210
IV.4.4.	Caracterización electroquímica de ALZ-CH <sub>3</sub> y ALZ-2Na	211
IV.4.4.1.	ALZ-CH <sub>3</sub> y ALZ-2Na en solución DMF	211
IV.4.4.2.	Efecto de la base agregada en ALZ-CH <sub>3</sub>	215
IV.4.5.	Otros derivados de colorantes de la antraquinona (PP-CH <sub>3</sub> , PP-Na, QZ-CH <sub>3</sub> y QZ-Na)	215
IV. 5.	CONCLUSIONES	217
	<b>ANEXO IV.A</b>	<b>222</b>
	<b>CAPÍTULO V</b>	<b>229</b>

<b>COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ISATINA EN SOLVENTES DMF</b>	<b>229</b>
V.1. RESUMEN	229
V.1. INTRODUCCIÓN	230
V.3. RESULTADOS	235
V.3.1. Comportamiento electroquímico y espectrofotométrico de ISH	235
V.3.1.1. Estudio analítico	235
V.3.1.1.1. ISH en solución DMF	235
V.3.1.2. Estudios a escala preparativa	240
V.3.2. Comportamiento electroquímico de NMI	245
V.3.2.1. NMI en solución DMF	245
V.3.4. Cálculo de la energía de los orbitales HOMO y LUMO para NMI, a partir de medidas electroquímicas (VC)	246
V.3.5. Espectroscopía de absorción. Espectros UV-Vis de NMI	248
V.3.6. Cálculo del <i>band gap</i> óptico ( $E_{opt}$ ) por espectroscopía de absorción	249
V.3.7. Difracción de rayos-X del monocristal de NMI	251
V.3.8. Cálculos computacionales	252
V.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	255
V.4.1. Comportamiento VC catódico de ISH en solución	255
V.4.1.1. ISH en solución DMF	255
V.4.1.1.1. En presencia de base	258
V.4.1.1.2. En presencia de ácido	260
V.4.2. Reducción catódica de ISH y electrosíntesis de NMI	261
V.4.2.1. Comportamiento electroquímico NMI en solución de DMF	266
V.4.2.2. Cálculo de los niveles de energía para los orbitales HOMO y LUMO para NMI e ISH, a partir de medidas electroquímicas (VC)	267
V.4.2.3. Espectroscopía de absorción UV-Vis y cálculo del <i>band gap</i> óptico ( $\Delta E_{opt}$ )	268
V.4.2.4. Difracción de rayos-X de monocristales de ISH y NMI	269

V.4.2.5. Cálculos computacionales	270
V.4. CONCLUSIONES	272
<b>ANEXO V.A</b>	<b>275</b>
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>283</b>
<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>283</b>
VI.1. REACTIVOS, MATERIALES AUXILIARES, SOLVENTES, PROCEDIMIENTOS EQUIPOS Y TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS	283
VI.1.1. Preparación del material de vidrio	283
VI.1.2. Reactivos, solventes y materiales auxiliares	283
VI.1.2.1. Reactivos	283
VI.1.2.2. Solventes para usos generales	284
VI.1.2.3. Solventes empleados en los ensayos electroquímicos	284
VI.1.3. Materiales auxiliares	285
VI.2. Experimentos electroquímicos	285
VI.3. Técnicas empleadas en los estudios electroquímicos	287
VI.3.1. Voltamperometría Cíclica (VC)	287
VI.3.2. Electrólisis a potencial controlado (EPC)	289
VI.4. Técnicas empleadas para el aislamiento, purificación, control de pureza, análisis, caracterización e identificación de los compuestos orgánicos	293
VI.4.1. Generalidades	293
VI.4.2. Cromatografías	293
VI.4.2.1. Cromatografías en capa fina (CCF) y en columna	293
VI.4.2.2. Cromatografía de Gases con detector de Masas (CG-MS)	294
VI.4.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	294
VI.4.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	294
VI.4.5. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	295
VI.4.6. Difracción de rayos X de monocristales	295

VI.4.7. Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ - y $^{13}\text{C}$ -RMN	296
<b>CAPÍTULO VII</b>	<b>297</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>297</b>
<b>CAPÍTULO VIII</b>	<b>301</b>
<b>PRODUCCIÓN CIENTÍFICA</b>	<b>301</b>
<b>CAPÍTULO IX</b>	<b>304</b>
<b>TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>304</b>
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	305

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN y ANTECEDENTES

### I.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

Comúnmente se dice que un objeto tiene color. Sin embargo, el color en sí no existe, no es una característica de los objetos, sino que es una percepción del sentido de la vista. Es una sensación que tiene lugar como respuesta a la estimulación de la retina que está conectada con el nervio óptico. Esta estimulación es causada por la energía de la luz. La presencia de color requiere de una fuente de iluminación, un objeto para interactuar con la luz que proviene de esta fuente y el ojo humano para observar el efecto que resulta. En ausencia de cualquiera de ellos, se puede argumentar que el color no existe [1]. El sol es la fuente de energía más importante en el sistema solar. El sol emite energía en forma de luz, que es un tipo de radiación electromagnética. La radiación electromagnética, en base a su contenido de energía, adopta diferentes nombres: rayos gamma, rayos X, rayos ultravioleta, luz visible, luz infrarroja y ondas de radio. La radiación electromagnética es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes que se propagan a través del espacio en forma de onda transportando energía de un lugar a otro o en forma de paquetes individuales de energía, denominados *quanta* (singular *quantum*) o fotones [2]. La física moderna considera que la luz tiene una naturaleza dual, comportándose como onda o como partícula según el experimento al que se someta. Este comportamiento se conoce como dualidad onda-partícula. Cuando la radiación electromagnética es considerada como onda, el contenido de energía de la radiación se expresa generalmente en términos de su longitud de onda ( $\lambda$ ) y se mide en unidades métricas: cuanto menor es la distancia entre picos vecinos de las ondas, mayor es el contenido de energía que transporta la radiación. Por otro lado, cuando es considerada como *quantum*, el contenido de energía se expresa normalmente en electrón-voltio (eV). La energía asociada con la luz depende de su longitud de onda y está dada por la **Ecuación I.1.**

$$E = h \times \nu = h \times c/\lambda \quad \text{I.1}$$

donde: h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación. La luz visible se refiere a la región del espectro

electromagnético que percibe el ojo humano y corresponde a la radiación dentro de un intervalo pequeño de longitudes de onda comprendido entre 360 y 780 nm. Dado que la sensibilidad del ojo humano a la radiación es muy baja en cada uno de estos extremos, en la práctica el espectro visual se toma comúnmente como comprendido entre 380 y 720 nm [1]. La radiación electromagnética visible puede ser de una única longitud de onda (luz monocromática) o ser una mezcla de diferentes longitudes de onda (luz policromática). Cuando un haz de luz interactúa con la materia, cambia de dirección de acuerdo con las características particulares del medio, en la mayoría de los casos diversificándose en haces secundarios y en otras emisiones energéticas, tal como por ejemplo calor. Las operaciones más comunes son la absorción, transmisión, dispersión e interferencia.

La absorción de luz es la responsable del color de una sustancia. El color en una sustancia se asocia con la excitación electrónica causada por la absorción de la radiación electromagnética incidente en las regiones ultravioleta y visible del espectro. Los electrones se elevan desde el nivel de energía del estado fundamental a un estado excitado por la absorción de frecuencias seleccionadas de la luz visible incidente [3]. Cuando la radiación electromagnética correspondiente a la zona visible del espectro incidente interactúa con una sustancia, se pueden observar los comportamientos mencionados a continuación.

- a. La sustancia puede absorber la totalidad de la luz incidente. En este caso se observa el color negro.
- b. La sustancia puede no absorber y reflejar toda la luz incidente. En este caso se observa blanco.
- c. La sustancia puede absorber parte de luz incidente y puede reflejar (o transmitir) la luz restante. En este caso, la sustancia presenta algún color. El color de la luz absorbida es diferente al de la luz transmitida. El color de la luz transmitida se conoce como el color complementario (**Tabla I.1**) de la de la luz absorbida y produce el color de la sustancia [4].

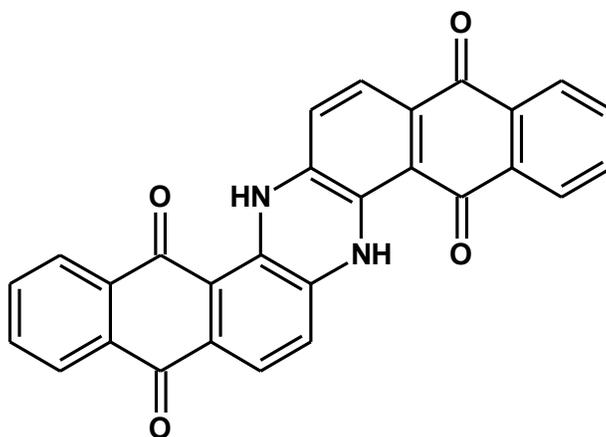
**Tabla I.1.** Relación entre el color de la luz absorbida/longitud de onda y color complementario observado [4].

Longitud de onda de la luz absorbida (nm)	color de la luz absorbida	color complementario observado
400-435	Violeta	Amarillo-verde
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul-verde	Naranja
490-500	Verde-azul	Rojo
500-560	Verde	Purpura
560-580	Amarillo-verde	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Naranja	Azul-verde
605-750	Rojo	Verde-azul

### I.1.1. Colorantes

Los *colorantes* son compuestos orgánicos intensamente coloreados o fluorescentes que muestran afinidad hacia el *sustrato* al que se están aplicando e imparten color a ese sustrato por absorción selectiva de luz. En la mayoría de los casos es una sustancia orgánica soluble o que se encuentra en solución durante el proceso de aplicación y proporciona color. Por lo general, el sustrato es una fibra textil, pero puede ser papel, cuero, cabello, piel, materiales plásticos, drogas farmacológicas, ceras, cosméticos o alimentos. Sin embargo, no todas las sustancias que proporcionan color son colorantes. Por ejemplo, los *pigmentos* son compuestos inorgánicos u orgánicos, coloreados, blancos o negros que son prácticamente insolubles en el medio al cual se incorporan [5]. Ambos, *colorantes* y *pigmentos* se incluyen en el término general *materiales colorantes* por su propiedad de proporcionar color [3]. Los colorantes son sustancias que al aplicarse a un sustrato, ya sea en solución o en dispersión, confieren un color más o menos permanente. El sustrato debe tener cierta afinidad química por el colorante a fin de retenerlo. A diferencia, los pigmentos, que se aplican utilizando suspensiones, no se adhieren al sustrato directamente, sino a través de un vehículo adherente que lo soporta y es el que se adhiere al sustrato. En algunos casos, una sustancia química puede actuar como colorante y como pigmento. Por ejemplo, la indantona (**Figura I.1**) funciona como un pigmento o como un colorante azul. Como pigmento, la indantona es un material particulado, sólido insoluble que se dispersa directamente en un vehículo, mientras que

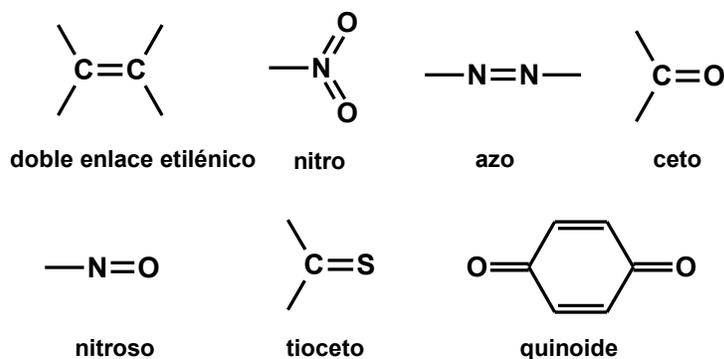
como colorante se reduce a su base-soluble derivada de hidroquinona y luego, una vez aplicado, se vuelve a oxidar sobre el sustrato sólido que se desea colorear.



**Figura I.1.** Estructura molecular de la indantona

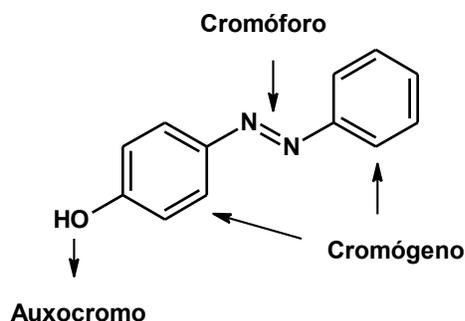
Un colorante debe su color a su estructura química [6], en términos simples, se puede considerar que la molécula orgánica del colorante puede contener tres componentes principales en su estructura: *cromógeno*, *cromóforo* (Figura I.2) y *auxocromo* (Figura I.3) [7].

- El *cromógeno* es un compuesto químico que puede ser coloreado o que podría presentar color si se sustituye adecuadamente. El *cromóforo* y el *auxocromo* también forman parte del cromógeno. Ejemplos de *cromógeno* son: benceno, anillos aromáticos, etc..
- El *cromóforo* es un grupo químico que es responsable de la aparición del color en el compuesto (*cromógeno*) donde se encuentra. El *cromóforo* en sí mismo no es capaz de determinar un color o tonalidad en particular. Ejemplos de grupos *cromóforos* son los presentados en la Figura I.2.



**Figura I.2.** Algunos de las porciones estructurales y grupos funcionales *cromóforos* presentes en los colorantes.

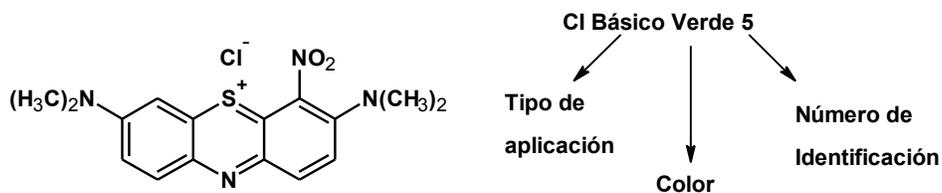
Los *auxocromos* por sí solos no producen color en una molécula, sin embargo cuando se encuentran unidos a un *cromóforo* y extienden el sistema electrónico- $\pi$  conjugado, aumentan la intensidad del color y desplazan la absorción de luz a longitudes de onda mayores (efecto *batocrómico*). Los *auxocromos* son los responsables de la fijación del colorante al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos capaces de intensificar la labor de los colorantes. Existen dos clases diferentes de *auxocromos* responsables de las interacciones sustrato-colorante. Por un lado se encuentran los grupos ácidos (e.g.  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ , etc.) y los básicos (e.g.  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}_2$ , etc.) que presentan interacciones iónicas con los sustratos a colorear, y por otra parte los no iónicos (e.g. halógenos). El *auxocromo* polar proporciona al colorante solubilidad en agua y hace que se una al sustrato a colorear, por ejemplo un tejido, a través de interacciones con los grupos de carga opuesta de la estructura del tejido.



**Figura I.3.** Componentes en la estructura del colorante 4-hidroxiazobenceno

### I.1.1.1. Clases de colorantes

Los colorantes se clasifican en base a diferentes criterios. Cada clase de colorante tiene una química muy especial, estructura y forma particular de unión. Mientras que algunos colorantes pueden reaccionar químicamente con los sustratos a colorear formando fuertes enlaces en el proceso, otros pueden ser mantenidos por fuerzas físicas. Algunos de los criterios de clasificación destacados se dan a continuación. El primero está basado en la estructura química del cromóforo, y el segundo es en base a los métodos de aplicación [8]. Sin embargo, debido a la complejidad de la nomenclatura del colorante en función de la estructura química, con frecuencia se considera más ventajosa la clasificación basada en la metodología de aplicación. La clasificación de los colorantes (por igual colorantes y pigmentos) en base a este último criterio es el principal método adoptado por el *Color Index* (C.I.). El C.I. es un código internacional de referencia empleado para identificar los pigmentos y colorantes utilizados en cualquier sistema de fabricación, inclusive la de pinturas para artistas. Este código se referencia en la literatura como: *Colour Index Generic Names* y también como *Colour Index Constitution Numbers*. La codificación se compone de dos partes: el nombre genérico contiene el tipo de aplicación, el color o la tonalidad y un número de identificación, es una denominación industrial, como por ejemplo: C.I. Básico Verde 5. El número de constitución es un número entero único que determina la estructura molecular del colorante, como por ejemplo: C.I.: 52020 (Figura I.4) [7].

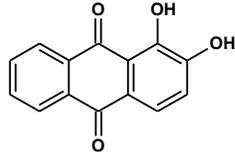
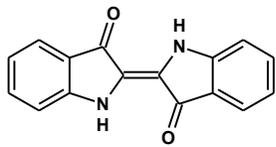
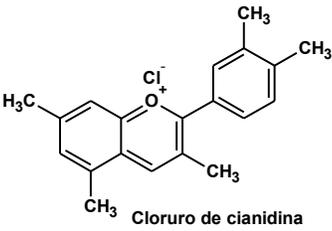


**Nombre químico:** cloruro de 4-nitro-3,7-bis(dimetilamino)fenazationio  
**Nombre común:** Verde de metileno  
**Formula molecular:** C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S  
**Peso molecular:** 364,86 g/mol  
**Numero C.I.:** 52020

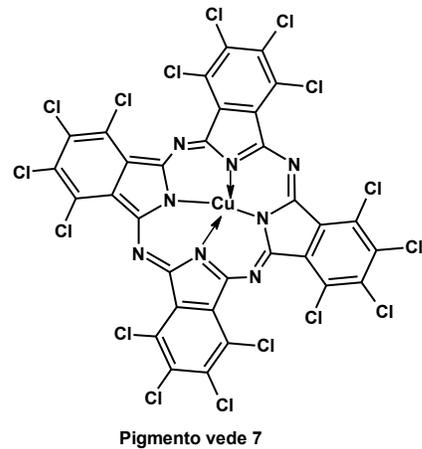
**Figura I.4.** Clasificación del colorante verde de metileno en base al *Color Index* (C.I.)

### I.1.1.2. Clasificación de los colorantes en base a su estructura química

En base a este criterio los grupos más comunes de colorantes son los compuestos azoicos, los derivados de 9,10-antraquinona, y los derivados del trifenilmetano ([Figura I.5](#) [9]).

Cromógeno	Ejemplo de colorante
Azo	 <p>Naranja de metilo</p>
Antraquinona	 <p>Alizarina</p>
Indigoide	 <p>Índigo</p>
Polimetinas	 <p>Cloruro de cianidina</p>

ftalocianina



Trifenilmetano

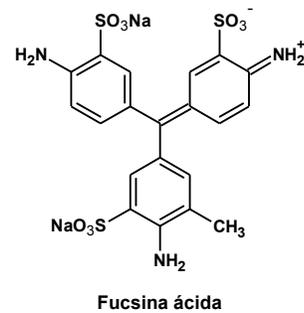
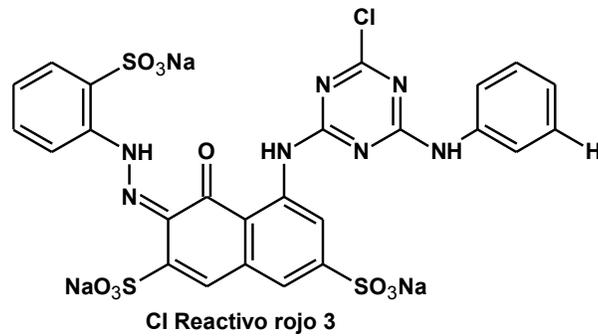


Figura I.5. Clasificación por estructura química de los colorantes

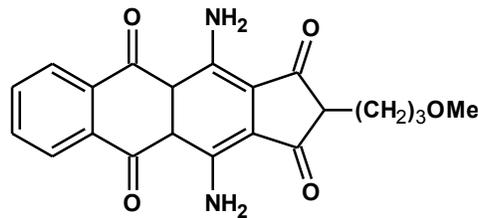
### I.1.1.3. Clasificación de los colorantes según el método de aplicación

Según la clasificación en base a los métodos de aplicación los grupos más comunes de colorantes son los reactivos, dispersos, ácidos, básicos, directos y a la tina [7].

**Colorantes reactivos.** Son moléculas que contienen uno o más grupos reactivos ( $-NH-$ ,  $>C=O$ ,  $-SO_3^-$ ) generalmente unidos al cromóforo, capaces de formar un enlace covalente con un grupo funcional del material a colorear. Por ejemplo, estos colorantes tienen un grupo reactivo que les permite reaccionar con el grupo oxhidrilo de la celulosa.

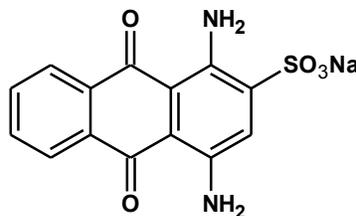


**Colorantes dispersos.** Son colorantes que contienen en su estructura uno o más grupos funcionales azo, y los derivados de 9,10-antraquinona y quinonas relacionadas, insolubles en agua y que usualmente se aplican en dispersión acuosa en el proceso de teñido. Generalmente son de pequeño tamaño molecular, en su estructura molecular no contienen grupos iónicos, pero sí grupos polares. Los grupos polares proporcionan un grado muy limitado de solubilidad en agua y mejoran la interacción con fibras hidrófobas (poliéster, nailon, celulosa, acetato de celulosa, y fibras acrílicas) a través de enlaces tipo puente de hidrógeno y las fuerzas dipolares.



**CI Disperso azul 60**

**Colorantes ácidos.** La familia de los colorantes ácidos se denomina así porque en la constitución química del colorante hay grupos ácidos. Los colorantes ácidos en realidad son sales de los ácidos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) o carboxílicos (-C(O)OH) que precipitan sobre la fibra. Son colorantes solubles en agua y se aplican generalmente en fibras de lana, nailon y fibras acrílicas. Otros usos importantes son el teñido de la piel y papel.



**CI Ácido azul 62**

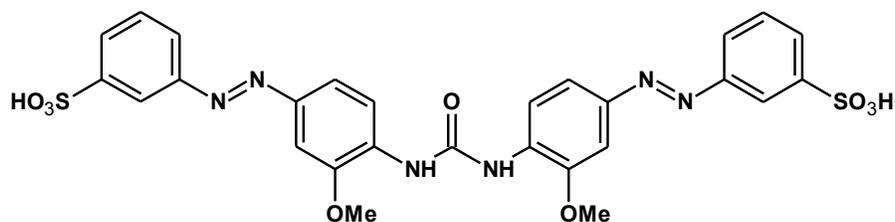
**Colorantes básicos.** Los colorantes básicos son sales de amonio o complejos formados por cloruro de cinc o aminas. Los conocidos como colorantes catiónicos tienen carga positiva generalmente resultante del catión amonio; son solubles en agua y se aplican en papel, poliacrilonitrilo, nailon y poliéster modificado. El nombre básicos o catiónicos deriva del hecho que las moléculas de colorante se disocian en agua, siendo la parte catiónica la coloreada. Si en la fibra a colorear hay presentes sitios aniónicos, el colorante es atraído para formar un enlace covalente. Dado que los sitios aniónicos varían en términos de disponibilidad en las diversas fibras, la durabilidad de los colorantes catiónicos es bastante variable. Algunos colorantes básicos, de elevado peso molecular, son absorbidos por el algodón y el rayón.



**Colorantes directos.** Son colorantes solubles en agua debido a la presencia de uno o más grupos ácido sulfónico salificados ( $-\text{SO}_3\text{Na}^+$ ) en su estructura, pueden ser aplicados fácilmente a las fibras de celulosa y algodón, y comprenden el mayor grupo de colorantes. Los colorantes directos también son conocidos como colorantes aniónicos y no requieren del uso de un *mordiente*, como su nombre lo indica, el procedimiento de teñido es bastante simple. Las fibras de algodón se introducen en una solución acuosa caliente del colorante que contiene cloruro de sodio para promover el teñido. La mayoría de los colorantes de esta clase son compuestos poliazocicos, junto con algunos estilbenos, ftalocianinas, y oxazinas. En comparación con otras clases de colorantes, los colorantes directos tienen un peso molecular alto, que como regla general, promueve la agregación del colorante y sustentividad<sup>1</sup> a la fibra.

---

<sup>1</sup> *Sustantividad.* Está referida a la cantidad de colorante que está en la fibra a pH neutro, es decir antes de la adición del álcali. El colorante se encuentra unido físicamente a la fibra por fuerzas Van Der Waals y puentes de hidrógeno.



CI Directo amarillo 132

**Colorantes a la tina.** Los colorantes a la tina en realidad son pigmentos, son insolubles en agua pero se los conoce como colorantes porque por reducción química en solución alcalina se convierten en la forma reducida incolora (*leuco-base*) soluble en medio acuoso. Una vez que el colorante reducido ha difundido en la fibra (el derivado *leuco* se retiene en las fibras de celulosa por fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno) se oxida y se vuelve insoluble al agua. La insolubilidad del colorante en agua hace que las fibras teñidas posean una excepcional resistencia al lavado. La mayoría de los colorantes a la tina son derivados del índigo ([Figura I.5](#)) y de quinonas policíclicas ([Figura I.5](#)).

### I.1.2. Electroquímica orgánica para estudios analíticos y preparativos y los colorantes

Los colorantes orgánicos se conocen desde la antigüedad [10] y se han empleado en el teñido<sup>2</sup> de fibras y tejidos, en la elaboración de pinturas, como indicadores de pH, en fotografía, en las industrias alimenticia, farmacéutica y cosmética, y más recientemente en dispositivos electrónicos y baterías recargables [11]–[23]. Su naturaleza estructural es muy amplia (*ver sección I.1.1.2 Clasificación de los colorantes en base a su estructura química*), y sus rutas sintéticas son variadas tanto en escala de laboratorio como industrial [24]–[29]. En este contexto, las reacciones electroquímicas (EQs) presentan ciertas ventajas [30]–[37], entre las que se pueden mencionar las siguientes.

- Existe la posibilidad de llevar a cabo una amplia gama de conversiones electroquímicas.

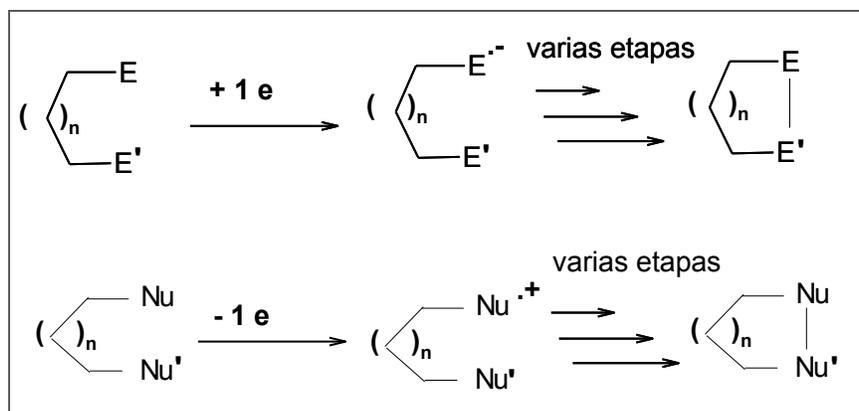
---

<sup>2</sup> *Teñido.* Es un proceso químico en el que se añade un colorante a los textiles y otros materiales, con el fin de que esta sustancia se convierta en parte de por ejemplo el textil y tenga un color diferente al original.

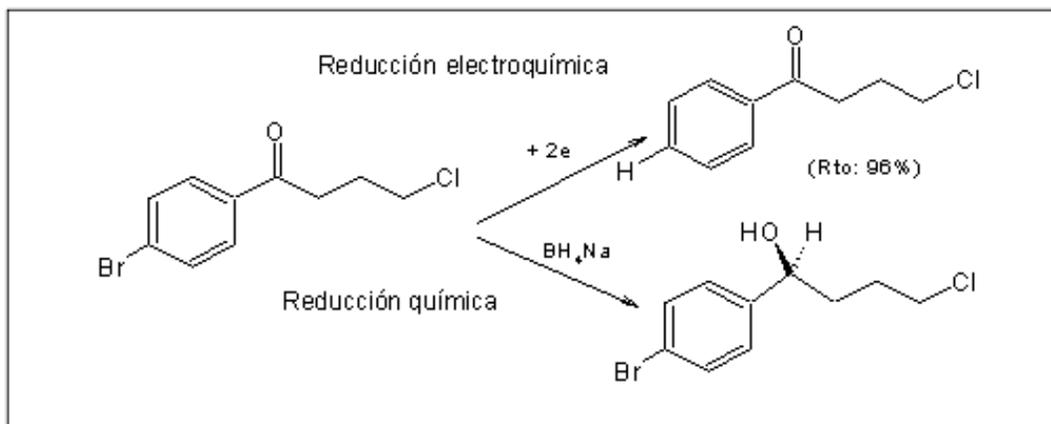
- Los métodos electroquímicos son selectivos (el uso del potencióstato permite mantener el potencial aplicado en un valor fijo previamente seleccionado). Si una molécula posee varios grupos capaces de reaccionar electroquímicamente (grupos electroactivos) o bien un grupo funcional puede conducir a diferentes estados de oxidación/reducción, químicamente es difícil seleccionar un agente redox que permita realizar una transformación selectiva. Al poder seleccionar por vía electroquímica el valor de potencial aplicado, se puede transformar únicamente el grupo deseado o bien alcanzar el estado de oxidación/reducción requerido.
- Como la electroquímica permite la introducción y remoción selectiva de electrones de las moléculas orgánicas, es una herramienta ideal para invertir la polaridad de grupos funcionales conocidos. Por ejemplo: pueden agregarse electrones a grupos funcionales pobres en electrones (electrófilos) para convertirlos en grupos nucleofílicos o sacar electrones de grupos funcionales ricos en electrones (nucleófilos) para convertirlos en electrófilos (**Esquema I.1**). Los reactivos iones-radicales (anión-radical y catión-radical) intermediarios formados, luego pueden ser atrapados para completar reacciones que involucren el acoplamiento neto de dos electrófilos o dos nucleófilos, reacciones que de otro modo serían imposibles. Tales reacciones resultan interesantes porque su existencia origina la posibilidad de desarrollo de nuevas estrategias sintéticas para la preparación de moléculas complejas.
- Los compuestos orgánicos pueden presentar diferente reactividad en reacciones de óxido-reducción llevadas a cabo en fase homogénea y en fase heterogénea (electroquímica). Hay numerosas reacciones que sólo pueden llevarse a cabo electroquímicamente, por ejemplo ver: **Esquema I.2**. Los grupos funcionales potencialmente reducibles son:  $\text{ArBr}$ ;  $>\text{C}=\text{O}$  y  $\text{RCI}$ . Electroquímicamente se reduce el halogenuro de arilo sin necesidad de proteger el grupo carbonilo por cetalización antes de realizar la reacción electroquímica.
- Al usar al electrón como reactivo, se puede eliminar o reducir el uso de oxidantes o reductores tóxicos, peligrosos y costosos a cantidades catalíticas. La metodología electroquímica es una técnica respetuosa del ambiente y excepcionalmente adecuada tanto para la protección preventiva como para la remediación del mismo. No sólo pueden evitarse residuos tóxicos sino que también puede economizarse el uso de los recursos. La utilización del electrón como sustituto de los reactivos químicos confiere a

la electrosíntesis una característica diferencial sumamente ventajosa sobre las tecnologías químicas convencionales, aunque no puede dejarse de lado que la celda electroquímica no es un reactor heterogéneo sencillo.

- Las mezclas de reacción resultan menos complejas, contienen menos productos a separar, porque la mezcla de reacción no contiene residuos de oxidantes o reductores químicos, por lo tanto los procesos de purificación se simplifican disminuyendo los costos.
- Las técnicas electroanalíticas permiten estudiar el mecanismo de la reacción redox. Es posible conocer el número de etapas involucradas, el número de electrones que se intercambian, la estabilidad de los intermediarios electrogenerados.
- Conocer la cinética de la reacción electroquímica a partir del valor de potencial aplicado al cual se realiza la transferencia de electrones. El control del potencial equivale al control de la temperatura en una reacción en fase homogénea, es decir, este parámetro experimental determina la energía que se involucran en una reacción electroquímica.
- El costo del electrón como reactivo es muy bajo en comparación con oxidantes o reductores químicos.



**Esquema I.1.** Los electrones pueden ser adicionados a grupos funcionales pobres en electrones para transformar esos grupos electrófilos en grupos nucleófilos, o removidos de grupos funcionales ricos en electrones para convertirlos de nucleófilos en electrófilos.



**Esquema I.2.** Diferencia entre reactividad química y electroquímica

La electroquímica es una poderosa herramienta de síntesis, aunque su implementación industrial avanza lentamente, en los últimos tiempos ha despertado un interés creciente en la industria química [37]–[40]. Este aumento continuo del interés de la industria química por la alternativa electroquímica es un excelente argumento para fomentar el desarrollo de la tecnología y la investigación electroquímica. La incorporación de la electrosíntesis orgánica a las líneas de producción industrial permite nuevas oportunidades de enfrentarse a los desafíos tecnológicos que el mundo industrial impone en busca de sistemas eficientes, pero sustentables. Existe un gran número de reacciones electrosintéticas de moléculas orgánicas. El costo de estos procesos es similar al de los procesos térmicos usados comúnmente, mientras que, en general, causan menor daño ambiental. El punto de vista que prevalece internacionalmente es “*it is timely to revisit some industrial electrochemical processes and to introduce examples of new economic opportunities for the electrochemical manufacturing of chemicals*” [41].

A fin de llevar a cabo una síntesis en escala preparativa, es aconsejable conocer primero las características esenciales de un dado proceso de electrodo y la respuesta del sistema frente a cambios en las variables experimentales: potencial, solvente, pH, electrolito soporte, atrapadores de especies radicalarias, etc.; así, finalmente teniendo un conocimiento profundo del sistema en estudio será posible dirigir la reacción hacia un rumbo determinado o maximizar el rendimiento de uno de los productos en una electrólisis que origina varios. El uso del potencióstato es equivalente a tener una serie de agentes oxidantes o reductores de fuerza creciente. Pero para obtener un conocimiento lo más

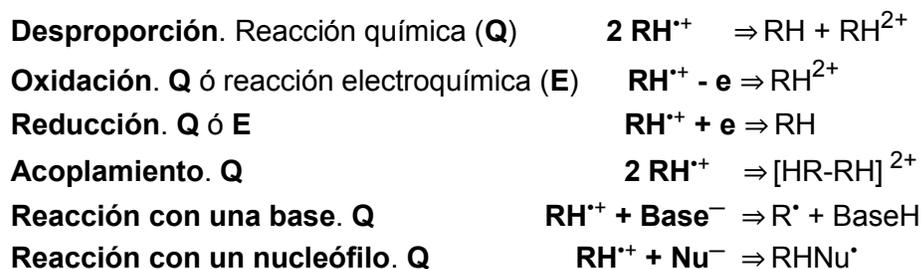
completo posible del sistema en estudio es necesario conocer cuales son las posibles reacciones que pueden ocurrir.

El comportamiento electrodrómico de las sustancias orgánicas indica que, en general la reacción en el electrodo está determinada por la transferencia de un electrón por molécula. Si bien hay compuestos que reaccionan en el electrodo con la intervención de un número mayor de electrones, este hecho se explica como resultado de etapas sucesivas que se producen a potenciales muy próximos difíciles de distinguir, o bien por tener lugar la formación de especies que son inmediatamente transformadas en otras por ser electroactivas a partir de un potencial inferior al del proceso que las originó. Un importante postulado de la electroquímica es: los electrones se transfieren de a uno. Por lo tanto, el primer intermediario proveniente de una transferencia electrónica directa en una especie neutra, es un anión radical,  $\text{RH}^{\cdot-}$  (reducción) ó un catión-radical,  $\text{RH}^{\cdot+}$  (oxidación).

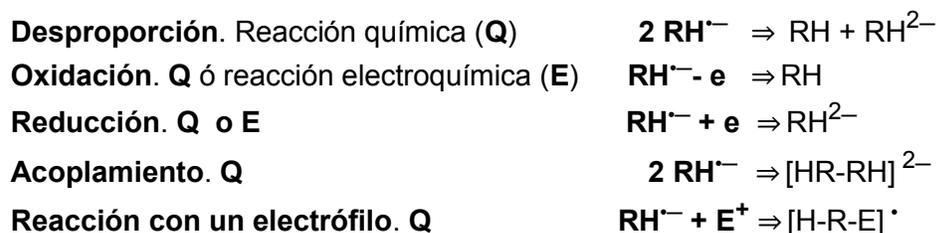


Los iones radicales inicialmente formados pueden continuar reaccionando electroquímica y/o químicamente. Algunos ejemplos se muestran a continuación.

#### **Química de los cationes radicales: $\text{RH}^{\cdot+}$**



#### **Química de los aniones radicales: $\text{RH}^{\cdot-}$**



La mayoría de los sistemas electroquímicos comúnmente utilizan agua como solvente, indudablemente conveniente desde el punto de vista ecológico y económico. Sin embargo, presenta varias limitaciones que restringen su uso como solvente en experimentos electroquímicos. En relación con el aspecto netamente electroquímico, la limitación más evidente es la estrecha ventana de potencial útil (máximo potencial anódico y catódico que se puede aplicar sin descomponer el solvente) del agua. La ventana de potencial del agua está restringida por el desprendimiento de hidrógeno (**Ecuación I.2**) y de oxígeno (**Ecuación I.3**) en la región catódica y anódica, respectivamente [42], [43].



Otras limitaciones del agua como un medio electroquímico incluyen la baja solubilidad de muchos compuestos orgánicos y la ventana de temperatura relativamente pequeña (p.e. 100 °C). Además, el agua puede resultar reactiva para ciertos materiales de electrodo y compuestos orgánicos capaces de experimentar reacciones de hidrólisis fácilmente e intermediarios de las reacciones que con frecuencia son especies lábiles [44], [45].

Algunas de las ventajas de los medios no acuosos como solventes para las reacciones electroquímicas son las mayores ventanas de potencial útiles, los intervalos de temperatura más amplios, y la gran variedad de compuestos orgánicos (incluyendo sales orgánicas) que se pueden solubilizar. Además, las especies intermediarias reactivas (radicales libres e iones radicales) generadas como resultado de las reacciones electroquímicas son especies en general reactivas frente al agua y más estables en medios no acuosos. Por lo tanto, ciertas reacciones electroquímicas que no son posibles en agua se presentan como posibles en medios no acuosos [41], [46]–[50]. De este modo, para explicar y correlacionar la estabilidad de las especies radicalarias se emplean parámetros como constante dieléctrica, formación de enlaces por puente de hidrógeno y propiedades donoras-aceptoras de los solventes [51]. Generalmente, la constante dieléctrica del solvente proporciona una medida aproximada de la polaridad de un solvente. Los solventes se pueden dividir aproximadamente en dos grupos principales de

acuerdo a constante dieléctrica: Aquellos con alta constante dieléctrica ( $D > 15$ ) o polares y aquellos con constante dieléctrica baja ( $D < 15$ ) o no polares. En el primer grupo se encuentran solventes como agua, FM, PC, ACN, DMF, DMSO y MeOH. Mientras que en el segundo grupo pertenecen solventes como ácido acético, EDA, THF y diclorometano. Además, los solventes con una constante dieléctrica mayor que 15 se pueden subdividir en próticos y apróticos. Los solventes próticos solvatan aniones (especies cargadas negativamente) fuertemente por enlaces de hidrógeno. Los solventes apróticos tienden a tener grandes momentos dipolares (separación de las cargas parcial positiva y negativa dentro de la misma molécula) y a solvatar especies cargadas positivamente a través de su dipolo negativo. Los *números de Gutmann* son parámetros empíricos de las propiedades donoras-aceptoras de los solventes [52]. Los números *donor* (ND) y *aceptor* (NA) de Gutmann (Figura I.13, ver sección I.3.1.4.2. *Solvente y electrolito soporte*) son medidas de la fuerza de los solventes como bases o ácidos de Lewis, respectivamente. Por regla general, solventes donantes de electrones (base Lewis) tienden a estabilizar especies que se encuentran en forma oxidada. El ND es una medida de la habilidad de un solvente para solvatar cationes y ácidos de Lewis. Los solventes aceptores (ácidos de Lewis) tienden a estabilizar especies que se encuentran en forma reducida (aniones, aniones radicales y bases de Lewis) [53]. Por ejemplo, el DMSO (solvente polar-aprótico) solvata cationes, pero no aniones, en cambio FM (solvente polar-prótico) solvata aniones. Los aniones solvatados son menos reactivos frente a un reactivo electrofílico, es decir tienen inhibida su capacidad para funcionar como nucleófilos. Entonces, la variedad de propiedades físicas y químicas que caracterizan a los solventes orgánicos ofrece una gama más amplia de posibilidades electroanalíticas/sintéticas que el agua.

## **I.2. OBJETIVOS**

### **I.2.1. Objetivo general**

Contribuir al conocimiento de las propiedades electroquímicas y químicas de colorantes y compuestos afines, de interés industrial y/o en ambientes académicos.

### **I.2.2. Objetivos específicos**

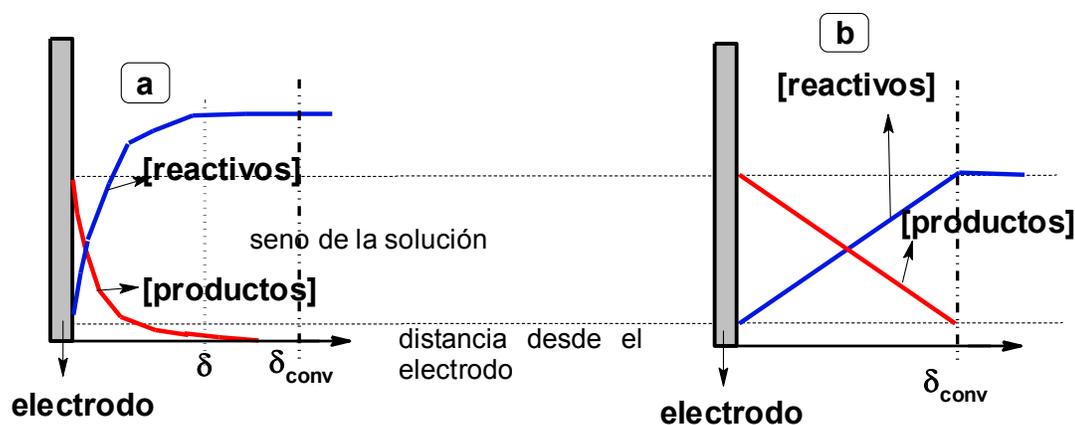
- Detectar electroactividad de los sustratos orgánicos en sistemas electrolíticos no acuosos.
- Analizar el comportamiento electroquímico de los diferentes sustratos orgánicos frente a modificaciones en las variables experimentales: agregado de ácido y base anhidros, solvente, naturaleza del electrolito soporte. Identificar/caracterizar y cuantificar los productos de reacción obtenidos mediante electrólisis a potencial controlado.
- Establecer el mecanismo de los procesos de electrodo involucrados en las reacciones electroquímicas.
- Detectar transformaciones de los colorantes: reacciones de electrooxidación, electrorreducción, acoplamiento, interacciones con el electrolito soporte en los sistemas estudiados.

### I.3. TÉCNICAS UTILIZADAS: FUNDAMENTOS Y DESCRIPCIÓN

#### I.3.1. Técnicas electroquímicas

##### I.3.1.1. Introducción

Cuando se piensa en una reacción electroquímica en solución es importante tomar en consideración que el acto de la transferencia electrónica ocurre en una superficie (*interfase electrodo-solución*), mientras que el material a ser reducido u oxidado está solubilizado en una solución. Así, la transferencia de masa desde el seno de la solución hacia el electrodo (o, en el caso de los productos de la reacción, desde el electrodo hacia el seno de la solución) es de mucha importancia. Si bien, los procesos físicos de transporte de masa son: *difusión*, *migración* y *convección*, por ahora es suficiente tener presente que la transferencia de masa resulta en la formación de perfiles de concentración en función de la distancia desde el electrodo (**Figura I.6**).



**Figura I.6.** Perfiles de concentración para el reactivo y el producto en función de la distancia desde la interfase electrodo/solución en técnicas electroquímicas a) transientes; b) estacionarias.

En la mayoría de las situaciones electroquímicas estos perfiles de concentración están restringidos a la región en la que los procesos de transferencia de masa son efectivos, más allá de esa región, la solución es homogénea.

Así, una reacción de electrodo simple involucra sucesivamente tres etapas fundamentales (**Figura I.7**) [54]:

1. Transporte de los reactivos desde el seno de la solución al electrodo (interfase electrodo/solución).
2. Transferencia electrónica en la superficie del electrodo (interfase electrodo/solución).
3. Transporte de masa de los productos de reacción desde la superficie del electrodo (interfase electrodo/solución) hacia el seno de la solución.

Los tres pasos elementales pueden estar perturbados por reacciones químicas previas o posteriores a la transferencia electrónica y/o por fenómenos de adsorción-desorción sobre o desde la superficie del electrodo. Cualquiera de las etapas puede ser la determinante de la velocidad de reacción o puede influir significativamente sobre la cinética de la reacción global.

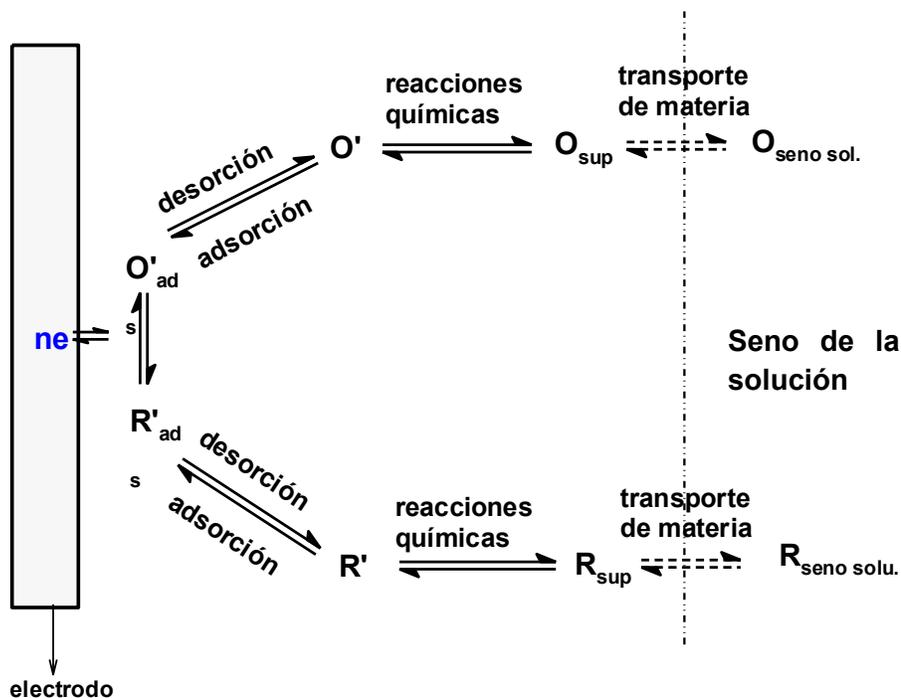
A primera vista, la situación pareciera ser más compleja que en cinética homogénea. Sin embargo esto no es cierto, la mayoría de estas etapas tiene su contraparte en la química homogénea:

- En una reacción química homogénea, el transporte de masa corresponde al control por *difusión*.
- En las transferencias electrónicas homogéneas también ocurren reacciones químicas previas o posteriores a la transferencia electrónica.
- La adsorción y desorción son análogas a la formación de un precursor estable o complejos anteriores o posteriores a la transferencia electrónica.

Estas analogías sugieren que el electrodo puede ser considerado como una molécula gigante cuyo poder oxidante o reductor puede ser ajustado a voluntad.

En la **Figura I.7** se muestran de manera esquemática las posibles etapas para la reacción de reducción mostrada en la **Ecuación I.4**.





**Figura I.7.** Fenómenos generales en una reacción electroquímica

En toda reacción electroquímica la cinética se estudia mediante las curvas I-E-t (intensidad de corriente/potencial/tiempo) que son función de la velocidad de barrido de potencial y de los tres fenómenos básicos combinados [55]. En ausencia de fenómenos de adsorción y de reacciones químicas asociadas, son determinantes dos aspectos [56]:

- La transferencia electrónica
- El transporte de materia (difusión, migración, convección natural o forzada)

Si la velocidad de transferencia electrónica es muy alta, el control cinético ocurre por transporte de materia [57]. Bajo condiciones experimentales habituales la concentración de la especie electroactiva (analito) en el seno de la solución es baja (0,1 - 10 mM) y como además la solución contiene un electrolito soporte (0,1 - 1 M) el transporte de materia ocurre por difusión [58], asociada en algunos casos a la convección.

Los métodos electroquímicos se dividen en dos grandes grupos [59]:

- *Métodos electroquímicos estacionarios.* Se caracterizan porque el transporte de materia desde el seno de la solución hacia la interfase electrodo/solución ocurre por difusión y convección forzada. De modo que, a un potencial determinado la intensidad de corriente alcanza un valor independiente del tiempo.
- *Métodos electroquímicos transitorios.* Se caracterizan porque el transporte de materia desde el seno de la solución a la interfase electrodo/solución se efectúa por difusión. Entonces, la intensidad de corriente es función del tiempo.

Además, estos métodos se dividen en dos grandes grupos:

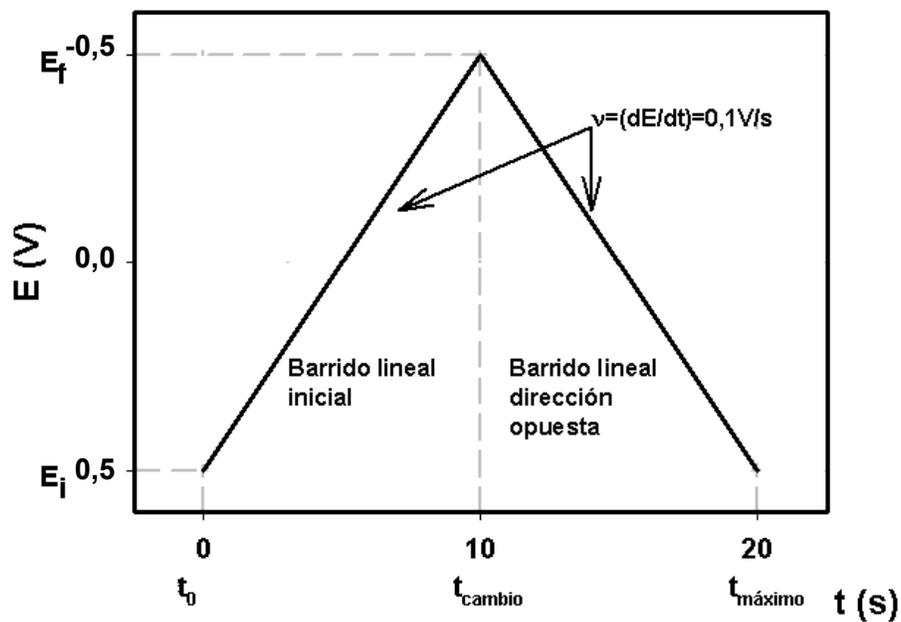
- *Métodos potencioestáticos.* El sistema en estudio se perturba aplicando un potencial que se mantiene invariable y se mide la intensidad de la corriente que circula en función del tiempo.
- *Métodos galvanostáticos.* Se controla la intensidad aplicada al sistema bajo investigación en función del tiempo y se mide el potencial en función del tiempo.

### **I.3.1.2. Voltamperometría cíclica (VC)**

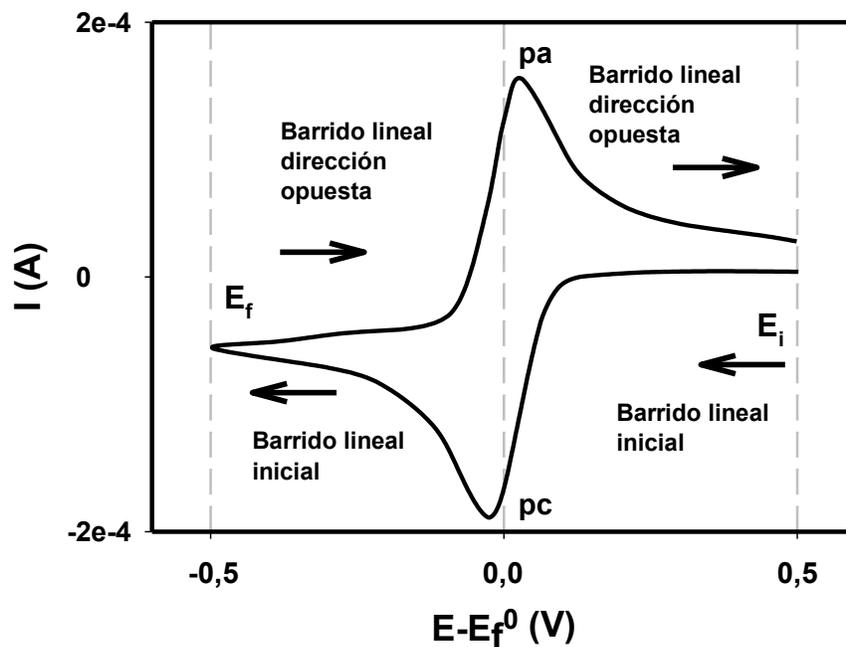
La VC es una técnica electroquímica analítica de tipo transitorio [54] que se utiliza para la obtención de información mecanística sobre las reacciones químicas asociadas a los procesos de transferencia electrónica [60]. La VC es de gran importancia porque da una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, pudiendo conocerse la reversibilidad del mismo. Una de las características más importantes de la VC es su gran versatilidad [61] y la sensibilidad con la cual permite trabajar en un amplio intervalo de potenciales con una escala de tiempo variable. En estos experimentos el transporte de materia desde el seno de la solución a la interfase electrodo/solución ocurre por difusión.

Para el proceso de electrorreducción general mostrado en la **Ecuación I.4**, un experimento VC típico consiste en barrer el potencial linealmente con el tiempo a partir de un potencial inicial,  $E_i$ , en el cual la especie **O** es estable (es decir, no se electrorreduce, es decir es electroinactiva), hacia algún otro potencial final más negativo,  $E_f$ , en el cual la transferencia de electrones entre el electrodo y la especie **O** es rápida, y se forma la

especie **R**. El potencial es luego barrido de nuevo desde  $E_f$  hasta  $E_i$ , causando la transferencia de electrones en la dirección opuesta y se obtiene de nuevo la especie **O**. La forma de la onda de potencial aplicado se muestra en la **Figura I.8**. Durante todo este proceso se registra la intensidad de corriente  $I$  (proporcional a la velocidad de transferencia de electrones). El gráfico resultante de  $I$  en función del potencial aplicado al sistema en estudio, denominado voltamperograma, alcanza un máximo característico en la  $I$  tal como se muestra en la **Figura I.9** [62]. Este máximo se origina porque a medida que se reduce **O** en la interfase electrodo/solución, la corriente catódica aumenta exponencialmente con el potencial. Conforme se sigue realizando el barrido de potencial, la concentración de la especie **O** en la disolución cerca de la superficie del electrodo disminuye y como se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión y ésta última es la etapa determinante, por lo tanto la concentración de **O** se agota al potencial para el cual la corriente de reducción llega a un valor máximo (pico catódico,  $I_{pc}$ ). En las cercanías del electrodo la concentración de **R** es igual a la concentración original de **O**. Posteriormente, al pasar el valor máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión, por lo que la corriente disminuye debido a que la velocidad con que llega la especie **O** a la superficie del electrodo es cada vez menor a medida que aumenta el potencial. En este punto la corriente es proporcional al tiempo, dando como resultado una forma de pico asimétrico. Si ahora se invierte el sentido del barrido de potencial se repetirá lo arriba descrito es sentido inverso y se observará un pico anódico (pa **Figura I.9**), correspondiente a la electrooxidación de **R** a **O**.



**Figura I.8.** La forma de la onda del potencial aplicado durante un experimento típico de voltamperometría cíclica. En este caso el potencial inicial,  $E_i$ , es 0,5 V, el potencial final,  $E_f$ , es -0,5 V, y la velocidad de barrido,  $v$ , es de 0,1 V/s. Tomado de la Ref. [62]



**Figura I.9.** Un voltamograma cíclico típico producido por la aplicación de la forma de onda de potencial en la **Figura I.8**.

La velocidad de barrido de potencial ( $v$ ) se conserva constante durante el barrido de potencial cíclico **Figura I.8**, y muestra que el potencial aplicado a un electrodo de trabajo varía linealmente con el tiempo (pendiente) a una  $v$  definida por la **Ecuación I.5**.

$$v = dE/dt \quad \text{I.5}$$

Para todo tiempo  $t$  en el barrido hacia delante, el potencial,  $E$ , esta dado por la **Ecuación I.6**.

$$E = E_i - v t \quad \text{I.6}$$

Para un tiempo  $t = t_{\text{cambio}}$  y se alcanza el  $E_f$ , y se invierte la dirección del potencial de barrido, para un  $t > t_{\text{cambio}}$  resulta la **Ecuación 1.7**.

$$E = E_f + v (t - t_{\text{cambio}}) \text{ o } E = 2E_f - E_i + v t \quad \text{I.7}$$

donde:  $t_{\text{cambio}} = (E_i - E_f)/v$

### **I.3.1.2.1. Voltamperometría cíclica. Transferencias electrónicas reversibles e Irreversibles**

Un proceso de transferencia de electrones se comporta en forma reversible si la velocidad de éste es suficientemente alta como para que se mantengan las concentraciones de equilibrio de las especies electroactivas en la interfase electrodo/solución mientras el potencial cambia durante el barrido. Se cumplirá en este caso la ecuación de Nernst.

Randles [63] y Sevcik [64] de manera independiente, derivaron una ecuación que relaciona la intensidad de corriente de pico ( $I_p$ ) con parámetros experimentales para procesos reversibles en los que la difusión del sustrato es planar. A 25,0 °C resulta la **Ecuación I.8**.

$$I_p = 2,687 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D_0^{1/2} \times v^{1/2} \times C_0 \quad \text{I.8}$$

donde  $n$  es el número de electrones puestos en juego en el proceso,  $A$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $v$  es la velocidad de barrido de potencial ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $D_0$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en un medio dado ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), y  $C_0$  su concentración

(moles.cm<sup>-3</sup>) en el seno de la solución. La corriente de pico se expresa en Amperes. Si se considera el mismo ejemplo anterior (**Ecuación 1.4**), y se supone que se comienza un barrido de potencial en el sentido decreciente de potencial en una solución que contiene sólo la sustancia **O**, el pico arriba indicado será el pico correspondiente a la electroreducción **O + e**  $\longrightarrow$  **R**. Para un electrodo de trabajo dado ( $A = \text{constante}$ ) y una combinación sustrato - solvente constante ( $D_0 = \text{constante}$ ), el producto  $I_p \times v^{-1/2} \times C_0^{-1}$  es una constante (denominada generalmente *función corriente, fc*).

El potencial de pico,  $E_p$ , es independiente de la velocidad de barrido y está relacionado con el potencial reversible de la cupla redox, a 25,0 °C por la **Ecuación 1.9**.

$$E_p = E^0 - 0,0285/n \quad \text{1.9}$$

Al invertir el barrido, se observa el pico correspondiente a la reacción inversa **R**  $\longrightarrow$  **O + e**. La separación entre los picos catódico y anódico ( $\Delta E_p$ ) para un proceso reversible es de 0,059/n V, a 25,0 °C y la intensidad de corriente del pico anódico es igual a la del pico catódico.

Entonces, resumiendo, un proceso de transferencia electrónica se considera reversible por VC (**Figura 1.9**) cuando cumple con los siguientes criterios [65]:

- $I_p / v^{1/2} \times C_0$  es una constante
- $E_p$  es independiente de  $v$
- $|I_{pa}/I_{pc}| = 1$
- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \text{ V}$

donde los subíndices a y c, representan anódico y catódico, respectivamente.

Si la velocidad de la transferencia electrónica es suficientemente baja comparada con la velocidad de barrido de potencial, de modo que las concentraciones en la interfase electrodo/solución de las especies electroactivas no pueden alcanzar los valores dados

por la ecuación de Nernst, el proceso es irreversible y se obtienen las siguientes expresiones (**Ecuaciones I.10** y **I.11**) para la corriente y el potencial de pico.

$$I_p = 3,01 \times 10^5 \times n \times (\alpha \times n_\alpha)^{1/2} \times A \times D_0^{1/2} \times v^{1/2} \times C_0 \quad \text{I.10}$$

$$E_p = E^\circ - (R \times T / \alpha \times n_\alpha \times F) \times [0,780 + 0,5 \times \ln (\alpha \times n_\alpha \times D \times F \times v / R \times T) - \ln k^0] \quad \text{I.11}$$

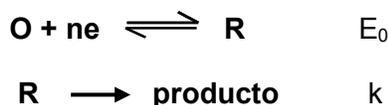
donde:  $F$  es la constante de Faraday,  $n_\alpha$  es el número de electrones intercambiados hasta el paso determinante de la velocidad inclusive,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $k^0$  es la constante de velocidad específica de la transferencia electrónica en el potencial de electrodo estándar  $E^\circ$ . Se observa que  $I_p/(v^{1/2} \times C_0)$  es también una constante en las mismas condiciones arriba indicadas.

Si el proceso es completamente irreversible la reacción inversa no ocurre y no hay pico de corriente ni, en realidad, corriente faradaica alguna en el barrido inverso.

La separación entre procesos reversibles e irreversibles depende de las condiciones experimentales (por ejemplo de la relación entre la velocidad de barrido del potencial y la velocidad de la transferencia de carga). Los casos de transición se denominan cuasirreversibles. En ellos  $\Delta E_p$  aumenta con  $v$ , y la forma, posición y relación de intensidades de los picos depende de  $\alpha$ ,  $k_0^0$  y  $v$ . Un proceso cuasirreversible se caracteriza por  $\Delta E_p > 0,059/n$  V, con un valor creciente con el aumento de  $v$ , puede ser posible cambiar un proceso de cuasirreversible a reversible disminuyendo  $v$ , lo que permite más tiempo para que las concentraciones superficiales se ajusten a los nuevos valores requeridos por el potencial cambiante.

Aunque se pueden obtener datos cuantitativos con la voltamperometría cíclica, unos de los motivos de su amplia difusión y empleo es la posibilidad de visualizar rápidamente los aspectos cualitativos generales de los procesos de electrodo y de las reacciones homogéneas asociadas a ellos. La conducta de un sistema puede observarse sobre un amplio dominio de potencial en un único voltamperograma; muchos intermediarios pueden detectarse directamente y a veces es posible identificarlos por los valores de potencial a

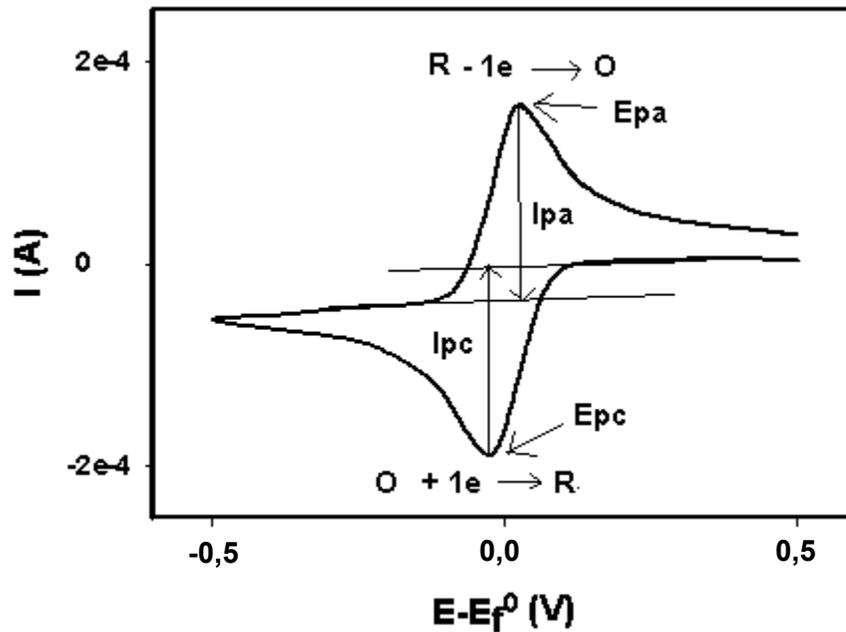
los cuales se reducen u oxidan. Esta potencialidad puede ilustrarse con un sistema sencillo. Por ejemplo:



En este sistema tiene lugar una transferencia de carga reversible, seguida por una reacción química irreversible del producto de electroreducción para dar productos inactivos electroquímicamente al potencial  $E_0$ . Se suelen abreviar estas condiciones escribiendo el sistema como  $E_{\text{rev}}C_{\text{irrev}}$  donde  $E$  representa la reacción electroquímica y  $C$  (del inglés *chemical*) la reacción química. Un análisis cualitativo del sistema indica que si la reacción química es lenta respecto de la velocidad de barrido, la reacción no ocurrirá prácticamente mientras se realiza el experimento voltamperométrico y el resultado será el mismo que para un sistema  $E_{\text{rev}}$ . Si la reacción química es extremadamente rápida respecto de la velocidad de barrido de potencial, todo el  $\mathbf{R}$  formado será inmediatamente consumido, no habrá pico anódico ( $\mathbf{R} \longrightarrow \mathbf{O} + n\mathbf{e}$ ) y el resultado será similar al correspondiente a una reacción totalmente irreversible. En casos comprendidos entre estos extremos, el potencial del pico catódico se desplazará hacia valores más positivos ya que la reacción química disminuye la concentración de  $\mathbf{R}$  y la intensidad del pico anódico disminuirá ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} < 1$ ) en la medida en que  $\mathbf{R}$  haya desaparecido por reacción química y no esté disponible para ser oxidado.

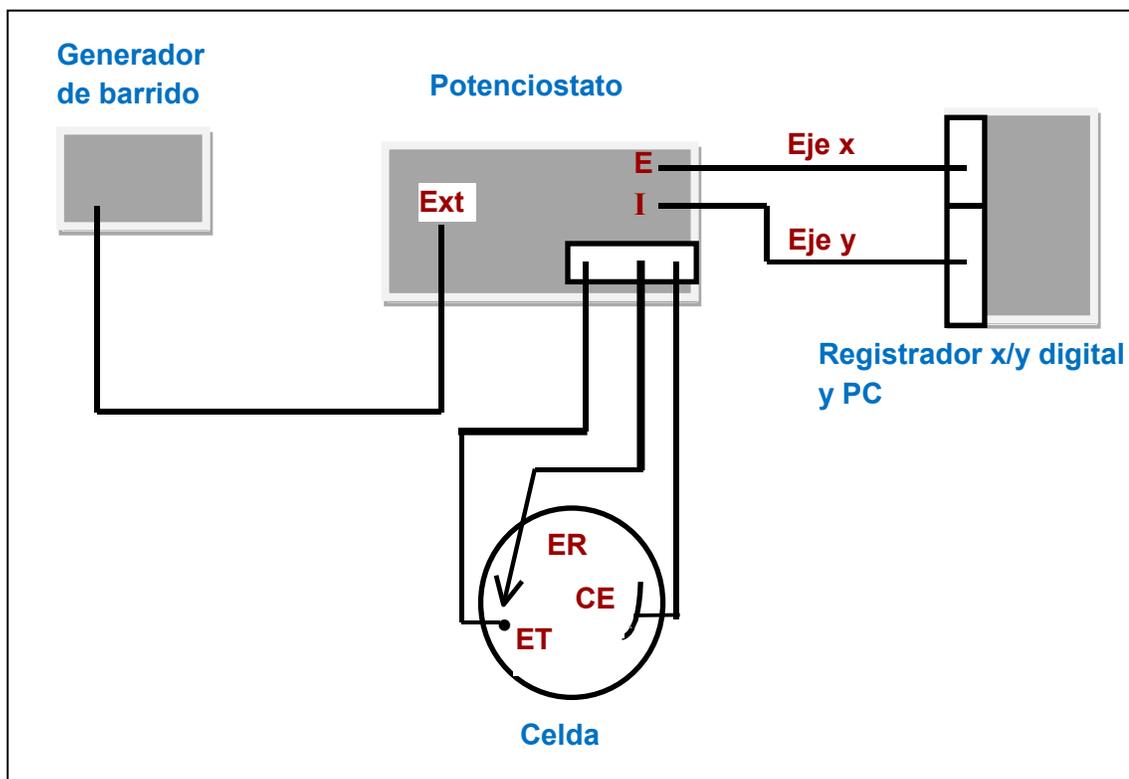
Es posible tratar estos sistemas que incluyen reacciones químicas acopladas a transferencias de carga, en forma cuantitativa así como también realizar simulaciones digitales de los mismos [66]–[68]. Por ambos métodos se pueden obtener datos cinéticos.

Las respuestas de intensidad de corriente ( $I_p$ ) en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo se denominan *voltamperogramas*, y tienen ciertas características típicas. Los parámetros voltamperométricos  $I_p$  y  $E_p$  en conjunto con  $v^{1/2}$  permiten una caracterización de la curva  $I/E$  (VC), a partir, de su altura y posición (**Figura I.10**)



**Figura I.10.** Parámetros  $I_{pc}$ ,  $E_{pc}$ ,  $I_{pa}$  y  $E_{pa}$  medidos en un VC.

La disposición de un equipo estándar para VC se muestra en la **Figura I.11**. Para medir las características de corriente-potencial correspondientes a un único electrodo (electrodo de trabajo, ET), se coloca en la celda un tercer electrodo (electrodo de referencia, ER) muy cerca del primero. Existe otro electrodo (contra electrodo o electrodo auxiliar, CE) cuyas características no afectan las mediciones. La celda se conecta a un potenciostato el cual mide el potencial del ET respecto al ER, compara ese potencial con el previamente seleccionado en el potenciostato y cambia la diferencia de potencial entre el CE y el ET hasta que la diferencia entre ET-ER llegue al valor deseado. La celda se conecta a un potenciostato el cual mide el potencial del ET respecto del ER, compara ese potencial con el previamente seleccionado en el potenciostato o informado a éste por el generador de barrido y cambia la diferencia de potencial entre el CE y el ET hasta que la diferencia referencia - trabajo llegue al valor deseado.



**Figura I.11.** Esquema de un equipo estándar para VC.

### I.3.1.3. Electrólisis preparativas a potencial controlado (EPC)

Con la información de las experiencias VC, es posible intentar la síntesis electroquímica del producto deseado, ya sea en una escala adecuada para su aislamiento, identificación y cuantificación por los métodos químicos y espectroscópicos utilizados en la química orgánica o en mayor escala con propósitos preparativos. En la electrólisis preparativa a potencial controlado (EPC) se desea cambiar apreciablemente la concentración de alguna especie electroactiva en el seno de una solución ( $C^*$ ). Esto hace necesario trabajar con valores altos de la relación área del electrodo/volumen de solución y favorecer la transferencia de masa de la sustancia electroactiva hacia el electrodo por medio de, por ejemplo, una eficiente agitación. Entonces, es necesario disponer de un potenciostato capaz de suministrar una elevada corriente eléctrica, electrodos de referencia muy estables y diseños de celdas adecuados para minimizar la resistencia incluida entre el electrodo de trabajo y el de referencia (resistencia no compensada) y

para que exista una distribución uniforme entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Las electrólisis en escala preparativa de laboratorio se realizan generalmente a potencial controlado debido a que esto hace posible el control del proceso con una gran selectividad con respecto a la producción de sustancias. En contrapartida, la aplicación de esta técnica implica tiempos de operación mayores ya que en principio la corriente se aproxima en forma asintótica a cero y, por lo tanto la conversión total de reactivo en producto sólo se conseguiría a tiempo infinito. En escala industrial suelen usarse electrólisis a corriente controlada por razones de facilidad de operación y por las condiciones de trabajo, por ejemplo, celdas de flujo continuo del electrolito (para mayor detalle ver ref. [69]).

En las electrólisis a potencial controlado se mantiene éste, en general, al valor correspondiente a la corriente límite ( $I_L$ ) en las curvas de polarización potencioestática. El valor de la corriente límite está dado por la **Ecuación I.12**.

$$I_L(t) = n \times F \times A \times D_{Ox} \times C^*_o(t) \quad \text{I.12}$$

donde  $D_O$  es el coeficiente de transferencia de materia en las condiciones operativa de la celda. La corriente límite es proporcional a la concentración de la sustancia electroactiva en el seno de la solución  $C^*$  por lo tanto, el registro de su variación con el tiempo mide el grado de conversión del sustrato.

La carga ( $Q$ ) puesta en juego durante el proceso de electrólisis está dada por la **Ecuación I.13**. Si la corriente se registra continuamente,  $Q(t)$  se obtiene integrando el área bajo la curva  $I-t$ .

$$Q(t) = \int_{I(o)}^{I(t)} I(t) dt \quad \text{I.13}$$

La carga que ha circulado por la celda puede ser convertida en el número de moles de sustrato electrolizado usando la segunda ley de Faraday (**Ecuación I.14**).

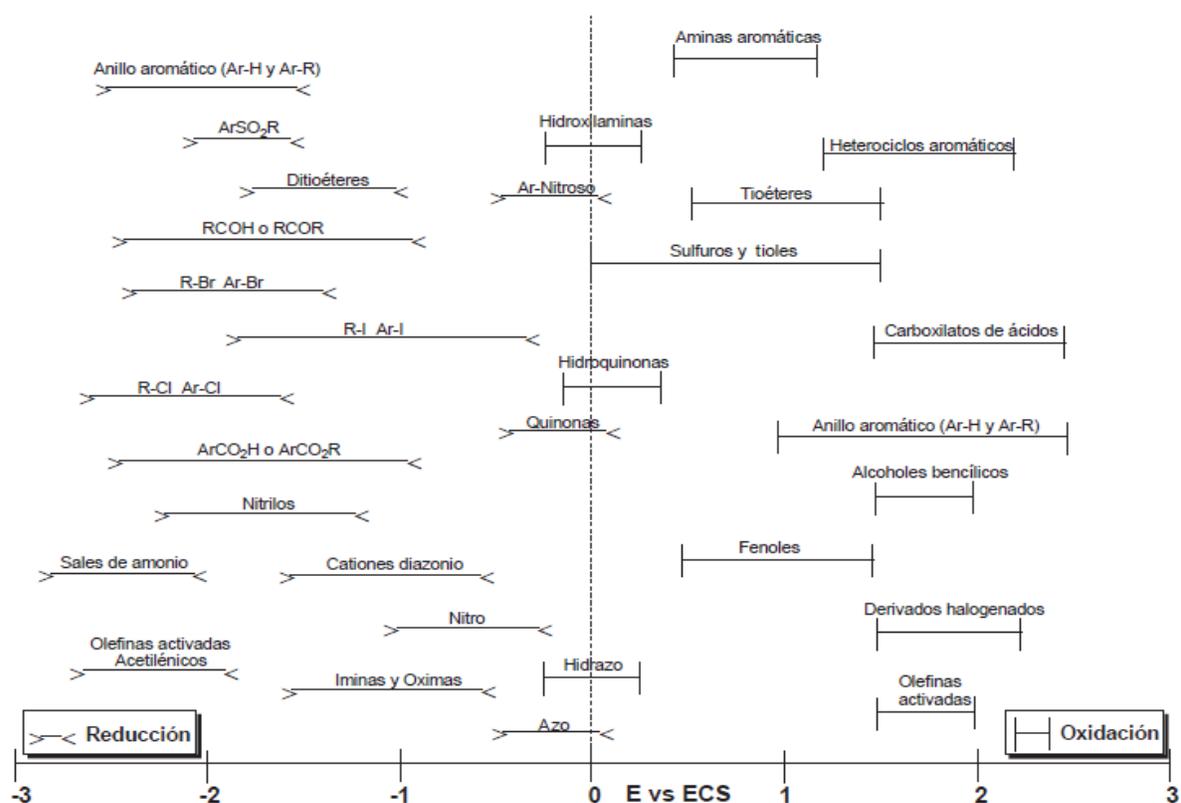
$$m = Q / (F \times n) \quad \text{I.14}$$

donde:  $m$  es el número de moles electrolizados y  $n$  es el número de electrones totales transferidos durante la reacción por cada mol de sustrato electrolizado.

### I.3.1.4. Factores que influyen en un proceso electroquímico orgánico

#### I.3.1.4.1. Naturaleza del sustrato orgánico

Las reacciones electroquímicas de los compuestos orgánicos están fuertemente condicionadas por la estructura molecular de los mismos [32]. La electroreducción/oxidación de un compuesto orgánico frecuentemente da lugar a la transformación de un grupo funcional en otro [70]. La **Figura I.12** muestra algunos grupos funcionales orgánicos susceptibles a ser transformados por vía electroquímica.



**Figura I.12.** Principales grupos funcionales electro-activos. Tomado de la ref. [30]

#### I.3.1.4.2. Solvente y electrolito soporte

La baja solubilidad de los compuestos orgánicos en agua, el solvente más económico y menos contaminante [71], exige el uso de otros solventes generalmente denominados no acuosos, para cuya selección hay que recurrir a sus propiedades físicas

y químicas, intervalo de potencial útil, reactividad y adsorción, así como la pureza, toxicidad y fácil manipulación [50].

La naturaleza del solvente influye a veces de manera decisiva en el curso de la reacción electroquímica, ya que estos procesos transcurren a través de intermediarios reactivos (radicales, iones radicales) cuya reacción química posterior ocurre frecuentemente en el seno de la solución. De este modo, para explicar y correlacionar la estabilidad de las especies radicalarias se emplean parámetros empíricos de las propiedades donoras-aceptoras de los solventes (números de Gutmann) [52]. Los números donador (ND) y aceptor (NA) de Gutmann (**Figura I.13**) son medidas de la fuerza de los solventes como bases o ácidos de Lewis, respectivamente [51]. Por regla general, solventes donantes de electrones (base Lewis) tienden a estabilizar especies que se encuentran en forma oxidada. El ND es una medida de la habilidad de un solvente para solvatar cationes y ácidos de Lewis. Los solventes aceptores (ácidos de Lewis) tienden a estabilizar especies que se encuentran en forma reducida (aniones, aniones radicales y bases de Lewis) [53].

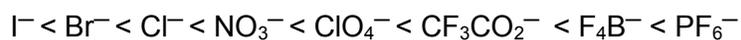
Nombre	Fórmula	NA	ND
2-metil-2-propanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	27,1	21,9
2-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	33,8	21,1
2-propanona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	12,5	17
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	52,9	20
Acetonitrilo	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	18,9	14,1
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8,2	0,1
Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	36,8	19,5
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20,4	1
Dietil éter	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	3,9	19,2
Dietilamina	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	9,4	50
Dimetil sulfoxido	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	19,3	29,8
Dioxano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10,3	14,3
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	37,9	19,2
Acetato de etilo	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	9,3	17,1
Formamida	CH <sub>3</sub> NO	39,8	24
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0	0

Hexametilfosforamida	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> OP	10,6	38,8
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0	0
Metanol	CH <sub>4</sub> O	41,5	19
N,N,N',N'-tetrametilurea	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	9,2	31
N,N-dietilacetamida	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	13,6	32,2
N,N-dimetilacetamida	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	13,6	27,8
N,N-dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	16	26,6
N-metilformamida	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	32,1	27
N-metilpirrolidona	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	13,3	27,3
nitrobenzeno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	14,8	4,4
nitrometano	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	20,5	2,7
propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	37,3	19,8
piridina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	14,2	33,1
sulfolano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	19,2	14,8
tetraclorometano	CCl <sub>4</sub>	8,6	0
tetrahidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	8	20
triclorometano	CHCl <sub>3</sub>	23,1	4
trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	1,4	61
Agua	H <sub>2</sub> O	54,8	18

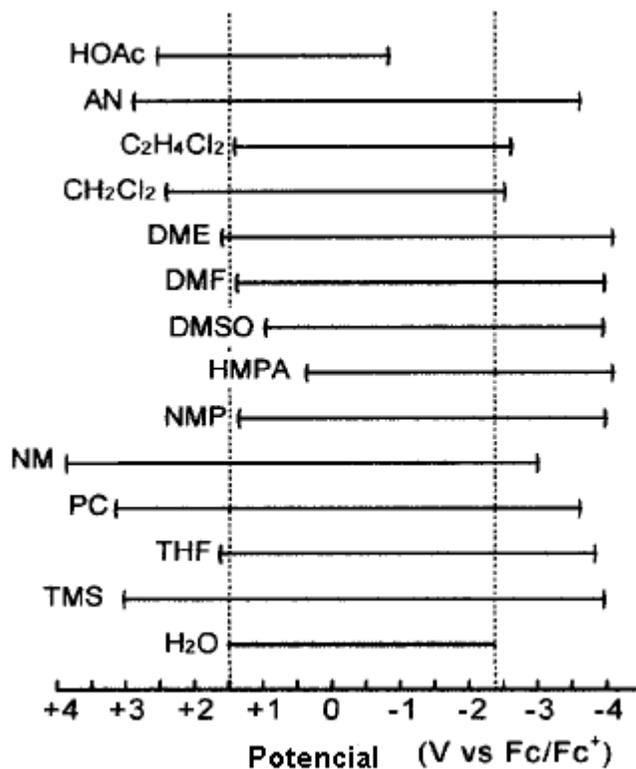
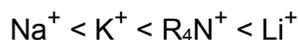
**Figura I.13.** Números de Gutmann donador (ND) y aceptor (NA) para diferentes solventes

Las posibilidades de aplicación de varios solventes habitualmente empleados en electroquímica orgánica se observan en la **Figura I.14**. Estos solventes no acuosos presentan una mayor resistencia eléctrica que el agua [72], pero amplían el intervalo de potencial en el cual es posible trabajar. Sin embargo, los límites de este intervalo dependen de la naturaleza del electrolito soporte presente, además de la electroactividad del propio solvente. La elección de un electrolito soporte también está condicionada a su intervalo útil de potencial. El límite catódico depende del catión y el anódico del anión del electrolito soporte [73]. Los electrolitos soporte con cationes como Li<sup>+</sup>, permiten alcanzar potenciales bastantes negativos y con aniones como ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> bastante positivos. A continuación se presenta la resistencia creciente a ser oxidados y reducidos de los aniones y cationes frecuentemente presentes en un electrolito soporte, respectivamente.

- Resistencia creciente de aniones hacia la oxidación:



- Resistencia creciente de cationes hacia la reducción:



**Figura I.14.** Ventana de potencial útil para varios solventes no acuosos. Tomada de la ref. [73]

Por estas razones, la elección de un sistema solvente/electrolito soporte adecuado requiere un estudio particular para cada sistema. En general, debe presentar las siguientes características:

- Solubilizar el sustrato orgánico de partida.

- Ser buen conductor de la corriente eléctrica (en lo posible solvente de constante dieléctrica alta y concentración de electrolito soporte *ca.* dos órdenes de magnitud mayor que la concentración de la especie electroactiva).
- Que el sistema solvente/electrolito soporte se reduzca u oxide con más dificultad que la especie orgánica electroactiva que se esté estudiando.

#### **I.3.1.4.3. Material del electrodo**

La naturaleza del material del electrodo puede influir en el curso de las reacciones electroquímicas, llegando incluso a formarse diferentes productos de reacción según el material del mismo. Además, la naturaleza del electrodo condiciona el sobrepotencial de hidrógeno y si es muy bajo, queda limitado el intervalo de potencial disponible para estudiar procesos catódicos. El material del electrodo desempeña un papel importante pero poco entendido en electrosíntesis orgánica, y el estado de la superficie del electrodo también es un factor decisivo para la reacción (especialmente en las electrooxidaciones). La medida de la reacción electroquímica se produce en el electrodo de trabajo, la elección del material del electrodo de trabajo es crítica no sólo para el éxito experimental en voltamperometría cíclica sino también en el progreso deseado de la electrólisis a escala preparativa. A continuación se mencionan ciertas propiedades convenientes para un material con el cual construir un electrodo de trabajo [42].

- Alta conductividad eléctrica.
- Duro y duradero.
- Microestructura homogénea.
- Propiedades físicas, químicas y electrónicas reproducibles.
- Inerte químicamente.
- Baja y estable corriente de fondo.
- Estabilidad morfológica y microestructural en un amplio intervalo de potencial.
- Cinética de transferencia de electrones rápida para una amplia gama de sistemas redox.
- Fácil fabricación y de bajo costo.

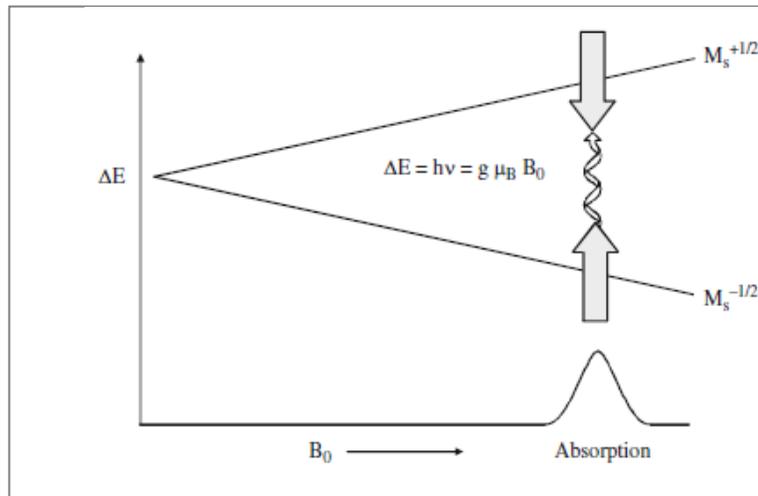
### I.3.2. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Las diferencias de energía estudiadas por la espectroscopía EPR (siglas de su nombre en inglés) se deben principalmente a la interacción de un electrón no apareado en la muestra con un campo magnético  $B_0$ , producido por un magneto en el equipo. Este efecto se llama efecto Zeeman. Debido a que el electrón tiene un momento magnético, actúa como una brújula o un imán de barra cuando se coloca en un campo magnético. Dado que las energías son cuantificadas, un único electrón no apareado tiene sólo dos estados de energía permitidos. Tiene un estado de menor energía cuando el momento del electrón,  $\mu$ , está alineado con el campo magnético y un estado de energía superior cuando  $\mu$  está alineado contra el campo magnético (**Figura I.15**). Los dos estados son designados por la dirección del espín del electrón,  $m_s$ , con respecto a la dirección del campo magnético. Debido a que el electrón es una partícula de espín 1/2, el estado paralelo tiene  $m_s = -1/2$  y el estado antiparalelo tiene  $m_s = +1/2$  (obsérvese que debido a la carga del electrón, las energías de los estados  $\pm 1/2$  son opuestas a las del protón). La diferencia entre las energías de estos dos estados, causada por la interacción entre el electrón y el campo magnético, se muestra en **Ecuación I.15** [74].

$$\Delta E = g \mu_B B_0 \Delta m_s = g \mu_B B_0 \quad \text{I.15}$$

donde:  $g$  es un factor que se discute abajo (**Ecuación I.17**),  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr, que es la unidad natural del momento magnético del electrón, y el cambio en el estado del espín es  $\Delta m_s = \pm 1$ . La energía,  $\Delta E = h\nu$ , que se requiere para causar una transición entre los dos estados de espín y es dada por la **Ecuación I.16** [75].

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B_0 \text{ y } \mu_B = g_e \beta / 2 \quad \text{I.16}$$



**Figura I.15.** Cuando se explora el campo magnético, las energías de los dos estados de espín de un electrón desapareado divergen. En el campo magnético para el cual la diferencia de energía entre los dos estados de spin de electrones es igual a  $h\nu$  para el espectrómetro, hay absorción de energía por los espines, que se llama resonancia.

Las **Ecuaciones I.15** y **I.16** y la **Figura I.15** permiten realizar las siguientes observaciones.

- Los dos estados de espín tienen la misma energía en ausencia de un campo magnético, por lo que sin un campo magnético, no hay diferencia de energía a medir.
- Las energías de los estados de espín divergen linealmente a medida que el campo magnético aumenta y la diferencia de energía depende linealmente del campo magnético.

Debido a que la diferencia de energía entre los dos estados de espín puede cambiar variando la intensidad del campo magnético, existen dos aproximaciones posibles para obtener los espectros. El campo magnético podría mantenerse constante mientras se modifica la frecuencia de la radiación electromagnética, que sería análoga a la espectroscopia UV-Vis. Alternativamente, la frecuencia de radiación electromagnética podría mantenerse constante mientras se explora el campo magnético, como se muestra en la **Figura I.15**. La absorción de energía ocurre cuando el campo magnético *sintoniza*

los dos estados de espín de tal manera que la diferencia de energía coincide con la energía de la radiación aplicada. Este campo se denomina *campo de resonancia*. Debido a las dificultades en la exploración de las frecuencias de microondas y debido al uso de una cavidad resonante para la detección de señales, la mayoría de los espectrómetros EPR funcionan a frecuencias de microondas constantes y exploran el campo magnético. El campo de resonancia no es una única *huella digital* para la identificación de un compuesto porque los espectros se pueden adquirir a diferentes frecuencias de microondas.

El factor g (**Ecuación I.17**) es independiente de la frecuencia de microondas, por lo que el factor g es una mejor manera de caracterizar las señales [76]. Debe considerarse que los valores altos de g se producen en campos magnéticos bajos y viceversa.

$$g = hv/\mu_B B_0 \quad \text{I.17}$$

En la **Tabla I.2** se presenta una lista de campos de resonancia para una señal g = 2 a frecuencias de microondas comúnmente disponibles en espectrómetros EPR comerciales. Los espectrómetros están etiquetados con una letra como se muestra en la tabla que se basa en la designación que los ingenieros utilizan para microondas en ese rango de frecuencia.

**Tabla I.2.** Campo de resonancia para una muestra de g = 2, a varias frecuencias de microondas

Banda microondas	Frecuencia de la microonda (GHz)	B <sub>0</sub> (para g = 2) (Gauss)
L	1	390
S	3	1070
X	9	3380
K	24	8560
Q	35	12480
W	94	33600

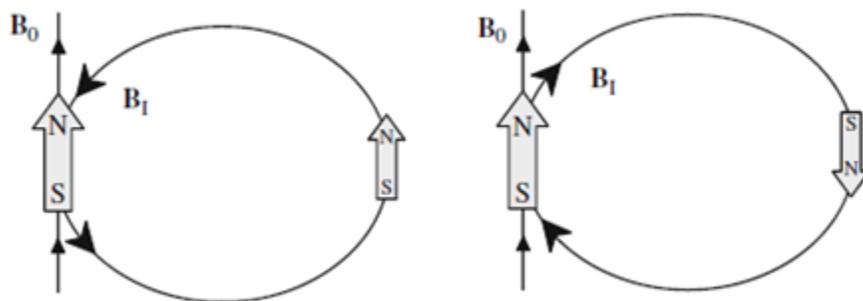
El factor g ayuda a distinguir e identificar tipos de muestras. Los radicales centrados en carbono tienen valores para g cerca del *valor del electrón libre*, que es 2,0023. Los heteroátomos cambian el factor g. Por ejemplo, las benzosemiquinonas, que tienen una densidad de espín significativa en los oxígenos g ~ 2,004 y radicales nitróxido que tienen densidad de espín sobre un nitrógeno y oxígeno valores para g ~2,006. Los iones metálicos tienen factores g muy diferentes. Por ejemplo, el ion vanadilo tiene g ~1,96 mientras que el factor g para Cu<sup>2+</sup> puede ser tan grande como 2,3; dependiendo de la

geometría del complejo. En muestras inmovilizadas se puede observar la anisotropía de  $g$  (es decir, puede depender de la orientación de la molécula con respecto a  $B_0$ ).

### I.3.2.1. Interacciones hiperfinas

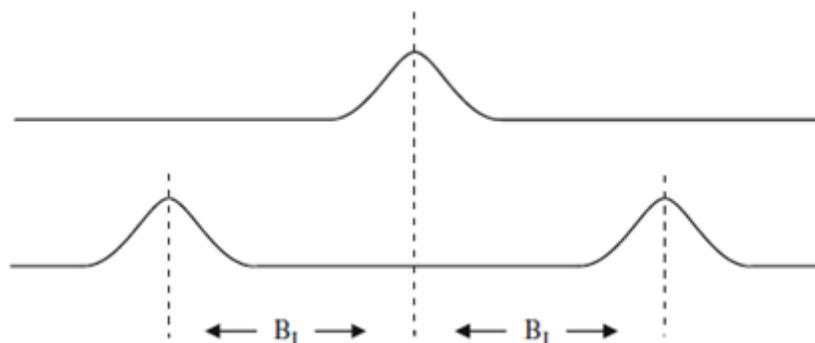
Información adicional sobre la especie que contiene el electrón desapareado se puede obtener a partir de las interacciones hiperfinas nucleares. Los núcleos de los átomos en una molécula o complejo con frecuencia tienen momentos magnéticos, que producen un campo magnético local sobre el electrón. La interacción entre el electrón y los núcleos se denomina *interacción hiperfina*. Esta interacción proporciona una gran cantidad de información sobre la muestra, como la identidad y el número de átomos que forman una molécula o complejo; así como la densidad de espín electrónico en los núcleos que tienen momentos magnéticos [77].

La **Figura I.16** representa el origen de la interacción hiperfina. El momento magnético del núcleo actúa como un imán de barra (aunque sea un imán más débil que el electrón) y produce un campo magnético sobre el electrón,  $B_1$ . Este campo magnético se opone o se añade al campo magnético del equipo, dependiendo de la alineación del momento del núcleo. Cuando  $B_1$  se añade al campo magnético, se necesita menos campo magnético del magneto del equipo y, por lo tanto, el campo de resonancia se reduce por  $B_1$ . Lo contrario es cierto cuando  $B_1$  se opone al campo del laboratorio.



**Figura I.16.** Influencia del campo magnético de un núcleo sobre el campo experimentado por el espín de un electrón.

Para un espín de un electrón que interactúa con un espín  $1/2$  del núcleo como el hidrógeno, la señal de absorción EPR se divide en dos señales que están cada  $B_1$  fuera de la señal original (Figura I.17). La constante de acoplamiento hiperfina,  $a_H$ , es igual a la separación entre las dos líneas, que es  $2B_1$ .



**Figura I.17.** División de una señal de EPR debido al campo local de un núcleo vecino de espín =  $1/2$ .

Si hay un segundo núcleo con  $I = 1/2$ , cada una de las señales se divide adicionalmente en un par, dando lugar a cuatro señales. Para  $n$  núcleos de espín  $1/2$ , hay  $2^n$  señales en el EPR, siempre que la división sea grande con relación al ancho de línea. La regla general es que el número de líneas hiperfinas es igual a  $2nI + 1$ , donde  $n$  es el número de núcleos de simetría equivalentes e  $I$  es el espín nuclear. Los acoplamientos hiperfinos pueden ser muy útiles para identificar especies radicales. Por ejemplo,  $^{14}\text{N}$  tiene  $I = 1$ , por lo que el acoplamiento a un nitrógeno da tres líneas con igual intensidad y  $\text{Mn}$  tiene  $I = 5/2$ , por lo que el acoplamiento a un ión manganeso da seis líneas hiperfinas. A medida que el número de núcleos se hace mayor, el número de señales aumenta rápidamente. A veces hay tantas señales que se superponen y se observa un número menor de señales amplias. La magnitud de  $B_1$ , y por lo tanto la división, depende del tipo de núcleo, así como de la densidad de espín del electrón en ese núcleo.

### I.3.3. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS)

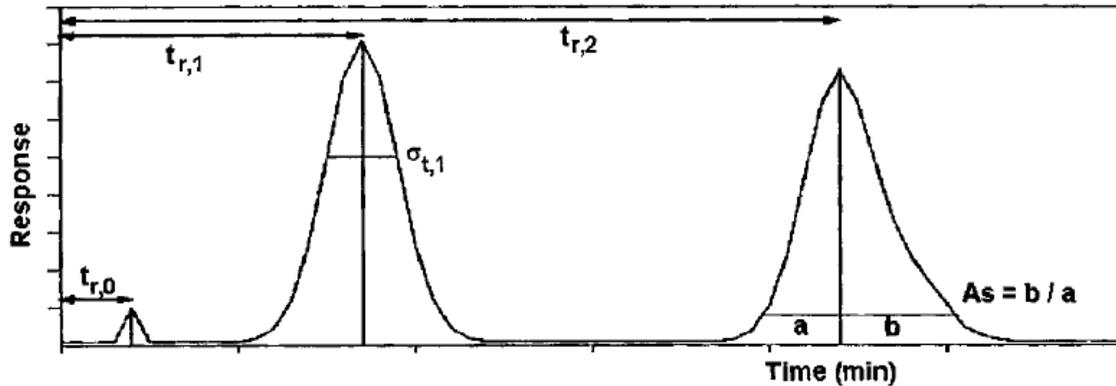
La cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS) es una combinación de dos potentes herramientas analíticas: cromatografía de gases para la separación en fase gaseosa de componentes en mezclas complejas y la espectrometría de masas para

la confirmación de la identidad de estos componentes, así como la identificación de componentes desconocidos. Además, se puede emplear con el fin de determinar la concentración de la sustancia en una muestra de análisis desconocida [78].

### **I.3.3.1. La cromatografía de gases**

En CG se usa el método de elución, es decir la muestra se introduce (se *inyecta*, se *aplica*), en la fase móvil en el inyector donde se vaporiza e ingresa en la columna que contiene la fase fija, el gas portador fluye continuamente a través y a lo largo de la columna, los componentes de la muestra interaccionan repetidamente con ambas fases y se produce la separación de los mismos de acuerdo a las diferentes afinidades de los mismos por cada una de las fases involucradas. La columna es el corazón del cromatógrafo y es la parte del equipo en la cual se separan las distintas especies que componen la muestra en base a las diferentes propiedades físicas y/o químicas que las caracterizan. Cuando a la salida de la columna cromatográfica solo sale el gas portador, éste pasa a través del detector y se registra una línea recta denominada línea base. Cuando se eluye un componente de la muestra arrastrado por el gas portador, ambos pasan a través del detector y se registra un pico (señal). El tiempo al cual la intensidad de la respuesta del detector es máxima se conoce como tiempo de retención. El tiempo de retención es el tiempo transcurrido desde la *inyección* de la muestra hasta que se obtiene el máximo del pico. Este tiempo es característico del compuesto, las fases estacionaria y móvil, la temperatura de la columna y la velocidad de flujo del gas portador. El área del pico está relacionada directamente con la concentración del componente y permite averiguar la concentración de ese componente en la mezcla. Si se aumenta la concentración resulta un área mayor.

Un cromatograma (**Figura I.18**) es el registro gráfico del análisis cromatográfico, e indica la respuesta del detector en función del tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra. El análisis del cromatograma permite averiguar el número componentes de la muestra y la concentración en que estaban presentes.



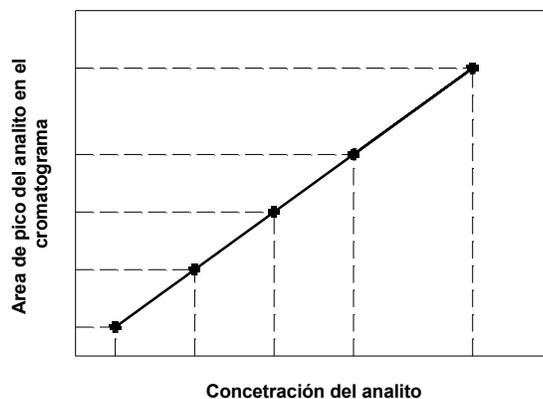
**Figura I.18.** Cromatograma con parámetros cromatográficos

### I.3.3.2. Método de cuantificación

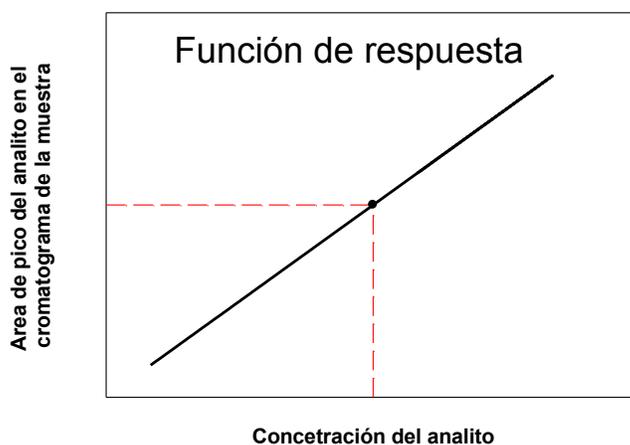
Para CG-MS, el método de estándar externo o interno se utilizan como métodos de cuantificación [79]. Se describe el método del estándar externo por ser el único método en este trabajo de Tesis doctoral empleado para la cuantificación.

#### I.3.3.2.1. Método de estándar externo

El principio de la cuantificación a través del método del estándar externo se basa en inyectar soluciones de diferentes concentraciones **conocidas** y medir la respuesta cromatográfica para cada concentración. Mediante el gráfico de la respuesta cromatográfica en función de la concentración inyectada, se determina la función de respuesta (curva de calibración) que es generalmente un segmento de una recta (**Figura I.19**). Al realizar la medida, es aconsejable inyectar las diferentes soluciones en un orden creciente de concentración para minimizar los efectos residuales. La concentración del analito en la muestra se determina trazando la respuesta cromatográfica del analito considerado en ordenadas sobre la función de respuesta. La abscisa indica la concentración investigada (**Figura I.20**) [80].



**Figura I.19.** Construcción de la función de respuesta



**Figura I.20.** Determinación de la concentración de analito en la muestra utilizando una función de respuesta.

### I.3.3.3. Espectrometría de masas

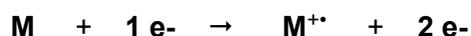
La espectrometría de masa (MS, siglas de su nombre en inglés) es un método destructivo, a diferencia del resto de los métodos espectroscópicos (como infrarrojo (IR), ultravioleta-visible (UV-Vis) y resonancia magnética nuclear (RMN) porque la muestra analizada se destruye y no es posible recuperarla.

En el espectrómetro de masas la muestra inyectada se vaporiza sometiéndola a elevado vacío ( $10^{-7}$  Torr) y temperatura. Una vez en fase vapor y a baja presión, la muestra pasa a la cámara de ionización donde es bombardeada con electrones de elevada energía. Como consecuencia del bombardeo electrónico la molécula pierde un

electrón y se ioniza. Posteriormente los iones producidos, si poseen la energía suficiente, se fragmentan de acuerdo a los criterios de la química orgánica.

Por ejemplo, si **M** es una molécula con un número par de electrones, al ser bombardeada con un electrón de elevada energía se transforma en el catión-radical **M<sup>•+</sup>**, denominado ion molecular, que tiene un número impar de electrones y un exceso de energía.

El exceso de energía que queda en esta etapa hace que el ion molecular o una parte de él, se rompa originando fragmentos neutros y también iónicos.



ion molecular

Las fragmentaciones, que son reacciones químicas, generalmente son procesos unimoleculares. Debido a que se opera a presiones muy bajas, la probabilidad de encontrarse entre sí dos iones moleculares, es muy baja. Las especies neutras y radicalarias se extraen por bombeo. Los iones formados pasan al analizador y se separan en grupos de acuerdo a la relación masa/carga ( $m/z$ ). La mayoría de estos iones tiene una sola carga ( $z = 1$ ), por lo que la separación se realiza esencialmente en función de las masas. Para esta separación se utilizan campos eléctricos o magnéticos o una combinación de ambos. Para detectar la presencia de los iones se utilizan unos detectores eléctricos o fotoeléctricos. La detección de estos fragmentos iónicos de acuerdo a la relación masa/carga ( $m/z$ ) da origen al espectro de masa. Un espectro de masas es un registro de los grupos  $m/z$  presentes y sus abundancias relativas

La espectrometría de masas permite averiguar el peso molecular, la composición (calidad y cantidad de átomos, fórmula molecular), la constitución (orden en que se unen los átomos entre sí para formar la molécula) y la configuración (disposición de los átomos en el espacio alrededor de un centro fijo) de un compuesto.

#### **I.3.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)**

Como cualquier otro método espectroscópico, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la interacción entre la energía y la materia. El

requisito previo para la detección de un efecto de resonancia magnética nuclear es la presencia de un momento angular de espín (número cuántico de espín)  $I$  mayor que cero que surge de un momento magnético nuclear  $\mu$ . Solamente aquellos isótopos con un número cuántico de spin nuclear  $I$ , mayor que cero poseen un momento magnético nuclear  $\mu$  y son activos en NMR, por ejemplo:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ . Los isótopos con un número par de protones y un número par de neutrones, por ejemplo:  $^{12}\text{C}$  y  $^{16}\text{O}$  tienen un momento magnético nuclear cero y no pueden observarse por RMN [81].

En ausencia de un campo magnético los giros están orientados aleatoriamente en la materia de modo que los niveles de energía nuclear son degenerados. Se debe aplicar un campo magnético estático y homogéneo para eliminar la degeneración de los niveles de energía nuclear antes de que sea posible observar transiciones de acuerdo con la condición de frecuencia de Bohr. Cuanto más fuerte es el campo, mayor es la diferencia de energía entre los niveles energéticos. El factor de proporcionalidad (**Ecuación I.18**) entre la frecuencia de resonancia  $\nu_0$  y la intensidad del campo magnético  $B_0$  es la relación magnetogírica ( $\gamma$ ). La relación magnetogírica es una propiedad específica para cada isótopo que posee un momento magnético  $\mu$  [82].

$$\nu_0 = \gamma/2\pi B_0 \quad \text{I.18}$$

La importancia de la espectroscopía de RMN en la química se basa en el hecho de que la frecuencia de resonancia depende del entorno químico en el que se encuentra el núcleo. Diferentes isótopos muestran frecuencias de resonancia que difieren en muchos MHz, mientras que las diferencias entre las resonancias del mismo isótopo causado por diferentes entornos químicos son del orden de Hz a kHz. Estas diferencias de frecuencia dependen de la intensidad del campo magnético aplicado [83].

Esta dependencia de la frecuencia de resonancia magnética con el entorno químico del núcleo se denomina *desplazamiento químico*. Este fenómeno surge del hecho de que los núcleos están protegidos (apantallados) por sus electrones. La densidad electrónica de la capa introduce un campo magnético local que se opone al campo primario aplicado  $B_0$ . Por lo tanto, el campo magnético efectivo que opera en el núcleo está dado por la **Ecuación I.19**.

$$B_{\text{local}} = B_0 (1 - \sigma) \quad \text{I.19}$$

donde:  $\sigma$  es la constante de apantallamiento. La constante  $\sigma$  es adimensional y normalmente se da en partes por millón (ppm). La constante de apantallamiento no se puede detectar directamente, y los cambios químicos  $\delta$  se informan con relación a una sustancia estándar. Para un campo magnético  $B_0$  constante, el desplazamiento químico se define como se muestra por la **Ecuación I.20** [84]:

$$\delta = (v_{\text{muestra}} - v_{\text{referencia}}) / v_{\text{referencia}} (10^6) \text{ ppm} \quad \text{I.20}$$

donde  $v_{\text{referencia}}$  es la frecuencia de resonancia del estándar de referencia. El desplazamiento químico  $\delta$  resultante sólo depende del parámetro de protección  $\sigma_{\text{muestra}}$  del compuesto en estudio y es por lo tanto una propiedad molecular. Este parámetro adimensional  $\delta$  permite la comparación directa de las mediciones de desplazamiento químico realizadas en diferentes intensidades de campo magnético externo. La **Tabla I.4** da una visión general de los estándares de referencia usados para núcleos comunes en RMN.

**Tabla I.4.** Compuestos estándares comúnmente empleados como referencia.

Isótopo nuclear	Estándar RMN
$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
$^{17}\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
$^{19}\text{F}$	$\text{CCl}_3\text{F}$
$^{11}\text{B}$	$\text{Et}_2\text{O-BF}_3$

## CAPÍTULO II

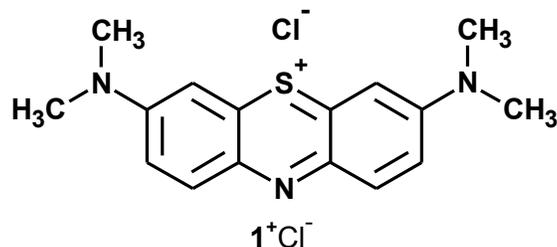
### COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE AZUL DE METILENO EN SOLVENTES NO ACUOSOS

#### II.1. RESUMEN

El comportamiento electroquímico de azul de metileno en solución de solventes no acuosos con diferentes electrolitos soporte se estudia mediante voltamperometría cíclica. El colorante presenta dos procesos de electrorreducción con transferencia de carga de un electrón bien definidos y separados para producir un radical libre en el primer proceso y un anión en la segunda transferencia electrónica. El radical libre y el anión son especies de vida larga en algunos de los medios electrolíticos estudiados. Se investigan los efectos del solvente y del electrolito soporte sobre los potenciales de pico y la reversibilidad de los procesos de transferencia de carga. Un equilibrio de disociación del colorante en solución de solventes no acuosos y el agregado de ácido o base determinan marcadamente la respuesta electroquímica. En los casos particulares de los medios básicos KOH/DMF o EDA se detecta la formación química del radical de azul de metileno estable en esas condiciones. El radical se caracteriza por espectroscopía EPR. Se propone un esquema de reacción general para explicar los procesos de electrodo.

## II.2. INTRODUCCIÓN

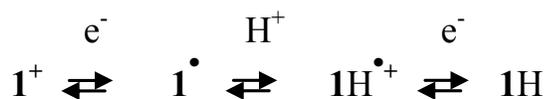
El azul de metileno (cloruro de 3,7-bis(dimetilamino)fenazationio,  $1^+\text{Cl}^-$ , **Figura II.1**) es un colorante catiónico, utilizado ampliamente en diversos campos relacionados con la química y la biología [1]-[3]. Los usos principales de  $1^+\text{Cl}^-$  están asociados con la determinación de glucosa, oxígeno y ácido ascórbico [4], [5]. También,  $1^+\text{Cl}^-$  es uno de los materiales de elevado consumo en la industria textil [85].



**Figura II.1.** Fórmula estructural de azul de metileno ( $1^+\text{Cl}^-$ )

El comportamiento electroquímico de  $1^+\text{Cl}^-$  ha sido objeto de numerosas investigaciones realizadas en soluciones acuosas [86]–[96] pero el comportamiento del colorante en solución de solventes no acuosos no se encuentra suficientemente estudiado, por lo tanto, los resultados publicados son muy escasos [97].

Los procesos de electrodo de  $1^+\text{Cl}^-$  en medios acuosos se ilustran en el **Esquema II.1**. Se ha demostrado que  $1^+\text{Cl}^-$  experimenta un proceso de transferencia de carga rápido de dos electrones, con una única onda catódica y una onda anódica observadas por voltamperometría cíclica [86]. Sin embargo, medidas EPR *in situ* proporcionan evidencia de la formación de un radical intermediario ( $1^\cdot$ , **Esquema II.1**) de corta vida, que se combina con un protón y experimenta un proceso de electroreducción, produciendo azul de leucometileno ( $1\text{H}$ , **Esquema II.1**) no paramagnético [98].



**Esquema II.1.** Procesos de electrodo de  $1^+\text{Cl}^-$  en medio acuoso

Es bien conocido que los colorantes iónicos tienden a agregarse en soluciones acuosas, lo que lleva a la formación de dímeros e incluso en ocasiones a agregados de orden superior [20],[21]. Se considera que el agua como solvente favorece la agregación de colorantes iónicos, efecto que está relacionado con su elevada constante dieléctrica,

que reduce las fuerzas de repulsión entre cargas similares de colorantes catiónicos o aniónicos en el agregado. La falta de tal efecto explica en parte la ausencia de la dimerización de los colorantes iónicos en solventes no polares de constante dieléctrica baja. Sin embargo, la ausencia de agregación en solventes orgánicos de alta constante dieléctrica y baja capacidad de solvatación en comparación con el agua sugiere que la solvatación interfiere con la agregación, y en tales solventes los agregados son estables solamente a bajas temperaturas y en solventes de alta viscosidad [101]. La agregación de  $1^+Cl^-$  en solución acuosa afecta sus propiedades fotofísicas y de color, por lo tanto es de especial interés. Sin embargo, no es posible llevar a cabo un análisis completo de los resultados de los estudios sobre la agregación, ya que la influencia del medio, de la naturaleza del contra-ión, etc. ha sido investigada de forma esporádica, y se dan interpretaciones ambiguas.

La hipótesis de este trabajo es que debido a la estructura particular de  $1^+Cl^-$  (naturaleza de sal) y a las posibilidades de agregación su comportamiento electroquímico debe ser notablemente influenciado por la composición del medio en el que se produce la transferencia de carga. La comprensión del comportamiento electroquímico de  $1^+Cl^-$  en solución de solventes no acuosos es interesante, ya que ofrece la posibilidad de transformar la molécula por formas particulares de síntesis, que con frecuencia son muy complicadas por las rutas térmicas tradicionales [102].

Este trabajo se centra en la investigación de la reactividad electroquímica de  $1^+Cl^-$  en solución de solventes no acuosos. La investigación se llevó a cabo en diferentes solventes orgánicos, con una variedad de electrolitos soporte, y en presencia de agregados de ácido o base anhidros. Los resultados obtenidos muestran que existe un claro efecto de las condiciones experimentales sobre el comportamiento electroquímico de  $1^+Cl^-$ . Se propone un esquema de reacción general para explicar las características más importantes del comportamiento electroquímico del colorante en las diferentes condiciones investigadas.

### II.3. RESULTADOS

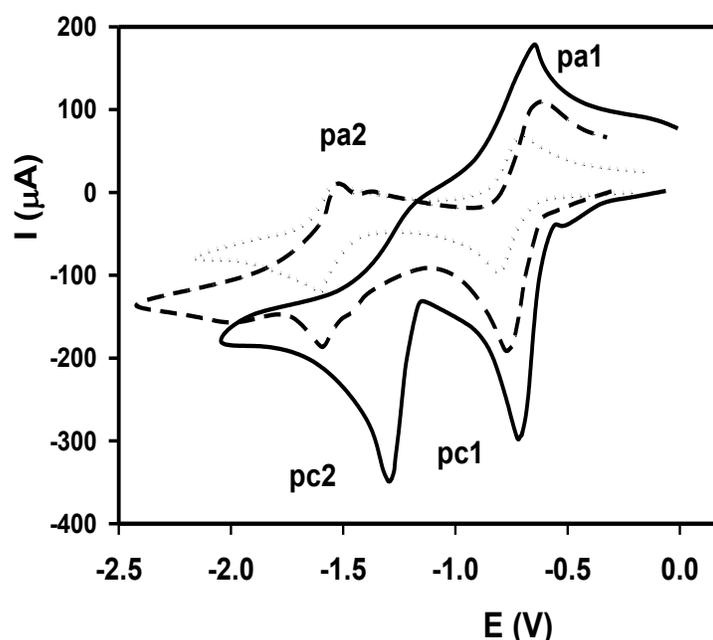
El comportamiento VC, principalmente el proceso de reducción de  $1^+Cl^-$  en solución de los diferentes solventes y electrolitos soporte, investigado sin y con agregado de ácido

o base se describe cualitativamente a continuación. Los resultados cuantitativos se muestran en las [Tabla II.1- II.4](#). Para la racionalización de los resultados *ver sección II.4 DISCUSIÓN*.

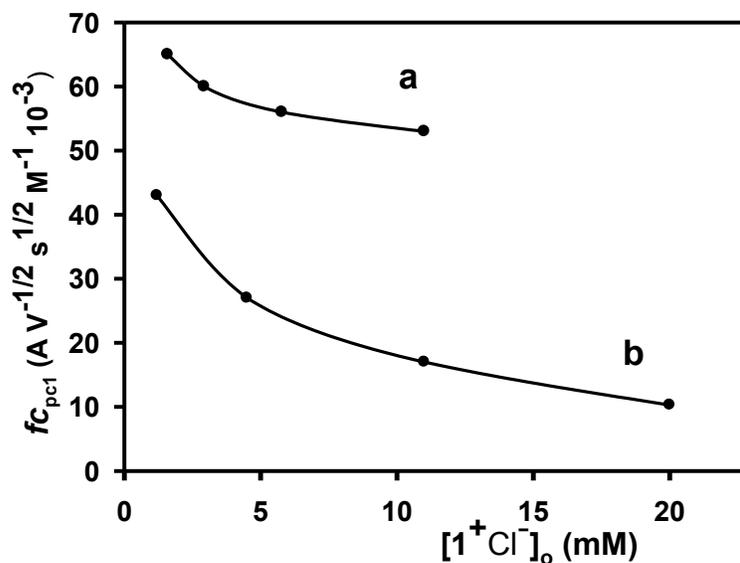
### II.3.1. Comportamiento catódico

#### II.3.1.1. $1^+Cl^-$ en solución de ACN

$1^+Cl^-$  en solución de ACN con PTEA como electrolito soporte se electroreduce en experimentos VC en dos pasos separados cuasirreversibles de transferencia de un electrón (pico catódico 1/pico anódico 1, pc1/pa1 y pico catódico 2/pico anódico 2, pc2/pa2) con potenciales de pico catódico  $E_{pc1} = -0,73$  V y  $E_{pc2} = -1,54$  V ([Figura II.2](#), línea de puntos). Los experimentos VC realizados con diferentes electrolitos soporte muestran que existe un efecto de los mismos sobre la separación entre los picos catódicos ( $\Delta E = E_{pc1} - E_{pc2}$ ) y sobre las intensidades de corriente de pico ( $I_p$ ) medidos para la primera transferencia de carga ([Figura II.2](#), línea continua y la [Tabla II.1](#)). El efecto de la concentración inicial de  $1^+Cl^-$  ( $[1^+Cl^-]_0$ ) en solución de ACN con PTEA o  $NaClO_4$  como electrolito soporte sobre la función corriente ( $fc = I_p/v^{1/2} [1^+Cl^-]_0$ ) para la primera etapa de electroreducción ( $fc_{pc1}$ ) se muestra en la [Figura II.3](#).



**Figura II.2.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico, de  $1^+Cl^-$  11 mM en solución de ACN con: PTEA 0,1 M (•••) y  $NaClO_4$  0,39 M (—) como electrolito soporte. Con agregado de  $AgNO_3$  5,3 mM a la solución con PTEA (— — —). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.



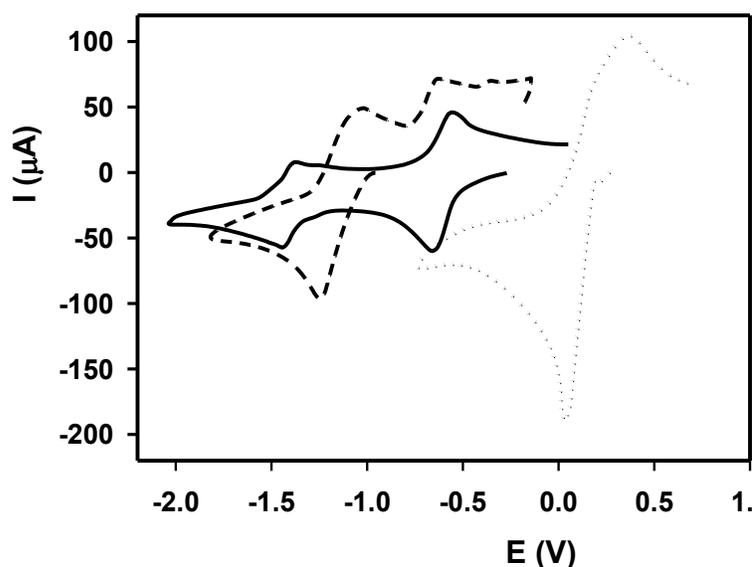
**Figura II.3.** Dependencia de la función de corriente para la primera etapa de electroreducción ( $f_{c_{pc1}}$ ) con la concentración inicial  $[1^+Cl^-]_o$ , para  $1^+Cl^-$  en ACN en presencia de  $NaClO_4$  0,1 M (curva a) y PTEA 0,1 M (curva b). Las soluciones se prepararon por dilución con ACN de una solución más concentrada de  $1^+Cl^-$  en el mismo solvente. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.

**Tabla II.1.** Efecto del electrolito soporte sobre la función corriente de la primera etapa de electroreducción ( $f_{c_{pc1}}$ )  $1^+Cl^-$ . Solvente: ACN;  $[1^+Cl^-]_o$ : 11 mM; velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.

Electrolito soporte (conc.)	$f_{c_{pc1}}^a$ (A V <sup>-1/2</sup> s <sup>1/2</sup> M <sup>-1</sup> 10 <sup>-3</sup> )	$\Delta E = E_{pc1} - E_{pc2}$ (mV)
PTBA (0,34 M)	12	780
ITEA (0,10 M)	13	840
PTEA (0,10 M)	14	820
NaI (0,10 M)	14	550
PTEA (0,10 M) + LiNO <sub>3</sub> (25 mM)	21	---
KSCN (0,10 M)	21	660
PTEA (0,10 M) + AgNO <sub>3</sub> (5,3 mM)	32	820
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0,10 M)	36	0
LiClO <sub>4</sub> (0,10 M)	43	270
NaClO <sub>4</sub> (0,10 M)	52	580

<sup>a</sup> Función corriente ( $f_c = I_p/(v^{1/2} [1^+Cl^-]_o)$ ). PTEA: Perclorato de tetraetilamonio. PTBA: Perclorato de tetrabutilamonio.

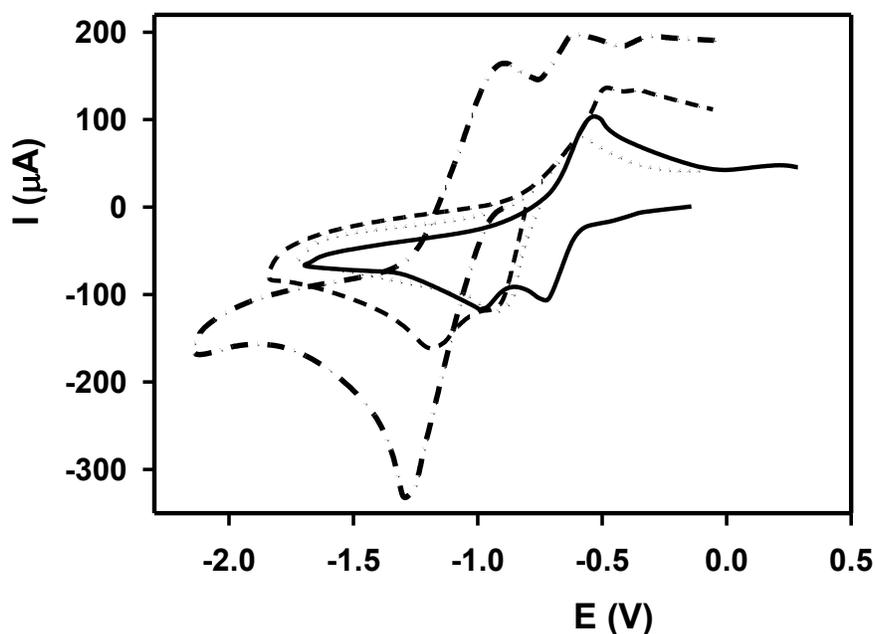
Cuando la electroreducción de  $1^+Cl^-$  se mide en solución de ACN con PTEA, en presencia de ácido trifluoroacético (TFA) o KOH, se observan cambios en el comportamiento VC. Algunos ejemplos se muestran en la **Figura II.4**. El valor de la relación molar  $R_{\text{ácido}} = [TFA]/[1^+Cl^-]$  tiene efecto sobre  $E_{pc1,\text{ácido}}$  y la intensidad de la corriente de pico ( $I_{pc1,\text{ácido}}$ ). Al aumentar  $R_{\text{ácido}}$ ,  $I_{pc1,\text{ácido}}$  aumenta hasta alcanzar un valor máximo y  $E_{pc1,\text{ácido}}$  se desplaza hacia potenciales menos catódicos. En presencia de TFA agregado en gran exceso, por ejemplo en relación molar  $R_{\text{ácido}}$  ca. 67 (**Figura II.4**, línea de puntos) se observa únicamente un pico de electroreducción a  $E_{pc1,\text{ácido}} = +0,03$  V. En presencia de agregados de KOH en gran exceso, se observa únicamente un pico de electroreducción con una mayor  $I_{pc1,\text{base}}$  a mayor potencial catódico que en ausencia de base.  $E_{pc1,\text{base}}$  se desplaza hacia potenciales más catódicos y  $I_{pc1,\text{base}}$  aumenta al hacerlo la relación molar  $R_{\text{base}} = [KOH]/[1^+Cl^-]$ . Un ejemplo típico de este comportamiento se muestra en la **Figura II.4** (línea discontinua), para  $R_{\text{base}}$  ca. 91 ( $E_{pc1,\text{base}} = -1,24$  V). La adición de KOH a la solución azul inicial de  $1^+Cl^-$  en solución electrolítica PTEA/ACN provoca un cambio de color de la solución. Para  $R_{\text{base}} > \text{ca. } 2$ , la solución azul inicial adquiere un color púrpura intenso.



**Figura II.4.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico, partiendo desde el potencial de reposo para  $1^+Cl^-$  (5,1 mM) en ACN (—). Con agregado de TFA 0,34 M (•••). Con agregado de KOH 0,46 M (— —). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: PTEA 0,1 M. La base se agregó ( $\mu\text{L}$ ) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

El VC medido para una solución de  $1^+Cl^-$  en ACN con  $LiClO_4$  en lugar de PTEA como electrolito soporte se muestra en la **Figura II.5**. La electroreducción  $1^+Cl^-$  (**Figura**

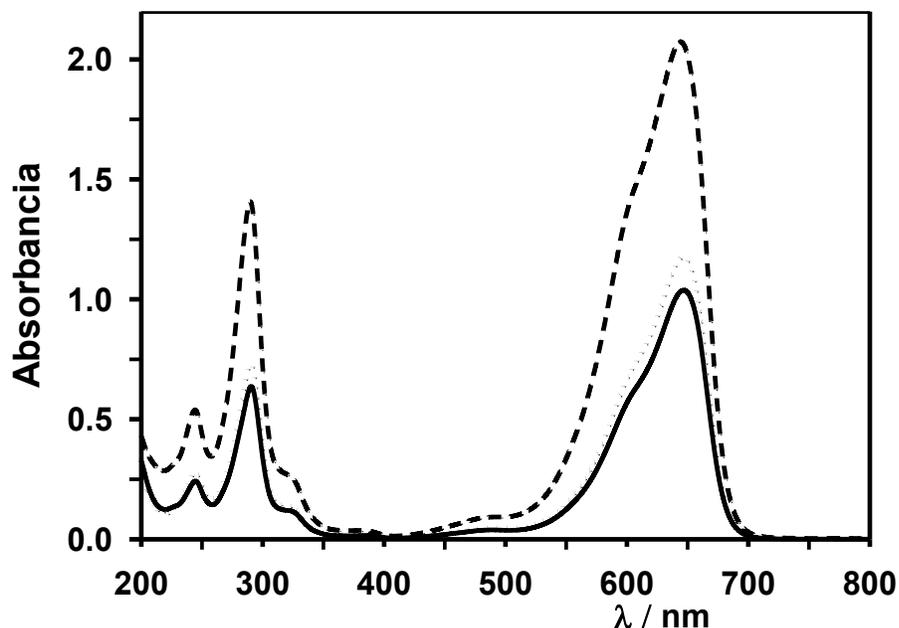
**II.5**, línea continua) se produce en  $E_{pc1} = -0,73$  V (cuasirreversible) y  $E_{pc2} = -0,99$  V (irreversible), siendo el proceso más catódico el más afectado por el cambio del catión del electrolito soporte. La adición de KOH al sistema  $1^+Cl^-$  en solución de ACN con  $LiClO_4$  causa varias modificaciones en el VC según la relación final  $R_{base}$  que fueron similares a los cambios observados con PTEA. Para relaciones molares  $R_{base}$  bajas (por ejemplo  $R_{base}$  ca. 4 en **Figura II.5**, línea de puntos) la solución vuelve color violeta y sólo se observa un pico catódico en  $E_{pc1,base} = -0,93$  V. Con el aumento de  $R_{base}$  este pico se desplaza a potenciales más catódicos. Para mayores relaciones  $R_{base}$  (por ejemplo  $R_{base}$  ca. 32, **Figura II.5**, línea guion-punto) se observa un pico de gran intensidad en  $E_{pc1,base} = -1,29$  V con un cambio simultáneo del color de la solución de azul inicial a un intenso color púrpura. El comportamiento VC en reducción de  $1^+Cl^-$  en solución ACN con  $LiClO_4$  en presencia de TFA resulta similar al medido con PTEA como electrolito soporte.



**Figura II.5.**  $V_sC_s$ , barrido inicial catódico para  $1^+Cl^-$  (5,1 mM) en ACN (—). Con agregado de KOH 0,02 M (•••); 0,10 M (— — —) y 0,16 M (—•—). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $LiClO_4$  0,1 M. La base se agregó ( $\mu L$ ) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

Para obtener más información acerca del efecto del electrolito soporte sobre  $1^+Cl^-$  en solución de solventes orgánicos, se midieron los espectros UV-Vis del colorante en solución de ACN sin y con PTEA o  $NaClO_4$ . Los espectros (**Figura II.6**) muestran que la

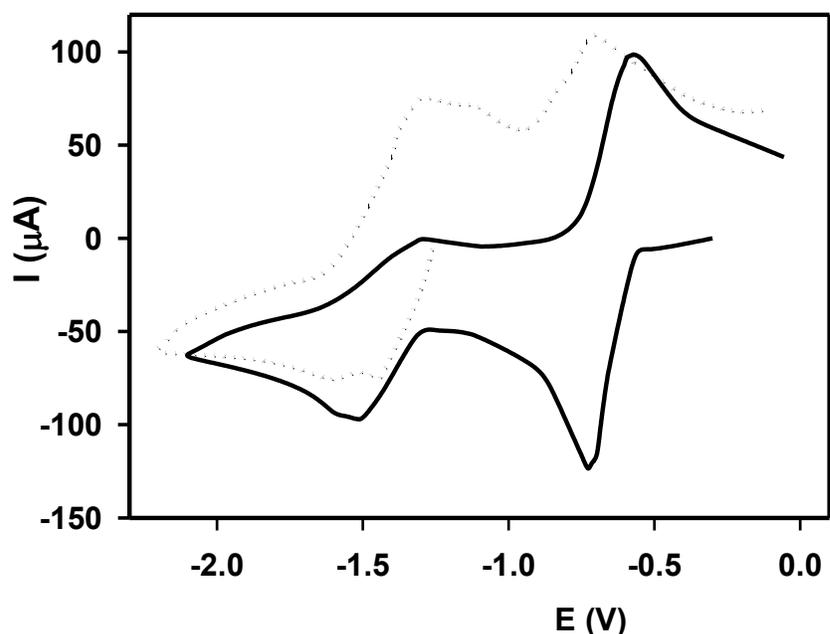
posición de los máximos de las bandas de absorción ( $\lambda_{\text{max}} = 290$  y  $650$  nm) no se modifican por la presencia de los electrolitos soporte, pero las absorbancias aumentan, siendo el cambio más pronunciado para  $\text{NaClO}_4$  que para PTEA.



**Figura II.6.** Espectros UV-Vis para  $1^+\text{Cl}^-$  ( $52 \mu\text{M}$ ) en ACN (—). Con PTEA  $0,10 \text{ M}$  ( $\bullet \bullet \bullet$ ) y con  $\text{NaClO}_4$   $0,10 \text{ M}$  (— — —). Las soluciones se prepararon a partir de la dilución de una solución madre  $3,10 \text{ mM}$  de  $1^+\text{Cl}^-$  en ACN.

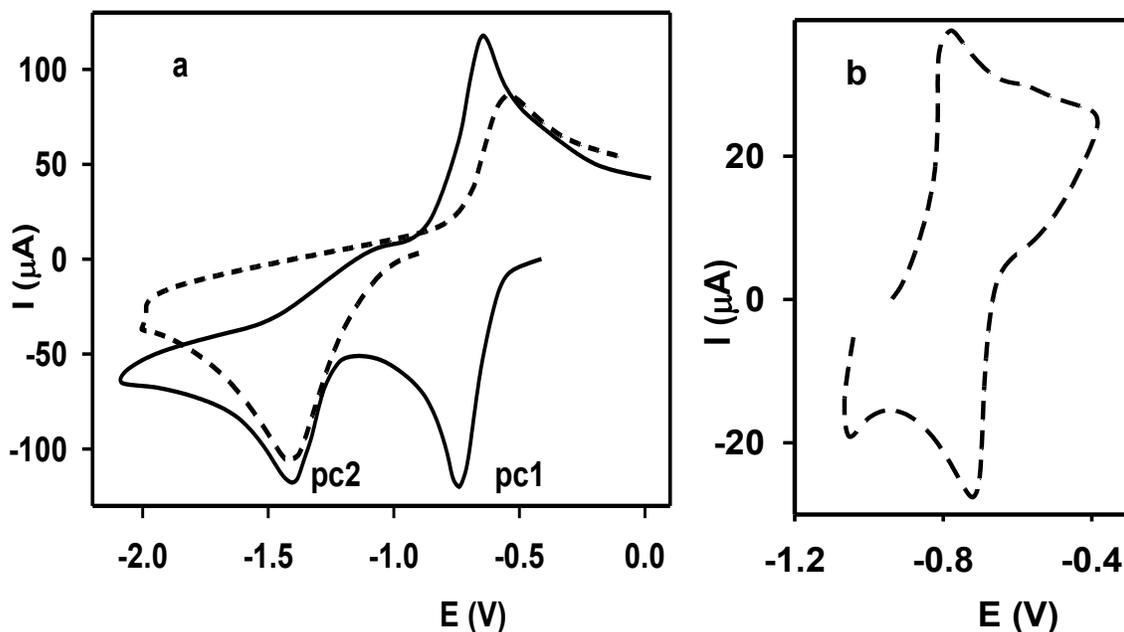
### II.3.1.2. $1^+\text{Cl}^-$ en solución de DMF

El comportamiento de electroreducción VC de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de DMF con PTEA como electrolito soporte resulta en algunos aspectos similar al observado para el colorante en solución de ACN. El voltamperograma de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución electrolítica PTEA/DMF muestra dos procesos cuasirreversibles  $E_{\text{pc}1} = -0,74$  y  $E_{\text{pc}2} = -1,51 \text{ V}$  (Figura II.7, línea continua). Por agregado de KOH ( $R_{\text{base}}$  ca. 4) la solución de color azul de  $1^+\text{Cl}^-/\text{PTEA}/\text{DMF}$  se vuelve marrón verdoso y el VC muestra dos picos de electroreducción cercanos a  $-1,45$  y  $-1,60 \text{ V}$  (Figura II.7, línea de puntos).

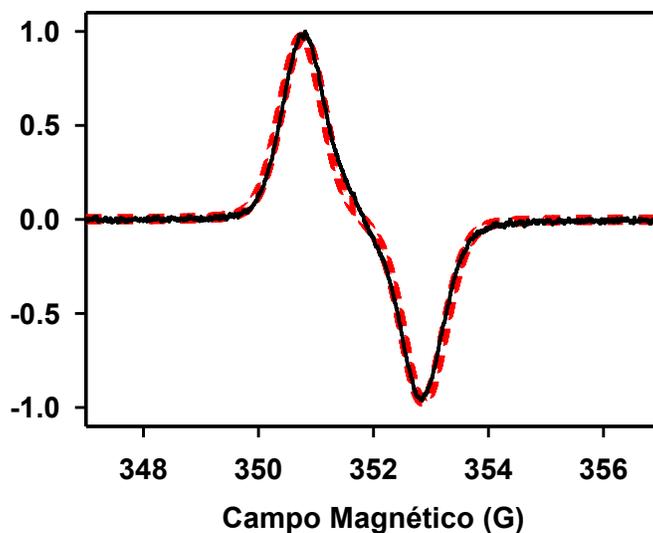


**Figura II.7.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico para  $1^+Cl^-$  (5,02 mM) en DMF (—). Con agregado de KOH 0,01 M (•••). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: PTEA 0,1 M. La base se agregó ( $\mu$ L) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

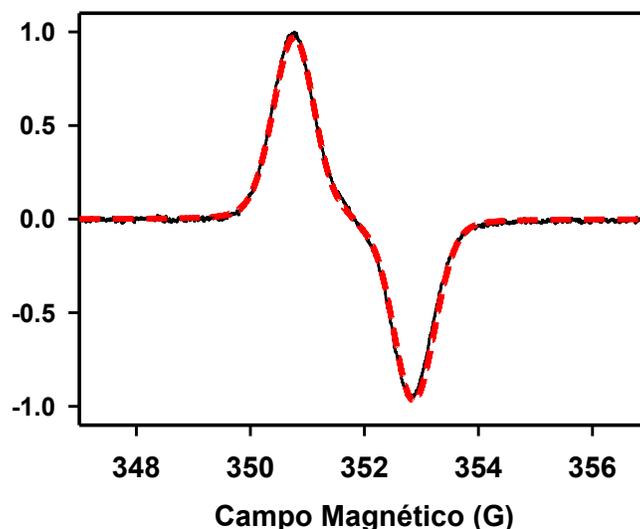
El efecto del electrolito soporte sobre el comportamiento electroquímico de  $1^+Cl^-$  en DMF se muestra en la **Figura II.8** (línea continua) para  $LiClO_4$ , utilizado en lugar de PTEA. El VC muestra dos picos a  $E_{pc1} = -0,73$  (reversible) y  $E_{pc2} = -1,41$  V (irreversible). En presencia de KOH ( $R_{base}$  ca. 8) la solución exhibe un cambio de color de azul a violeta intenso, y los dos picos catódicos pc1 y pc2 observados en el sistema de  $LiClO_4/DMF$  son reemplazados por un pico irreversible a  $-1,41$  V con una intensidad de corriente de aproximadamente el doble que la medida en ausencia de base (**Figura II.8a**, línea discontinua). El barrido inicial anódico (**Figura II.8b**) muestra un cupla reversible centrada en  $-0,70$  V. En presencia de KOH ( $R_{base}$  ca. 8) se detecta por EPR de la solución  $1^+Cl^-/LiClO_4/DMF$  una especie radical paramagnética estable. El espectro se muestra en la **Figura II.9**, junto con el ajuste. Las constantes de acoplamiento hiperfino (A) obtenidas a partir del ajuste se muestran al pie de la **Figura II.9**. Un espectro similar se obtuvo para una solución  $1^+Cl^-/PTEA/DMA$  (**Figura II.10**). En un experimento análogo para  $1^+Cl^-$  en solución ACN no se observa un cambio de color ni la presencia de una especie radicalaria estable.



**Figura II.8.**  $V_5C_5$ , barrido inicial catódico  $1^+Cl^-$  (5,02 mM) en DMF (—). Con agregado de KOH 42 mM (---), barrido: catódico (a) y anódico (b). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito de soporte:  $LiClO_4$  0,1 M. La base se agregó ( $\mu\text{L}$ ) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.



**Figura II.9.** Espectro EPR experimental de  $1^+Cl^-$  (5,02 mM)/ $LiClO_4$  (0,1 M) en DMF con agregado de 32 mM de KOH (—). Espectro simulado (---). Los parámetros de acoplamiento hiperfino ajustados son 0,70 mT (1N, heterociclo); 0,15 mT (2N, grupos dimetilamina); 0,26 mT (2H); 0,15 mT (12H, grupos metilo) y 0,06 mT (2H).

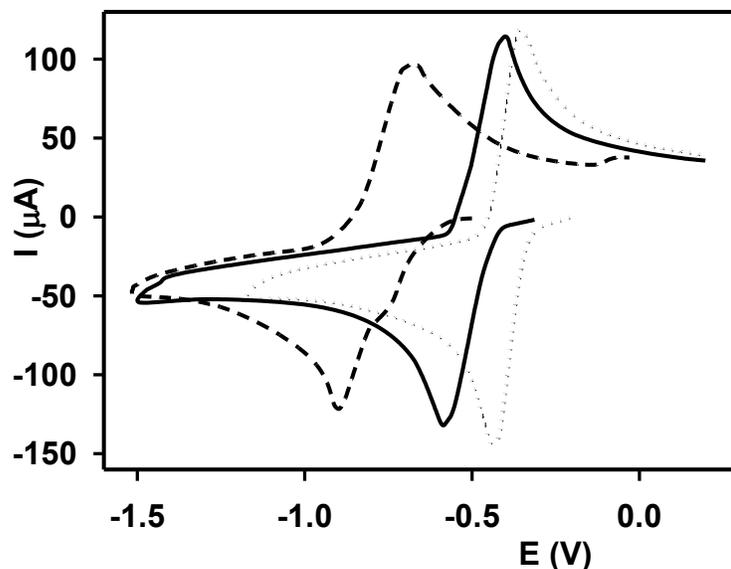


**Figura II.10.** Espectro EPR experimental de  $1^+\text{Cl}^-$  (5,02 mM)/PTEA (0,1 M) en DMA (—). Espectro simulado (- - -).

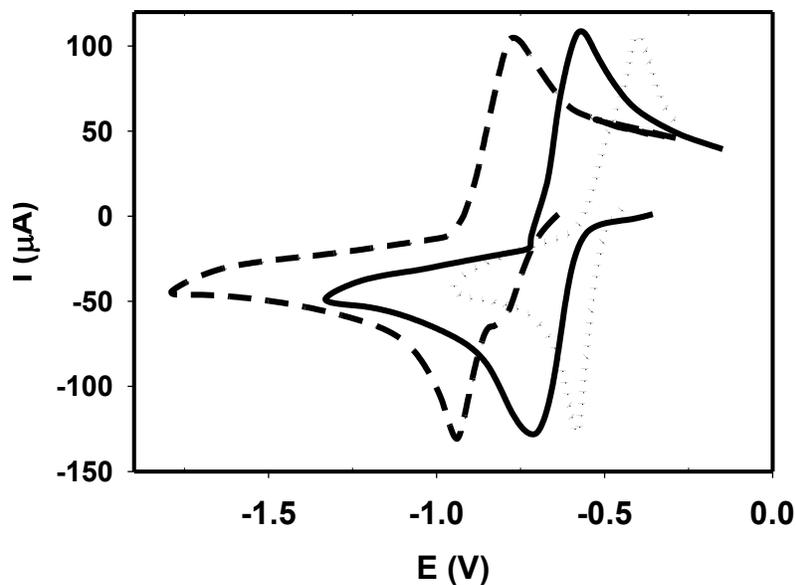
### II.3.1.3. $1^+\text{Cl}^-$ en solución FM y NMF

El VC de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución FM muestra una cupla reversible centrada en -0,52 V. Esta cupla se desplaza a un potencial más catódico por la adición de KOH o a un potencial menos catódico en presencia de TFA. La adición de ácido o de base no tiene un efecto sobre las intensidades de las corrientes de pico (**Figura II.11**). Los potenciales de pico y los valores de intensidades de corriente son comparables usando PTEA (**Figura II.12**) o  $\text{LiClO}_4$  (**Figura II.11**) como electrolito soporte (**Tabla II.2**).

Los resultados obtenidos para  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de NMF son similares a los observados en solución FM (**Figura II.11**) con los diferentes electrolitos soporte, ambos sin (**Tabla II.2**) o con adición de TFA o KOH.



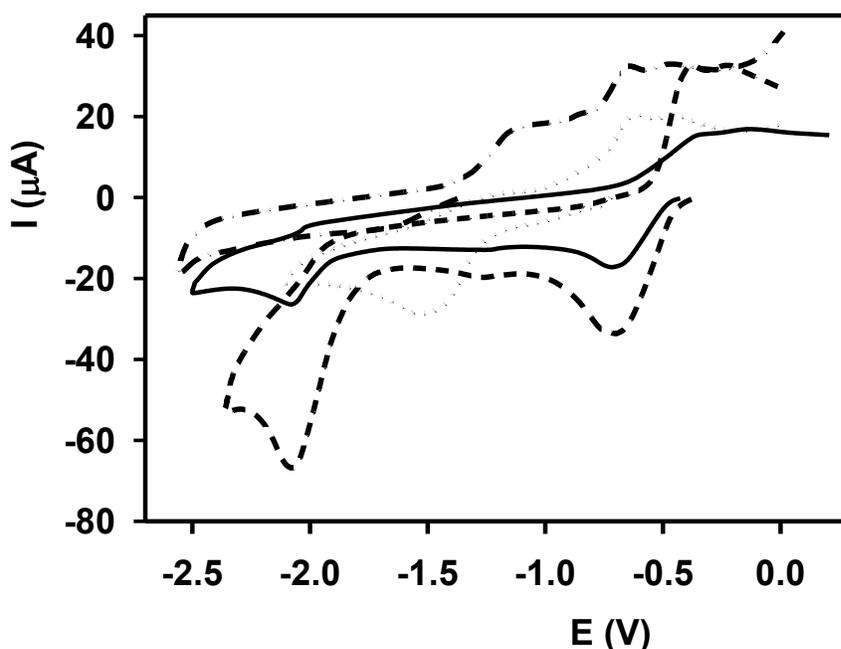
**Figura II.11.**  $V_5C_5$ , barrido inicial catódico para  $1^+Cl^-$  (5,08 mM) en FM (—). Con agregado de: 0,11 M de KOH (---). Con agregado de 0,22 M de TFA (···). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M  $LiClO_4$ . La base se agregó ( $\mu L$ ) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.



**Figura II.12.**  $V_5C_5$ , barrido inicial catódico para  $1^+Cl^-$  (5,22 mM) en FM (—). Con agregado de: 0,13 M de KOH (···). Con agregado de 0,30 M de TFA (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1M PTEA. La base se agregó ( $\mu L$ ) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

#### II.3.1.4. $1^+Cl^-$ en solución HMPA

El VC en el barrido inicial catódico de  $1^+Cl^-$  en solución HMPA con PTEA como electrolito soporte presenta dos picos de baja intensidad de corriente a  $E_{pc1} = -0,72$  (cuasi-reversible) y  $E_{pc2} = -2,08$  V (irreversible) (**Figura II.13**). Las intensidades de corriente de pico aumentan, pero los potenciales de pico no se desplazan en presencia de TFA (**Figura II.13**, línea discontinua). Para bajas concentraciones de KOH ( $R_{base} = 1,4$ ) se observa un pico de electroreducción irreversible a  $-1,56$  V (**Figura II.13**, línea de puntos). La intensidad de la corriente de pico disminuye y la señal prácticamente desaparece por un agregado adicional de KOH ( $R_{base} = 4,7$ ) (**Figura II.13**, línea guion-punto), y la solución adquiere un color rojo violeta.

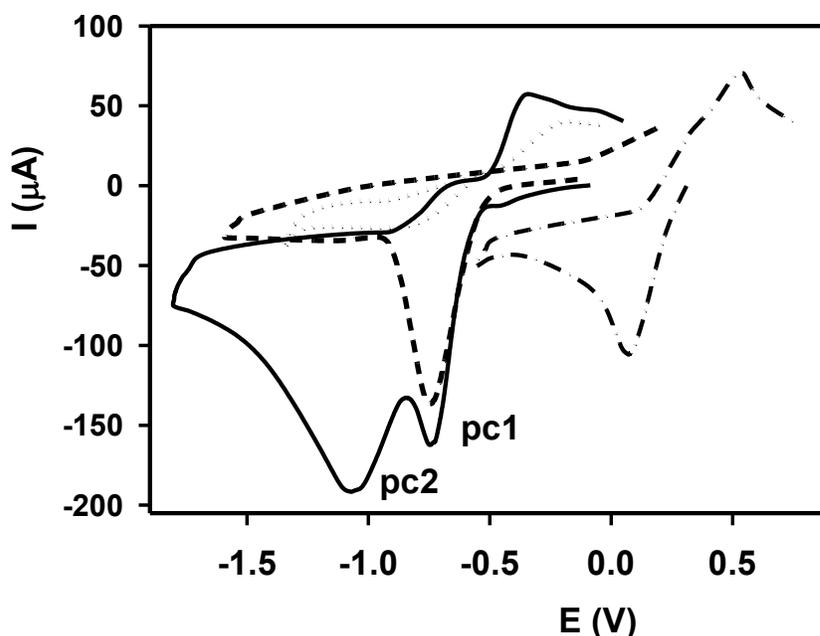


**Figura II.13.**  $V_sC_s$ , barrido inicial catódico, de  $1^+Cl^-$  (5,1 mM) en HMPA (—). Con agregado de 0,34 M de TFA (---). Con agregado de KOH: 0,02 M (•••) y 0,46 M (—•—). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M PTEA. La base se agregó ( $\mu$ L) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

#### II.3.1.5. $1^+Cl^-$ en solución NM

$1^+Cl^-$  en solución de NM en presencia de  $LiClO_4$  se electroreduce en el barrido inicial catódico en dos procesos separados ( $E_{pc1} = -0,73$  V y  $E_{pc2} = -1,07$  V; **Figura II.14**,

línea continua). Un único pico irreversible a  $-0,73$  V se observa en presencia de KOH ( $R_{\text{base}}= 7$ ) (Figura II.14, línea discontinua). Este pico representa un típico proceso de adsorción irreversible. Al finalizar el barrido catódico, el electrodo de trabajo de C-vítreo queda completamente cubierto por una película y resulta inactivo. La restauración del VC original para el sistema  $1^+\text{Cl}^-/\text{LiClO}_4/\text{NM}$  se logra después de una limpieza cuidadosa de la superficie del electrodo. En concentraciones más altas de KOH ( $R_{\text{base}} = 40$ ) no se observan procesos catódicos en la región de potencial accesible (Figura II.14, línea de puntos). En presencia de TFA, se observa un único pico cuasirreversible a  $+0,08$  V, con una intensidad de corriente de pico menor que aquella medida para la solución en ausencia de ácido (Figura II.14, línea de guion-punto).

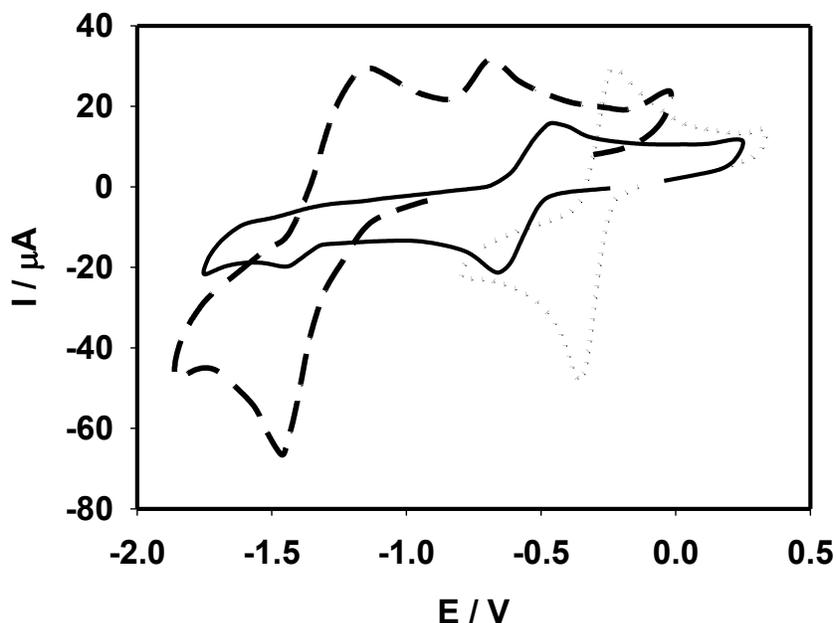


**Figura II.14.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico, de una solución de  $1^+\text{Cl}^-$  (5,1 mM) en NM (—). Con agregado de 0,34 M de TFA (— • —). Con agregado de KOH: 0,02 M (— — —) y 0,46 M (• • •). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M  $\text{LiClO}_4$ . La base se agregó ( $\mu\text{L}$ ) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

### II.3.1.6. $1^+\text{Cl}^-$ en solución TMU

El VC de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución TMU con PTEA como electrolito soporte presenta dos picos de baja intensidad de corriente a  $E_{\text{pc1}}= -0,67$  (cuasirreversible) y  $E_{\text{pc2}}= -1,43$  V (irreversible) (Figura II.15) en el barrido inicial catódico. En presencia de TFA en gran exceso, por ejemplo en relación molar  $R_{\text{ácido}}$  ca. 22, la intensidad de corriente de pico

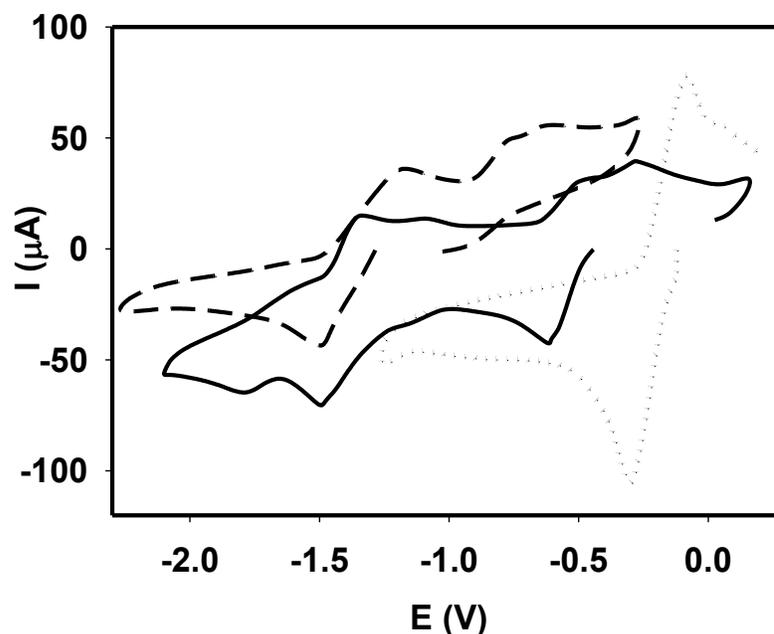
aumenta y se observa un desplazamiento del potencial de pico hacia potenciales menos catódicos (**Figura II.15**, línea de puntos). En presencia de KOH, se observa un pico de electroreducción cuasirreversible a -1,46 V (**Figura II.15**, línea discontinua).



**Figura II.15.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico de una solución de  $1^+Cl^-$  (5,05 mM) en TMU (—). Con agregado de 0,11 M de TFA (•••). Con agregado de KOH: 0,031 M (— — —). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M PTEA. La base se agregó ( $\mu$ L) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

### II.3.1.7. $1^+Cl^-$ en solución Py

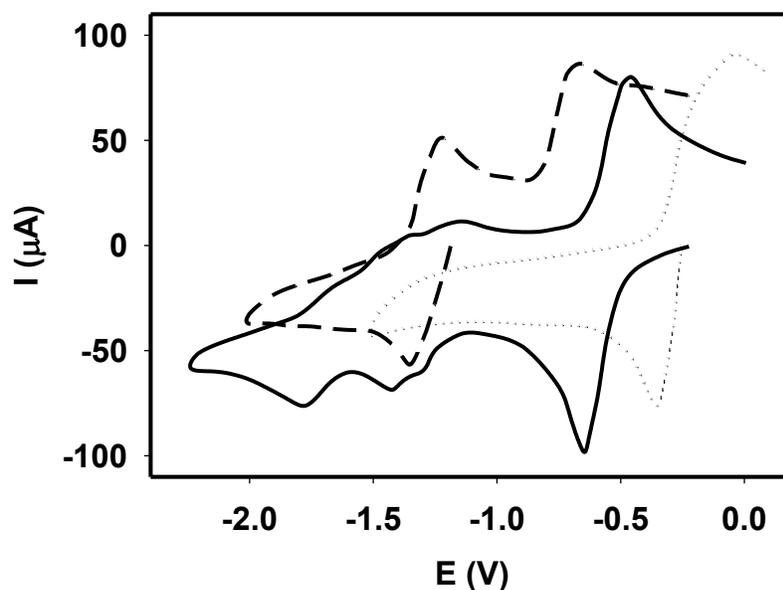
Los  $V_s C_s$  son similares a los medidos para soluciones  $1^+Cl^-$  en DMF con  $LiClO_4$  como electrolito soporte sin y con agregados de TFA o KOH. Sin embargo, con PTEA como electrolito soporte el VC muestra tres procesos cuasirreversibles catódicos en -0,62; -1,49 y -1,79 V (**Figura II.16**, línea continua), pero las respuestas de VC con ácido o base agregado (**Figura II.16**, línea de puntos y discontinua, respectivamente) son similares a los observados para DMF como solvente.



**Figura II.16.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico de una solución de  $1^+Cl^-$  (5,05 mM) en Py (—). Con agregado de 0,035 M de TFA (• • •). Con agregado de KOH: 0,083 M (— — —). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M PTEA. La base se agregó ( $\mu$ L) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

### II.3.1.8. $1^+Cl^-$ en solución DMSO

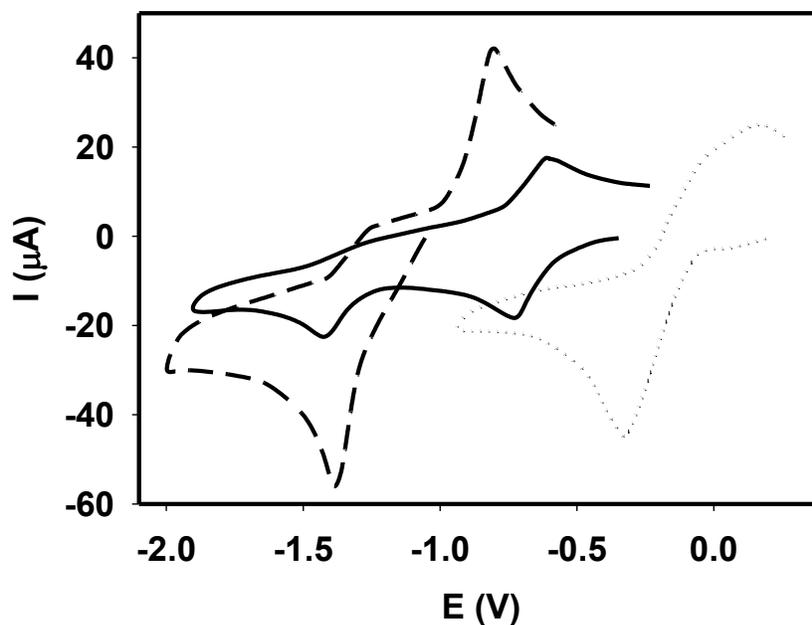
El comportamiento de electroreducción de  $1^+Cl^-$  en solución de DMSO con  $LiClO_4$  como electrolito soporte resulta similar al observado en solución de DMF, tanto en ausencia como en presencia de agregados de ácido o base. Sin embargo, con PTEA como electrolito soporte el VC  $1^+Cl^-$  en DMSO presenta cuatro procesos catódicos en -0,65 (reversible), -1,30 (cuasirreversible), -1,42 (cuasirreversible) y -1,78 V (cuasirreversible) (Figura II.17, línea continua), pero en presencia de agregados de TFA o KOH los  $V_s C_s$  (Figura II.17, línea de puntos y discontinua, respectivamente) son similares a los medidos para  $1^+Cl^-$  en DMF con ácido o base agregado, respectivamente.



**Figura II.17.** VC, barrido inicial catódico, para una solución de  $1^+Cl^-$  (6,15 mM) en DMSO (—). Con agregado de 0,095 M de TFA (•••). Con agregado de KOH: 0,046 M (— — —). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M PTEA. La base se agregó ( $\mu$ L) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

### II.3.2.9. $1^+Cl^-$ en solución PC

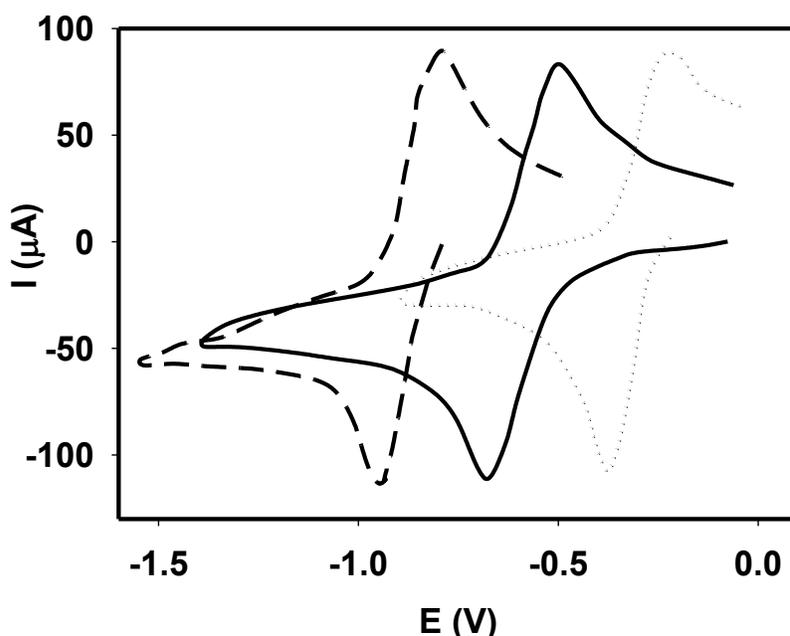
Los VsCs medidos (**Figura II.18**) son similares a los obtenidos para  $1^+Cl^-$  en solución de DMF con PTEA o  $LiClO_4$  como electrolito soporte.



**Figura II.18.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico de una solución de  $1^+Cl^-$  (5,02 mM) en PC (—). Con agregado de 0,021M de TFA (•••). Con agregado de KOH: 0,072 M (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M PTEA. La base se agregó ( $\mu$ L) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

### II.3.2.10. $1^+Cl^-$ en solución de MeOH

El comportamiento VC (Figura II.19) de  $1^+Cl^-$  en solución de MeOH es análogo al medido para  $1^+Cl^-$  en solución de FM con PTEA o  $LiClO_4$  como electrolitos soporte.

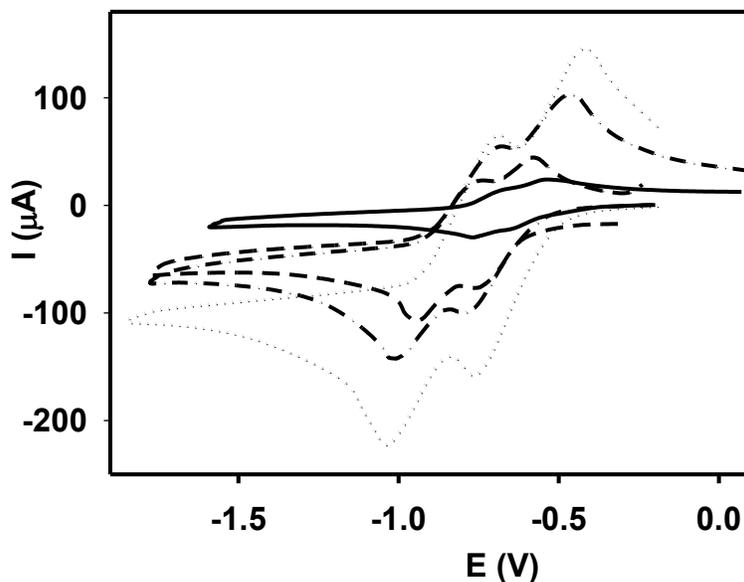


**Figura II.19.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico para  $1^+Cl^-$  (5,00 mM) en solución de MeOH (—). Con agregado de 0,095M de TFA (•••). Con agregado de KOH: 0,24 M (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M  $LiClO_4$ . La base se agregó ( $\mu$ L) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

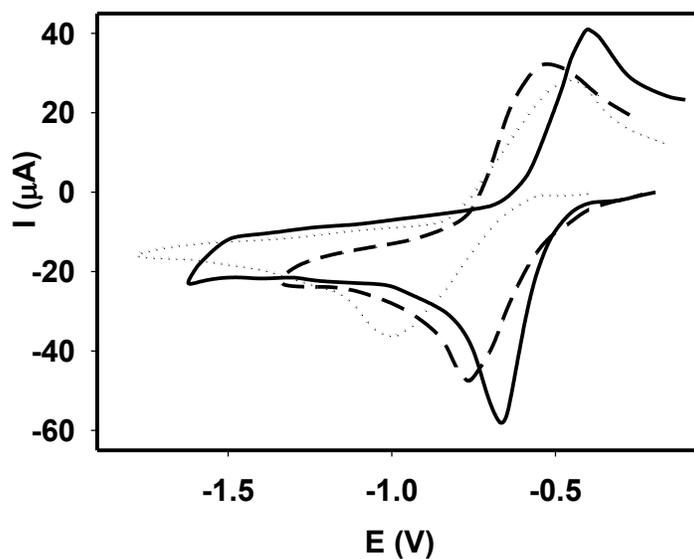
### II.3.2.11. $1^+Cl^-$ en solución EtOH

El comportamiento de electroreducción de  $1^+Cl^-$  en solución de EtOH también se estudió con otros electrolitos soporte (Figura II.20), además de PTEA y  $LiClO_4$ . En presencia de electrolitos soporte de cationes divalentes se observa un único pico de electroreducción (Figura II.21). Los valores para la  $f_{c_{pc1}}$  para varios electrolitos en EtOH se muestran en la Tabla II.4. Dependiendo del electrolito, se observaron uno o dos procesos de electroreducción separados. En los casos donde hay dos procesos,  $E_{pc1}$  no

cambia significativamente, mientras que  $E_{pc2}$  resulta principalmente sensible al anión del electrolito. Por otro lado, se observa un desplazamiento en el potencial del único pico con el cambio del catión divalente del electrolito soporte.



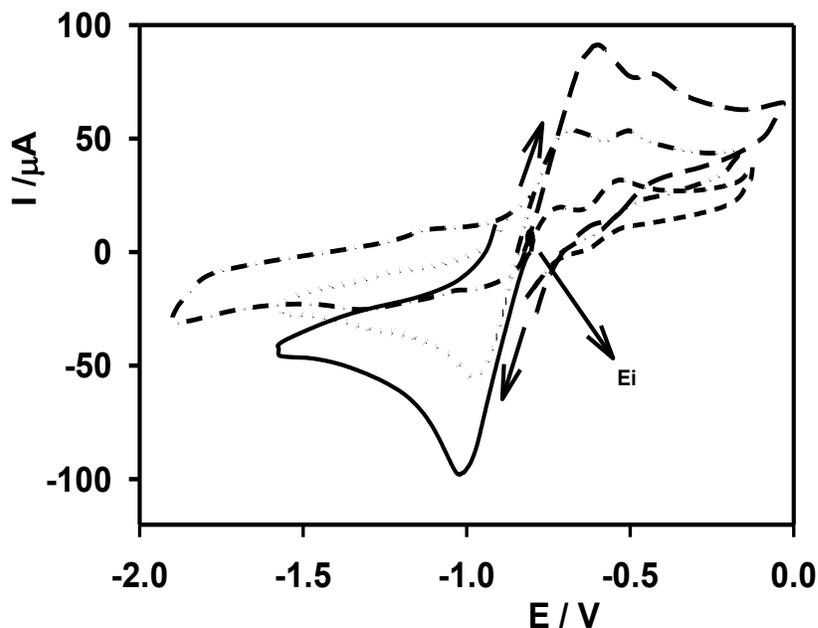
**Figura II.20.**  $V_sC_s$ , barrido inicial catódico, para  $1^+Cl^-$  (5,03 mM) en solución de EtOH con 0,1 M de:  $LiClO_4$  (—);  $LiCl$  (— — —);  $NaI$  (— • —) y CITEA (• • •). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.



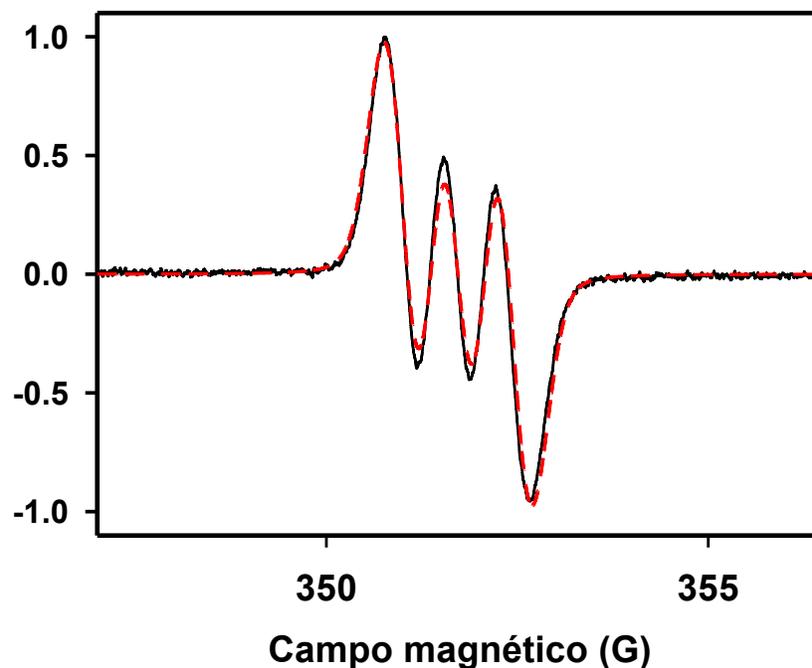
**Figura II.21.**  $V_sC_s$ , barrido inicial catódico de  $1^+Cl^-$  (5,03 mM) en solución de EtOH con 0,1 M de:  $Mg(ClO_4)_2$  (—);  $Ba(ClO_4)_2$  (— — —); y  $CaCl_2$  (• • •). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.

### II.3.2.12. $1^+Cl^-$ en solución EDA

Se observan cambios interesantes con el tiempo en el voltamperograma de  $1^+Cl^-$  en solución de EDA (0,1 M  $LiClO_4$ ) (Figura II.22). El único pico inicial de electroreducción a -1,02 V disminuye gradualmente con el tiempo, y al mismo tiempo se observa la aparición de un pico anódico creciente en los barridos anódicos desde el potencial de reposo de la solución. Estos cambios VC se completan en aproximadamente un día. Para mayores tiempos el VC no se modifica. En estas condiciones, cuando el primer barrido anódico se continúa a la zona catódica, se regenera el VC inicial de electroreducción. El espectro de EPR de  $1^+Cl^-$  en solución EDA, medido para 25 minutos después de la preparación de la solución, se muestra en la Figura II.23.



**Figura II.22.**  $V_sC_s$  de  $1^+Cl^-$  (5,1 mM) en solución de EDA: 1 min después de preparada la solución: barrido catódico (—) y anódico (— — —); 25min: barrido catódico (• • •) y anódico (— • • —); 1 día: barrido catódico (— • —) y anódico (- - -). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M  $LiClO_4$ .  $E_i$  = potencial inicial (potencial de reposo).



**Figura II.23.** Espectro de EPR experimental de  $1^+Cl^-$  (5,0 mM)/LiClO<sub>4</sub> (0,1 M) en solución de EDA, medido 25 min después de la preparación de la solución (—). Espectro simulado (- - -). Los parámetros de acoplamiento hiperfino ajustados son 0,70 mT (1N, heterociclo); 0,11 mT (2N, grupos dimetilamina); 0,18 mT (2H); 0,075 mT (12H, grupos metilo) y 0,04 mT (2H).

Los resultados electroquímicos cuantitativos obtenidos para todos los solventes estudiados, ya sea con PTEA o LiClO<sub>4</sub> como electrolito soporte se presentan en la **Tabla II.2**. Las intensidades de corriente máximas se expresan como función corriente de pico para el primer proceso de electroreducción de  $1^+Cl^-$  a ca. -0,70 V, y están ordenadas arbitrariamente para LiClO<sub>4</sub>. La función corriente se normalizó para la corrección de viscosidad relativa con respecto a la viscosidad de ACN ( $fc \times (\eta_{\text{solvente}}/\eta_{\text{ACN}})^{1/2}$ ).

**Tabla II.2.** Función corriente correspondiente a la primera etapa de electroreducción, número de procesos de electroreducción y diferencia de potencial entre los dos primeros picos catódicos para  $1^+Cl^-$  en solución de varios solventes para dos electrolitos soporte.  $[1^+Cl^-]_0$ : 5 mM.

Solvente ( $\eta$ )	$\epsilon$	DN	NA	PTEA (0,1 M)				LiClO <sub>4</sub> (0,1 M)			
				$f_{C_{pc1}}^a$	$n^b$	$\Delta E^c$ (mV)	$f_c \times \left(\frac{\eta_{solv}}{\eta_{ACN}}\right)^{1/2}$	$f_{C_{pc1}}^a$	$n^b$	$\Delta E^c$ (mV)	$f_c \times \left(\frac{\eta_{solv}}{\eta_{ACN}}\right)^{1/2}$
PrOH (2,00)	18,3	20	38	4,2	2	220*	9,7	4,4	2	120	10
HMPA (2,92)	30,0	39	11	4,8	2	1330	13	4,0	2	580	11
EtOH (1,08)	24,3	19	37	8,5	2	230	14	8,2	2	120	14
PC (2,51)	64,4	15	18	6,5	2	700	17	8,9	2	250	23
TMU (2,31)	23,6	31	9	9,0	2	780	22	11,0	2	800	27
Py (0,952)	13,4	33	14	19,0	3	830 1150	30	18,0	2	590	29
ACN (0,375)	37,4	14	19	17,0	2	790	19	43,0	2	250	43
MeOH (0,44)	32,6	19	41	50,0	1	-	54	44,0	1	-	47
DMA (0,92)	38,9	28	14	33,0	3	740 <sup>h</sup> 880	52	35,0	2	760	55
DMSO (1,99)	46,7	30	19	31,0	4	660 <sup>h</sup> , 770, 1120	71	30,0	2	710	69
DMF (0,796)	36,7	26	16	52,0	2	780	76	48,0	2	670	70
NM (0,61)	36,7	2,7	21	26,0	3	220 730	33	63,0	2	340	80
NMF (1,65)	182,4	27	32	65,0	1	-	136	65,0	1	-	136
FM (3,302)	109,5	24	40	63,0	1	-	187	52,0	1	-	154

$\eta$ : viscosidad (cP), la función corriente se normalizó para la corrección de viscosidad relativa con respecto a la viscosidad ACN (columna 8<sup>a</sup> and 12<sup>a</sup>).

<sup>a</sup>  $f_{C_{pc1}}$ : función corriente ( $A V^{-1/2} s^{1/2} M^{-1} 10^{-3}$ ) en el solvente.

<sup>b</sup> Número de procesos de electroreducción observados

<sup>c</sup>  $\Delta E = E_{pc1} - E_{pc2}$

\* PTBA 0,1 M

h: hombro

Los valores para la función corriente de pico en cada solvente con PTEA o LiClO<sub>4</sub> con adición de TFA o KOH ( $f_{c_{\text{ácido}}}$  o  $f_{c_{\text{base}}}$ , respectivamente) en relación con la función corriente medida sin ácido o base ( $f_{c_{\text{pc1}}}$ ) se muestran en la **Tabla II.3**.

**Tabla II.3.** Relación entre la función corriente medida, en el primer paso de electroreducción para  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de diferentes solventes, en presencia de ácido o base, para dos electrolitos soporte.  $[1^+\text{Cl}^-]$ : 5 mM. Las concentraciones de ácido o base agregada están entre paréntesis.

Solvente	PTEA (0,1 M)		LiClO <sub>4</sub> (0,1 M)	
	$f_{c_{\text{ácido}}}/f_{c_{\text{pc1}}}$ ([TFA]/mM)	$f_{c_{\text{base}}}/f_{c_{\text{pc1}}}$ ([KOH]/mM)	$f_{c_{\text{ácido}}}/f_{c_{\text{pc1}}}$ ([TFA]/mM)	$f_{c_{\text{base}}}/f_{c_{\text{pc1}}}$ ([KOH]/mM)
HMPA	2,0 (30)	1,6 (7)	2,8 (84)	3,4 (10)
EtOH	1,7 (200)	2,5 (19)	1,8 (28)	4,6 (74)
PC	4,0 (210)	5,2 (72)	7,7 (30)	1,3 (260)
TMU	2,2 (110)	2,6 (31)	2,1 (170)	1,8 (51)
Py	2,6 (110)	1,1 (36)	2,8 (77)	1,5 (37)
ACN	4,4 (340)	2,3 (93)	1,8 (110)	1,4 (160)
MeOH	1,3 (150)	1,4 (89)	1,2 (95)	1,2 (60)
DMA	2,1 (160)	0,6 (28)	1,6 (120)	1,2 (26)
DMSO	1,8 (160)	0,8 (27)	2,2 (170)	1,3 (28)
DMF	1,8 (320)	0,7 (38)	1,7 (76)	1,0 (42)
NM	2,9 (160)	-	1,1 (18)	0,9 (35)
NMF	0,9 (52)	0,7 (270)	0,9 (58)	0,8 (71)
FM	0,8 (44)	0,9 (133)	1,2 (63)	0,9 (170)

### II.3.2.13. $1^+\text{Cl}^-$ en soluciones alcohólicas en presencia de diferentes electrolitos soporte

Además de los resultados de VC descritos arriba para soluciones metanólicas y etanólicas con PTEA o LiClO<sub>4</sub> como electrolitos soporte, también se estudió el comportamiento de electroreducción de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de MeOH o EtOH con otros diferentes electrolitos. Los valores de  $f_{c_{\text{pc1}}}$  para varios electrolitos en EtOH se muestran en la **Tabla II.4**. Dependiendo del electrolito, se observan uno o dos procesos separados de

electrorreducción. En los casos en los que hay dos procesos,  $E_{pc1}$  no cambia significativamente, mientras que  $E_{pc2}$  es principalmente sensible al anión del electrolito.

La electroreducción de  $1^+Cl^-$  en solución PrOH muestra la misma tendencia que en EtOH cuando se usa LiCl, CITEA, LiClO<sub>4</sub> o PTEA ([Tabla II.4](#)). Por otro lado, un único proceso de electroreducción reversible de  $1^+Cl^-$  a -0,78 V se observa para estos electrolitos en soluciones metanólicas.

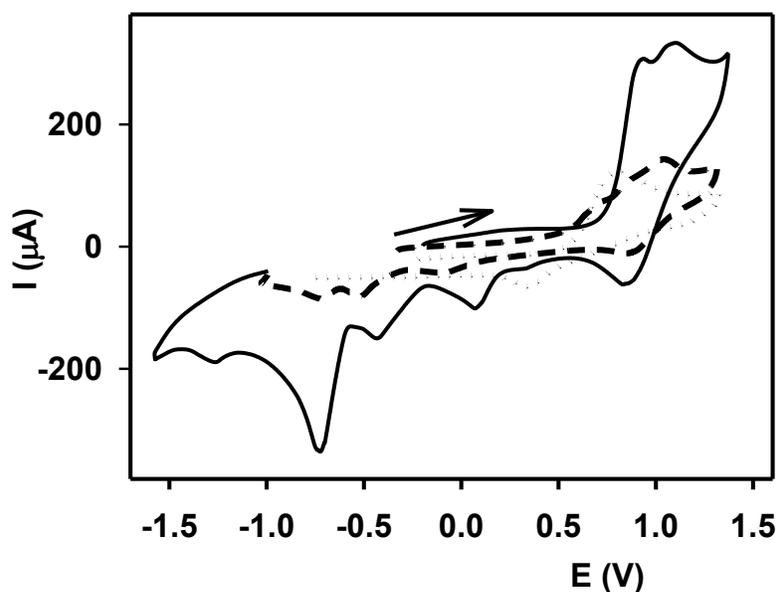
**Tabla II.4.** Función corriente y potencial de pico para el primer proceso de electroreducción de  $1^+Cl^-$  en solución de etanol, empleando diferentes electrolitos soporte. Se incluye también el número de procesos de electroreducción observados.  $[1^+Cl^-]_0$ : 5 mM. Solvente: etanol absoluto; [electrolito soporte] = 0,1 M; velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.

<b>Electrolito soporte</b>	<b><math>f_{C_{pc1}}</math></b> ( $A V^{-1/2} s^{1/2} M^{-1} 10^{-3}$ )	<b>Número de procesos de electroreducción observados (n),</b>	<b><math>E_{pc1}</math></b> (V)	<b><math>\Delta E = E_{pc1} - E_{pc2}</math></b> (mV)
PTEA	8	2	-0,76	230
CITEA	67	2	-0,76	260
LiClO <sub>4</sub>	9	2	-0,66	120
NaClO <sub>4</sub>	11	2	-0,66	140
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	12	2	-0,67	130
LiSCN	16	2	-0,68	130
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	17	1	-0,79	0
KSCN	22	2	-0,67	190
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22	1	-0,67	0
KI	25	2	-0,68	170
CaI <sub>2</sub>	25	2	-0,68	140
NaI	27	2	-0,76	190
LiI	28	2	-0,70	180
MgI <sub>2</sub>	35	2	-0,66	200
LiCN*	37	2	-0,74	350
LiBr	40	2	-0,74	210
LiCl	41	2	-0,75	220
LiNO <sub>3</sub>	42	2	-0,68	190
BrTEA	42	2	-0,67	220
MgCl <sub>2</sub>	58	1	-0,80	0
MgBr <sub>2</sub>	62	1	-0,72	0
CaBr <sub>2</sub>	66	1	-0,94	0
CaCl <sub>2</sub>	73	1	0,96	0

\*LiCN, solución saturada

### II.3.2. Comportamiento anódico

$1^+Cl^-$  también resulta anódicamente electroactivo. Se estudiaron los efectos del solvente y del electrolito soporte en la respuesta de VC de  $1^+Cl^-$ , pero no con tanto detalle como en el estudio sobre electrorreducción. Un ejemplo del comportamiento anódico para  $1^+Cl^-$  en solución de ACN con PTEA o CITEA como electrolito soporte se muestra en la **Figura II.24**.



**Figura II.24.**  $V_s C_s$ , barrido inicial anódico, de  $1^+Cl^-$  (7,3 mM) en solución de ACN: 0,1 M  $NaClO_4$  (—); 0,1 M PTEA (— — —). VC, barrido inicial anódico de  $1^+Cl^-$  (7,3 mM) en presencia de CITEA (3,7 mM) y PTEA (0,1 M) en solución de ACN (•••). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.

### I.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El análisis de los resultados VC y UV-Vis muestran que los iones del electrolito soporte, el solvente, y la adición de ácido o base al medio electrolítico tienen un pronunciado efecto sobre el comportamiento electroquímico de  $1^+Cl^-$  en solución.

### II.4.1. Comportamiento catódico

$1^+Cl^-$  en solución no acuosa en ausencia de ácido o base agregados (**Figura II.2, II.4-II.8, II.13-II.15, II.18, II.20**) experimenta dos etapas sucesivas de electroreducción monoeléctricas para producir un radical y un anión ( $1^\bullet$  y  $1^-$ , respectivamente;  $E_1$  y  $E_2$ ; **Esquema II.2**). El primer paso es reversible y el segundo paso es cuasireversible o irreversible a velocidades de barrido comunes. Para las diferentes velocidades de barrido de potencial investigadas (5 - 500 mV/s) se observa un potencial de pico ( $E_{pc1}$ ) sin cambios y una separación de potenciales de pico ( $E_{pc1}-E_{pa1}$ ) ca. 60 mV prácticamente constante que indican un proceso reversible de un electrón. La corriente de pico de la primera onda de reducción es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, resultado que indica un proceso controlado por difusión. Se observan efectos del electrolito soporte y del solvente sobre la función corriente para el primer pico catódico ( $fc_{pc1}$ ) (**Tablas II.1, II.2, II.4**) El comportamiento observado se racionaliza a través de una etapa de equilibrio de disociación de  $1^+Cl^-$  en los solventes no acuosos, es decir, una reacción de equilibrio homogénea que precede a la etapa  $E_1$  ( $Q_{eq}$ , **Esquema II.2**). Si la constante de velocidad para la disociación de  $1^+Cl^-$  es menor que la velocidad de barrido de potencial [27], la extensión de la disociación de  $1^+Cl^-$  proporciona una concentración efectiva de  $1^+$  que determina la intensidad de corriente para el primer pico de reducción del colorante y en consecuencia para el segundo proceso de electroreducción. Un mayor grado de asociación de entre los iones  $1^+$  y  $Cl^-$  disminuye la cantidad de  $1^+$  susceptible de ser reducida.

La reversibilidad de la primera etapa de transferencia de carga implica estabilidad química del radical  $1^\bullet$  (**Esquema II.3**). La estabilidad del radical se asocia con su estructura electrónica y con la reactividad del medio de reacción. La deslocalización del electrón no apareado en  $1^\bullet$  en los anillos aromáticos y la presencia del heteroátomo de nitrógeno electronegativo en posición bencílica proporcionan la estabilidad del radical. La ausencia de un fuerte donador de protones contribuye a la estabilidad radical en solución a diferencia de lo que se observa en medios acuosos (**Esquema II.1**) [7, 19].

La concentración inicial de  $1^+Cl^-$  tiene también un efecto sobre la  $fc_{pc1}$  (**Figura II.3**).  $fc_{pc1}$  disminuye con el aumento de la concentración inicial del colorante, y parece llegar a un valor constante para las concentraciones mayores de  $1^+Cl^-$ . Para bajas concentraciones de sustrato orgánico, el equilibrio de disociación de  $1^+Cl^-$  ( $Q_{eq}$ , **Esquema**

**II.2)** se desplaza hacia la derecha, lo que aumenta la concentración relativa de  $1^+Cl^-$  libre para ser electroreducido.

El análisis de los resultados VC (**Figuras II.2, II.4-II.5, II.7-II.8, II.11-II.22**) y UV-Vis (**Figura II.6**) muestran que los iones del electrolito soporte, el solvente, y la adición de ácido o base al medio electrolítico tiene un pronunciado efecto sobre el comportamiento electroquímico de  $1^+Cl^-$  en solución.

#### **II.4.1.1. Efecto electrolito soporte**

El efecto del electrolito de soporte sobre el comportamiento electroquímico de  $1^+Cl^-$  se estudió con más detalle en dos solventes: ACN (polar aprótico) y EtOH (polar prótico).

##### **II.4.1.1.1. $1^+Cl^-$ en solución ACN**

Los resultados presentados en la **Tabla II.1** muestran que existe una dependencia de la  $f_{pc1}$  con la naturaleza del catión y del anión del electrolito soporte. Los cationes metálicos monovalentes  $Na^+$  o  $Li^+$  producen un aumento sustancial en  $f_{pc1}$  con respecto a los cationes de amonio cuaternario  $TEA^+$  o  $TBA^+$  (por ejemplo:  $f_{pc1,NaClO4}/f_{pc1,PTEA} = 3,7$ ; **Tabla II.1**). Un incremento de  $f_{pc1}$  también se observa cuando se añade  $LiNO_3$  a una solución de  $1^+Cl^-$  en ACN con PTEA ( $f_{pc1,LiNO3-PTEA}/f_{pc1,PTEA} = 1,5$ ; **Tabla II.1**). El efecto del anión del electrolito soporte sobre  $f_{pc1}$  se observa, por ejemplo, al comparar los valores para  $f_{pc1}$  correspondiente a experimentos realizados con  $NaClO_4$  o  $NaI$  ( $f_{pc1,NaClO4}/f_{pc1,NaI} = 3,7$ ; **Tabla II.1**). La adición de cationes  $Ag^+$  en baja concentración ( $[AgNO_3]/[1^+Cl^-]_o$  ca. 0,5) a una solución de  $1^+Cl^-$  en ACN con PTEA como electrolito soporte causa un aumento en  $f_{pc1}$  y un desplazamiento pequeño de los potenciales de pico  $E_{pc1}$  y  $E_{pc2}$  (véanse **Figura II.2** y **Tabla II.1**). En estas condiciones, no se detectan los procesos electroquímicos relacionados con el depósito de plata o deposición a subpotencial (*under potential deposition*) (**Figura II.2**) y tampoco se observó un precipitado de  $AgCl$ . Estos depósitos y las señales VC se observaron en ausencia del colorante, y también en presencia de  $1^+Cl^-$  para concentraciones más elevadas de ion  $Ag^+$  (e.g.  $[AgNO_3]/[1^+Cl^-]_o$  ca. 2). La formación previa e irreversible de un complejo electroactivo entre  $1^+Cl^-$  y  $Ag^+$  podría explicar el aumento en la  $f_{pc1}$  en presencia del catión  $Ag^+$ . Es conocida la complejación de  $1^+Cl^-$  con cationes tales como  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  o

$\text{Ag}^+$  y ha sido demostrada la habilidad de  $1^+\text{Cl}^-$  para actuar como un ligando a pesar de su naturaleza catiónica [103],[104].

Los cambios en la función corriente se explican por el desplazamiento del equilibrio en fase homogénea  $Q_{\text{eq}}$  (**Esquema II.2**). Cuando se emplea como electrolito de soporte PTEA o  $\text{NaClO}_4$ , la sustitución de cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) en  $1^+\text{Cl}^-$  por perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) (probablemente por la precipitación  $\text{NaCl}$  en el solvente no acuoso) produce una especie menos asociada  $1^+\text{ClO}_4^-$  y aumenta la concentración efectiva de  $1^+$  a reducirse. Sin embargo, cuando el anión del electrolito soporte es el ion yoduro ( $\text{NaI}$  o ITEA),  $f_{\text{pc}1}$  tiene un valor similar al medido con PTEA (**Tabla II.11**) y el efecto de los aniones pareciera no existir. Este efecto del anión aparentemente insignificante sobre  $f_{\text{pc}1}$  se explica como resultado de la formación de  $1^+\text{I}^-$  una especie más asociada que conduce a una disminución de la concentración eficaz de  $1^+$  y compensa el cambio producido por el catión  $\text{Na}^+$ . A diferencia del ion yoduro, se considera que el ion perclorato no tiene capacidad de formación de complejos debido a su simetría tridimensional. Además, los iones tetraalquilamonio (e.g.  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ) en solución no causan interacciones químicas a través de enlaces de coordinación o hidrógeno ya que los números de coordinación de los elementos centrales de las especies (iones) están totalmente completos.

Los espectros UV-Vis de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de ACN sin y con agregado PTEA o  $\text{NaClO}_4$  se muestran en la **Figura II.6**. La forma del espectro no cambia con la adición de las sales inorgánicas, pero los valores de absorbancia se incrementan marcadamente en presencia de  $\text{NaClO}_4$ . Los resultados UV-Vis están de acuerdo con los resultados VC, siempre que la absorbancia sea causada principalmente o totalmente por  $1^+$  y no por  $1^+\text{Cl}^-$ .

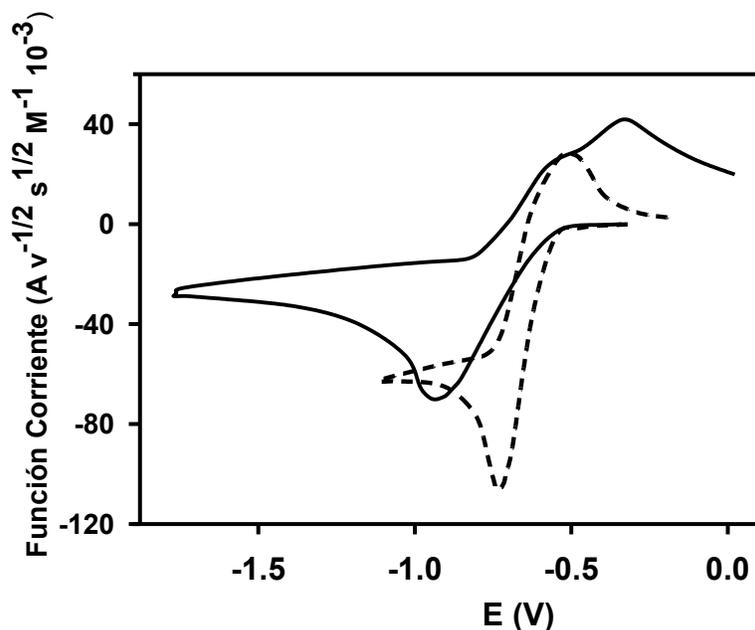
No hay un efecto significativo de los cationes y aniones del electrolito soporte sobre el potencial de pico del primer proceso de electroreducción ( $E_{\text{pc}1}$  ca.  $-0,7$  V, reversible en todos los casos). Sin embargo, el efecto del catión para el segundo proceso es importante, por ejemplo:  $E_{\text{pc}2} = -1,30$  V (irreversible) para  $\text{NaClO}_4$  (**Figura II.2**, línea continua) y  $-1,60$  V (reversible) para PTEA (**Figura II.2**, línea de puntos), en el solvente ACN. El anión del electrolito soporte tiene un efecto casi insignificante sobre  $E_{\text{pc}2}$  como puede observarse en la **Tabla II.1** comparando los valores de  $\Delta E$  para  $\text{NaI}$  y  $\text{NaClO}_4$  ( $\Delta E$ : 550 y 580 mV, respectivamente), y para el PTEA y ITEA ( $\Delta E$ : 820 y 840 mV, respectivamente).

$E_{pc1}$  permanece prácticamente sin cambios con el electrolito de soporte. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta las especies ( $1^+$  y  $1^*$ ) que participan en la primera reacción de transferencia de electrones. La ausencia de cargas negativas en estas especies hace que sus interacciones con cationes de metales de ácidos sean menos probables. El cambio de  $E_{pc2}$  es mayor cuanto más fuerte como ácido de Lewis es el catión del electrolito soporte. El efecto observado implica una estabilización de la base electrogenerada  $1^-$  a través de la formación de complejos con los cationes metálicos ácidos. La presencia del átomo de N electronegativo en el heterociclo en  $1^-$  confina principalmente la carga negativa sobre el heteroátomo y la densidad de carga es mayor que la densidad de carga negativa cuando está distribuida en los anillos aromáticos, por lo tanto, la interacción con cationes debería ser más efectiva. Por otra parte, la localización de la carga en el átomo de N permite aromaticidad simultánea de ambos fenilos (**Esquema II.3**). La eficiencia del proceso de estabilización de la base electrogenerada y el desplazamiento del potencial anódico aumenta en el orden  $(Et)_4N^+ < K^+ < Na^+ < Li^+ < Mg^{2+}$ . Este proceso de asociación y estabilización también afecta la reversibilidad de la segunda transferencia de electrones. Para los cationes ácidos de Lewis más débiles y con poca habilidad para formar complejos ( $R_4N^+$ ) este proceso es reversible (**Figura II.2**, línea de puntos), mientras que para los cationes ácidos de Lewis fuertes los complejos presumiblemente formados deben estar unidos tan fuertemente que la segunda reacción electroquímica se convierte en irreversible (**Figura II.2**, la línea continua).

#### II.4.1.1.2. $1^+Cl^-$ en solución etanólica

La electroreducción de  $1^+Cl^-$  en solución de etanol se estudia en relación con el efecto del electrolito soporte. La **Tabla II.4** muestra los valores  $f_{c_{pc1}}$ ,  $E_{pc1}$  y la separación de los potenciales de pico ( $\Delta E = E_{pc1} - E_{pc2}$ ) para la electroreducción de  $1^+Cl^-$  en etanol en presencia de una variedad de electrolitos soporte. Hay un efecto de electrolito de soporte sobre  $E_{pc1}$  y  $E_{pc2}$ , pero el desplazamiento de  $E_{pc2}$  es mayor que el correspondiente a  $E_{pc1}$  (ca. 100 mV para todos los electrolitos estudiados). Los cationes de los electrolitos no tienen un efecto importante sobre los potenciales de pico como por ejemplo se observa en la serie del yoduro y del perclorato (**Tabla II.4**, serie del yoduro, LiI:  $\Delta E = 180$  mV; NaI:  $\Delta E = 190$  mV; KI:  $\Delta E = 170$  mV;  $CaI_2$ :  $\Delta E = 140$  mV; serie del perclorato PTEA ( $\Delta E = 230$  mV) >  $NaClO_4$  ( $\Delta E = 140$  mV) >  $LiClO_4$  ( $\Delta E = 120$  mV)  $\approx$   $Ca(ClO_4)_2$  ( $\Delta E = 130$  mV). La fuerte

solvatación de la especie  $1^-$  en EtOH (solvente con alto número aceptor Gutmann, NA 37, y con capacidad para formar enlaces por puente de H disminuye la interacción de  $1^-$  con el catión del electrolito, por lo tanto, el cambio de  $E_{pc2}$  resulta en general menor que en ACN. El efecto del anión sobre  $\Delta E$  se puede observar en la serie de litio:  $\text{LiClO}_4$  ( $\Delta E= 120$  mV) <  $\text{LiSCN}$  ( $\Delta E= 130$  mV) <  $\text{LiI}$  ( $\Delta E= 180$  mV) <  $\text{LiNO}_3$  ( $\Delta E= 190$  mV) <  $\text{LiBr}$  ( $\Delta E= 210$  mV) <  $\text{LiCl}$  ( $\Delta E= 220$  mV). Los aniones pequeños forman enlaces más fuertes con  $\text{Li}^+$  y con  $1^+$ . Este comportamiento tiene un efecto sobre la proporción de  $\text{Li}^+$  libre que se compleja con especie  $1^-$ . El efecto del electrolito soporte sobre el comportamiento electroquímico de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución EtOH es diferente al medido en el solvente ACN. El primer pico de electroreducción del colorante en solución de ACN no se desplaza al cambiar el electrolito soporte, mientras que el caso contrario se observa en el solvente EtOH.  $E_{pc2}$  es afectado por el anión electrolito soporte en EtOH pero no cambia en ACN. El efecto del electrolito soporte sobre  $E_{pc1}$  en EtOH se debe a la diferente solvatación de los aniones combinados con la carga positiva que participan en la etapa  $E_1$  (**Esquema II.2**). Los valores para la  $f_{c_{pc1}}$  van desde 8 con PTEA hasta 67 con CITEA (**Tabla II.4**). Estos diferentes valores se atribuyen a las mismas causas que en solución de ACN. Sin embargo, el  $1^+\text{Cl}^-$  en EtOH muestra un comportamiento electroquímico claramente diferente para algunos electrolitos. Las  $f_{c_{pc1}}$ s medidas con  $\text{LiClO}_4$  o  $\text{NaClO}_4$  en soluciones de etanol son relativamente más pequeñas (vs. PTEA) que en ACN ( $f_{c_{pc1},\text{LiClO}_4,\text{EtOH}}/f_{c_{pc1},\text{PTEA},\text{EtOH}} < f_{c_{pc1},\text{LiClO}_4,\text{ACN}}/f_{c_{pc1},\text{PTEA},\text{ACN}}$ ). Al parecer hay un mayor efecto de los aniones en EtOH que en ACN. Debido a la fuerte solvatación de los aniones, especialmente para los más pequeños como  $\text{Cl}^-$  en EtOH (muy pobre solvatación en ACN), la reacción  $Q_{eq}$  (**Esquema II.2**) se desplaza hacia el lado derecho con respecto a un anión grande ( $\text{ClO}_4^-$ ), que es menos solvatado. Por otro lado, en presencia de haluros de cationes divalentes se observa un único pico de electroreducción (**Figura II.21**), excepto para  $\text{MI}_2$ , a un potencial que resulta marcadamente modificado por la velocidad de barrido de potencial ( $v$ ) (**Figura II.25**). En estas condiciones, la intensidad de corriente resulta linealmente proporcional a  $v$ . Este comportamiento es característico de un proceso de adsorción. La fuerte estabilización de  $1^-$  (**Esquema II.2**) con cationes divalentes produce complejos estables que pueden interactuar con la superficie del electrodo cargada negativamente.

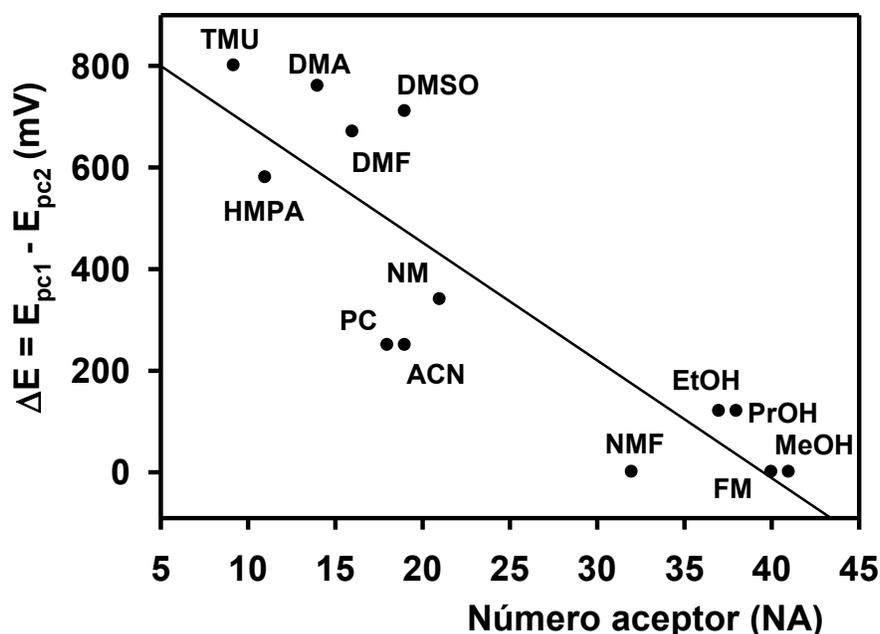


**Figura II.25.**  $V_s C_s$ , barrido inicial catódico para  $1^+Cl^-$  (5,0 mM) en solución de EtOH. Velocidad de barrido: 0,2 V/s (—) y 0,005 V/s (---). Electrolito soporte:  $CaBr_2$  0,1 M.

#### II.4.1.2. Efecto del solvente

Para analizar e interpretar el efecto del solvente sobre el comportamiento VC en reducción de  $1^+Cl^-$  en solución se consideran los experimentos realizados con el mismo electrolito soporte. Los resultados VC en la **Tabla II.2** muestran un efecto del solvente sobre el número de picos y/o en  $f_{pc1}$ . Con PTEA como electrolito soporte (**Tabla II.2**, n, sexta columna), se detecta por VC un único proceso de electroreducción para los solventes MeOH, NMF y FM; se detectan dos procesos para HMPA, PC, TMU, ACN, EtOH, PrOH y DMF, y más de dos para Py, DMSO, DMA y NM. Generalmente, tendencias similares se observan con  $LiClO_4$  (**Tabla II.2**, n, 10ª columna). El efecto del solvente sobre la reducción electroquímica de  $1^+Cl^-$  se explica considerando la fuerza del solvente como ácido o base de Lewis. Parámetros empíricos tales como el número aceptor Gutmann (NA) se utilizan como una medida cuantitativa de la acidez de Lewis de los solventes [105]. El efecto de NA sobre la separación de los potenciales de pico ( $\Delta E = E_{pc1} - E_{pc2}$ ) para diversos solventes con PTEA se muestra en la **Figura II.26**. Los solventes con valores pequeños NA (TMU, HMPA, DMA, DMF) tienen poca influencia en la estabilización del anión  $1^-$ . Por lo tanto, el valor para  $E_{pc2}$  medido experimentalmente se encuentra en la zona de los valores de potenciales más catódicos. Por el contrario, como

consecuencia de la estabilización de  $1^-$  por solventes con NA altos (MeOH, NMF y FM), se observa un único pico de electroreducción. El efecto del cation  $Li^+$  se debe considerar con  $LiClO_4$  como electrolito soporte (**Tabla II.2**), y por lo tanto, en general los  $\Delta E$  son más bajos que con PTEA. Además, un menor número de picos que con PTEA se detectan en experimentos VC con algunos solventes (Py, DMA, DMSO, NM) con altos valores de ND y NA, debido a la fuerte interacción de la especie  $1^-$  con el  $Li^+$  del electrolito soporte, como consecuencia del desplazamiento de  $E_{pc2}$  hacia valores de potencial mayores observado para este catión. El solvente TMU con un bajo NA, pero un alto número donador (ND: medida cuantitativa de la basicidad de Lewis), tiene la capacidad de solvatar al  $Li^+$  y por lo tanto, la interacción del  $Li^+$  solvatado con el anión  $1^-$  es menor, esta capacidad TMU de solvatar al  $Li^+$  explica los valores de  $\Delta E$  similares obtenidos para ambos electrolitos soporte PTEA y  $LiClO_4$ .



**Figura II.26.** Dependencia de la diferencia entre los potenciales de pico catódicos ( $\Delta E$ ) para  $1^+Cl^-$  en solución de diferentes solventes no acuosos, ausencia de ácido o base agregados con el número de aceptor del solvente (NA). Electrolito soporte: 0,10 M PTEA. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.

Como se discutió arriba, los efectos del solvente y del electrolito de soporte (ver sección II.4.1.2. *Efecto del solvente* y II.4.1.1. *Efecto electrolito soporte*) sobre  $E_{pc1}$  ( $E_1$ , **Esquema II.2**) no son importantes. Este comportamiento se puede explicar suponiendo

una dispersión de la carga positiva en la molécula de colorante por resonancia. Por lo tanto, la interacción de los aniones y/o solventes con la especie  $1^+$  será débil. Los resultados espectroscópicos y electroquímicos apoyan esta hipótesis (*ver abajo en esta sección*). Aunque  $E_{pc1}$  (etapa E<sub>1</sub>, **Esquema II.2**) es afectado significativamente por los electrolitos soporte y solventes investigados, la  $fc_{pc1}$  y también  $fc_{pc2}$  (etapa E<sub>2</sub>, **Esquema II.2**) están considerablemente influenciadas (**Tabla II.1, II.2 y II.4**). La asociación iónica considerada arriba (*ver sección II.4.1. Comportamiento catódico*) existente en la molécula del colorante ( $1^+Cl^-$ ) en solución de solventes no acuosos, es decir, la reacción de equilibrio homogénea que precede a la etapa E<sub>1</sub> ( $Q_{eq}$ , **Esquema II.2**) da cuenta del comportamiento observado. La concentración efectiva de  $1^+$  provista por la disociación de  $1^+Cl^-$  determina los valores para  $fc_{pc1}$  y  $fc_{pc2}$ .

Los espectros UV-Vis de  $1^+Cl^-$  en solución ACN sin y con agregado de PTEA o  $NaClO_4$  se muestran en la **Figura II.6**. La posición de los máximos de las bandas de absorción ( $\lambda_{max} = 290$  y  $650$  nm) no se modifican por la presencia de los electrolitos soporte. La forma del espectro no cambia con la adición de las sales inorgánicas, pero los valores de absorbancia se incrementan marcadamente en la presencia de  $NaClO_4$ . Los resultados UV-Vis están de acuerdo con los resultados VC, siempre que la absorbancia sea causada principalmente o totalmente por  $1^+$  y no por  $1^+Cl^-$ .

La hipótesis de la asociación de  $1^+Cl^-$  en solventes no acuosos se apoya en los resultados obtenidos por VC en los barridos de potencial anódicos (**Figura II.24**). La electrooxidación de  $1^+Cl^-$  se debe principalmente a la oxidación del ion  $Cl^-$ . La oxidación del  $Cl^-$  en ausencia de  $1^+Cl^-$  es menos anódica que en presencia del colorante. El ion  $Cl^-$  libre, no asociado, es más fácil de ser electrooxidado que el anión  $Cl^-$  asociado con  $1^+$ . La asociación ( $1^+anión^-$ ) ha sido informada para el sistema  $1^+$ tetrafenilborato ( $1^+TFB^-$ ) en solución acuosa [25], por lo tanto, y con más razón, la asociación iónica ( $1^+anión^-$ ) operará entre aniones y cationes en solventes no acuosos con menor capacidad de solvatación.

En solución acuosa, las dos bandas de absorción en la región visible se asignan principalmente al monómero (644 nm) y al dímero (hombro a 605 nm) en equilibrio. La forma del espectro medido en este trabajo es el mismo que en solución acuosa, una explicación alternativa que parece posible, en principio, pero que se considera menos probable. Varios trabajos [101], [106]–[109] analizan la estructura de  $1^+Cl^-$  en solución

acuosa, en donde  $1^+Cl^-$  estaría totalmente disociado en  $1^+$  y  $Cl^-$  (**Esquema II.2**,  $Q_{eq}$  completamente desplazado hacia el lado derecho). La hipótesis general que se desprende de esos trabajos es la existencia de varios estados de agregación cuya presencia se infiere predominantemente a partir de datos espectroscópicos. El comportamiento UV-Vis (aumento de la absorbancia y la forma no alterada del espectro) medido en este trabajo de Tesis en la presencia de los electrolitos podría ser racionalizado al considerar que la posible formación de agregados no es alterada por la presencia de los electrolitos. Sin embargo, que los electrolitos no modifiquen la formación de agregados en solución sería un comportamiento extraño. Por lo tanto, se considera que un cambio en la posición del equilibrio de formación de los agregados no es una explicación razonable para los resultados UV-Vis.

También resulta evidente el efecto del solvente sobre  $f_{C_{pc1}}$  ( $E_1$ , **Esquema II.2**) (**Tabla II.2**). Sin embargo, la relación de  $f_{C_{pc1}}$  medida con algunos parámetros característicos de los solventes es complicada. Se observa una dependencia aproximadamente lineal de las  $f_{C_{pc1}}$  para los sistemas  $1^+Cl^-/LiClO_4/solvente$  y  $1^+Cl^-/PTEA/solvente$  con la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) del solvente: la  $f_{C_{pc1}}$  aumenta a medida que lo hacen los valores para la  $\epsilon$  del solvente, porque el equilibrio homogéneo  $Q_{eq}$  (**Esquema II.2**) se desplaza hacia el lado derecho.

Ciertamente, los efectos del electrolito soporte y del solvente contribuyen de manera simultánea en el comportamiento electroquímico de  $1^+Cl^-$  en solución de solventes no acuosos, y como resultado es difícil una cuantificación de estos efectos sobre la base de parámetros característicos del solvente. Estos efectos son causados por:

- a) La presencia del electrolito soporte, cuyo efecto no puede ser aislado del efecto del solvente.
- b) La presencia de dos etapas de electrorreducción simultáneas para algunos solventes.
- c) La existencia de procesos de adsorción que se detectan en algunos de los solventes (por ejemplo, NM).
- d) Las posibles reacciones homogéneas de solventes básicos (EDA, HMPA, Py) con  $1^+Cl^-$ .

Otra dificultad radica en el hecho de que las medidas electroquímicas son posibles en solventes de polaridad media a alta. Un estudio más completo debería incluir solventes de baja polaridad. Sin embargo, es importante resaltar que se logra electrogenerar el radical  $1^{\bullet}$ , estable en algunos sistemas solvente/electrolito soporte (por ejemplo:  $\text{NaClO}_4$  o PTEA/ACN,  $\text{LiClO}_4/\text{DMF}$ ), y que podría ser utilizado como reactivo en otra reacción. Por supuesto, ciertos solventes tales como FM, NMF y MeOH, no podrían ser empleados con esta finalidad.

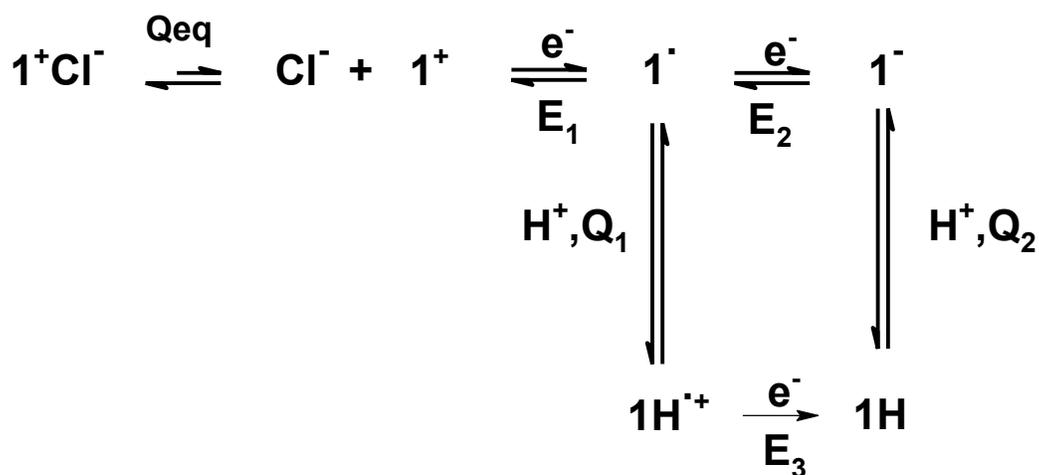
#### II.4.1.3. Electrorreducción VC de $1^+\text{Cl}^-$ en solventes no acuosos en presencia de ácido o base agregados

La adición de un ácido o una base anhidros modifica drásticamente el comportamiento voltamperométrico de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de solventes orgánicos (**Figuras II.4, II.5, II.7, II.8, II.11-II.19** y **Tabla II.3**).

##### II.4.1.3.1. En presencia de ácido

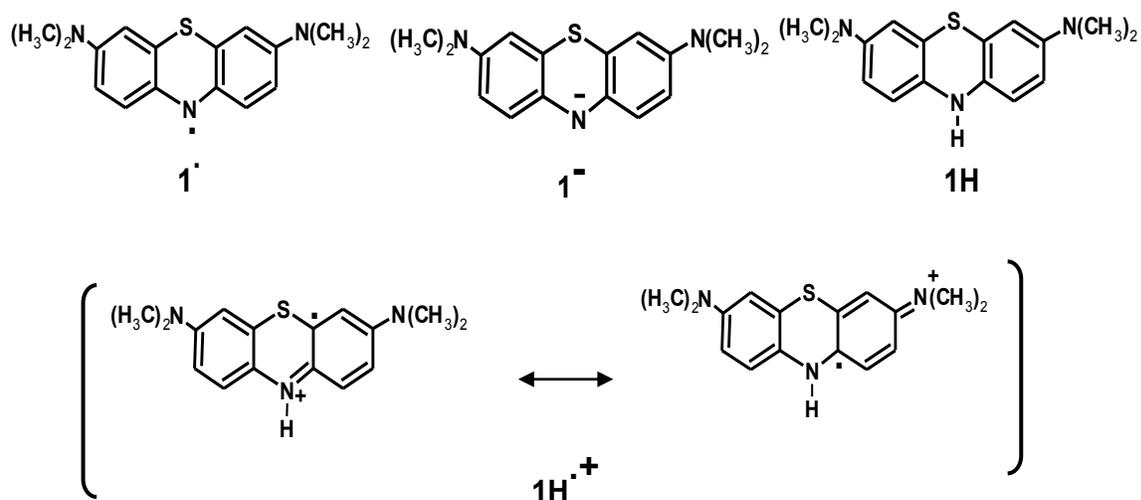
$V_s C_s$  típicos de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de ACN, FM, HMPA, NM, TMU, Py, DMSO y PC, se muestran en las **Figuras II.4, II.11-II.19**. Estos  $V_s C_s$  se midieron en presencia de un exceso de TFA ( $R_{\text{ácido}}$  ca. 25-100) para asegurar pseudo primer orden para las reacciones de protonación (**Esquema II.2**). En esta condición los  $V_s C_s$  no se modifican por posteriores agregados de ácido.

Cuando se adiciona ácido a una solución de  $1^+\text{Cl}^-$  en un sistema solvente/electrolito soporte particular, se observa un nuevo pico de electroreducción, desplazado a un potencial menos catódico (excepto en solución HMPA) que  $E_{\text{pc1}}$  medido en ausencia de ácido. Este pico debería corresponder a un proceso de electroreducción global de dos electrones (**Esquema II.2**) (más sobre este tema se discutirá más abajo en esta sección). Por lo tanto, el comportamiento voltamperométrico del sistema  $1^+\text{Cl}^-/\text{TFA}$  se describe por las etapas de reacción presentadas en el **Esquema II.2**. No se considera la protonación previa de  $1^+$  en solución de solvente no acuoso, porque TFA en un solvente no acuoso no es un ácido tan fuerte como en agua (por ejemplo,  $\text{pK}_{\text{a,ACN,25}^\circ\text{C}} = 12,65$  [110];  $\text{pK}_{\text{a,agua,25}^\circ\text{C}} = 0,50$  [111]). La protonación de  $1^+$  con HCl en solución acuosa está informada en la literatura [112].



**Esquema II.2.** Esquema electroquímico general propuesto para la electroreducción de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de solvente no acuoso, en ausencia y en presencia de un donador de protones.

Las estructuras formales para las especies  $1^\bullet$ ,  $1^-$ ,  $1\text{H}^{\bullet+}$  y  $1\text{H}$ , que participan en el **Esquema II.2** son las siguientes (**Esquema II.3**, todas las estructuras que se muestran son híbridos de resonancia, como  $1\text{H}^{\bullet+}$ . Se muestran las estructuras de resonancia más estables):



**Esquema II.3.** Estructuras formales para la especie,  $1^\bullet$ ,  $1^-$ ,  $1\text{H}^{\bullet+}$  y  $1\text{H}$  del **esquema II.2**.

La mayor estabilidad de la especie aniónica  $1^-$  con respecto al catión radical  $1H^{*+}$ , y las cargas involucradas en la etapa  $Q_2$  justificarían los pasos  $E_{1,rev} - E_{2,rev} - Q_2$  como el más probable para la electroreducción de  $1^+Cl^-$  en solución no acuosa en presencia de ácido.

La magnitud del desplazamiento anódico del potencial del nuevo pico de electroreducción observada en la presencia de TFA podría ser racionalizada considerando los siguientes factores:

- a) El cambio típico debido a un mecanismo  $E_{rev} - Q$  (**Esquema II.2**: mecanismo  $E_{1,rev} - E_{2,rev} - Q_2$ ). En la ref. [54] (Figuras 12.3.10 y 12.3.11) se muestra que el aumento del desplazamiento anódico con el aumento de la constante de velocidad homogénea (a una velocidad de barrido de potencial dada,  $v$ ). La magnitud de la constante de acidez ( $K_a$ ) de TFA en solventes no acuosos determinará el grado de reversibilidad de la reacción química  $Q_2$ . Para solventes con alta constante dieléctrica (por ejemplo, FM,  $\epsilon=109$ ),  $Q_2$  será reversible (**Figura II.11**), porque  $K_a$  tiene un valor alto, mientras que en solventes de baja constante dieléctrica (por ejemplo ACN,  $\epsilon=37$ ),  $K_a$  tiene un valor más bajo, y en consecuencia se observa un VC menos reversible (**Figura II.4**).
- b) Hay un efecto del solvente sobre el potencial de los picos de electroreducción (principalmente sobre  $E_{pc2}$ ), tal como se explicó (*ver sección II.4.1.2. Efecto del solvente*) para los experimentos llevados a cabo en ausencia de agregado de ácido. Este efecto también aparece sobre el potencial del pico de electroreducción en presencia de ácido. Los datos de la **Tabla II.5**, muestran el efecto del solvente sobre  $E_{pc1,ácido}$  para solventes seleccionados, con PTEA o  $LiClO_4$  como electrolitos soporte, que son referidos a  $E_{pc1}$  medido en el mismo sistema solvente/electrolito soporte en ausencia de ácido agregado ( $\Delta E_{ácido} = E_{pc1,ácido} - E_{pc1}$ ). Se observa una relación directa entre  $\Delta E_{ácido}$  y el número donador de Gutmann (ND) [105],  $\Delta E_{ácido}$  es menor para ND mayores. Debido a que el efecto del solvente sobre las etapas electroquímicas  $E_1/E_2$ , ya se consideró en ausencia de ácido agregado, el efecto del solvente ahora debe ser exclusivamente sobre  $Q_2$  (**Esquema II.2**). La fuerte solvatación de los protones por aquellos solventes con alto ND produce una disminución de la constante de velocidad (y sobre el equilibrio) de la protonación, y por lo tanto se observa un pequeño cambio de los potenciales de pico de electroreducción en presencia de ácido (**Tabla II.5**). En este caso la reacción global tiende a ser reversible (**Figura II.11**), mientras que para

los solventes con bajo ND, la reacción electroquímica global es más irreversible (**Figura II.14**).

- c) El electrolito soporte también tiene un efecto sobre los potenciales anódicos, pero el efecto es menos predecible debido a la participación de cargas negativas y positivas.

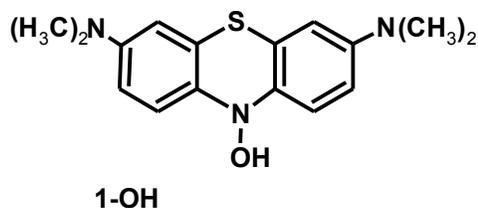
La intensidad de corriente de pico también es afectada por la presencia de TFA. En solventes para los cuales se observan dos procesos de electroreducción  $E_1/E_2$  separados (EtOH, DMF, PC, ACN, TMU y otros), la intensidad de corriente medida en presencia de ácido (dos electrones) debería ser el doble que la medida en ausencia de agregado (un electrón). La **Tabla II.3** muestra que el valor para la relación de  $fc_{\text{ácido}}/fc_{\text{pc1}}$  varía aproximadamente entre 0,8 y 4,4 con PTEA como electrolito soporte. Aquí, deben hacerse las mismas consideraciones (a, b y c) descritas con respecto al equilibrio de asociación expuestas más arriba en esta misma sección). Para algunos solventes (por ejemplo, NMF, FM) en los cuales en ausencia de ácido ambos procesos de electroreducción ocurren al mismo potencial, la corriente medida sin o con agregado de ácido debería ser similar. Este comportamiento se verifica por los resultados que se muestran en la **Tabla II.3**. En los solventes con alta constante dieléctrica, la asociación iónica es limitada, y se miden intensidades de corriente altas. Para otros solventes (por ejemplo: ACN, NM) en los cuales la asociación ( $Q_{\text{eq}}$ , **Esquema II.2**) es más importante, el ácido agregado también causa un desplazamiento de este equilibrio hacia el lado derecho, y la relación medida  $fc_{\text{ácido}}/fc_{\text{pc1}}$  es mayor.

**Tabla II.5.** Desplazamiento anódico del potencial de pico de reducción de  $1^+Cl^-$  en presencia de TFA respecto al medido en ausencia de ácido ( $\Delta E_{\text{ácido}} = E_{\text{pc}1, \text{ácido}} - E_{\text{pc}1}$ ), para solventes seleccionados, empleando como electrolito soporte PTEA o  $LiClO_4$ .  $[1^+Cl^-]$ : 5 mM. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.

Solvente	Desplazamiento del potencial de pico en presencia de TFA		
	ND	$\Delta E_{\text{ácido}}$ (mV)	
		PTEA (0,1 M)	$LiClO_4$ (0,1 M)
NM	2,7	850	935
ACN	14	760	810
FM	24	465	390
HMPA	39	0	150

#### II.4.1.3.2. En presencia de una base

La reacción principal de  $1^+Cl^-$  en presencia de KOH es la formación del aducto 1-OH (**Esquema II.4**) con un típico color púrpura. La formación de esta especie, soluble en los solventes orgánicos más comunes, ha sido informada en NaOH acuoso [108].

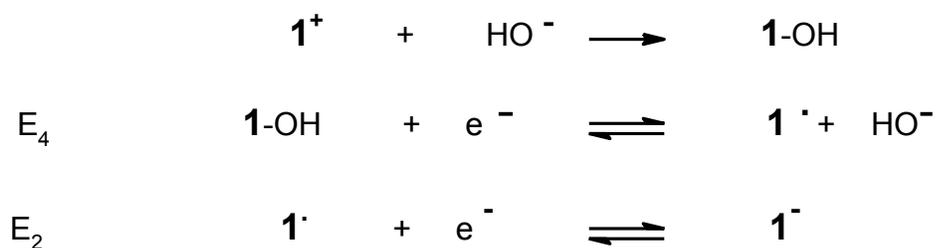


**Esquema II.4.** Estructura para el aducto formado por reacción de  $1^+Cl^-$  con KOH.

La neutralización de la carga positiva del catión  $1^+$  dificulta el proceso de electroreducción del colorante, y por lo tanto el pico de reducción voltamperométrico se observa a potenciales más catódicos que en ausencia de base, para todos los sistemas estudiados (**Figuras II.4, II.5, II.7, II.8, II.11-II.19**). La electroreducción VC es cuasirreversible (por ejemplo, FM, **Figura II.12**) o irreversible (por ejemplo, NM, **Figura II.14**). La formación del radical estable  $1^\bullet$  por reducción química de  $1^+Cl^-$  en fase homogénea por KOH se observa como una reacción secundaria en algunos solventes (DMF, PrOH, TMU, Py, DMSO y DMA) (por ejemplo, **Figura II.8a** para DMF). La

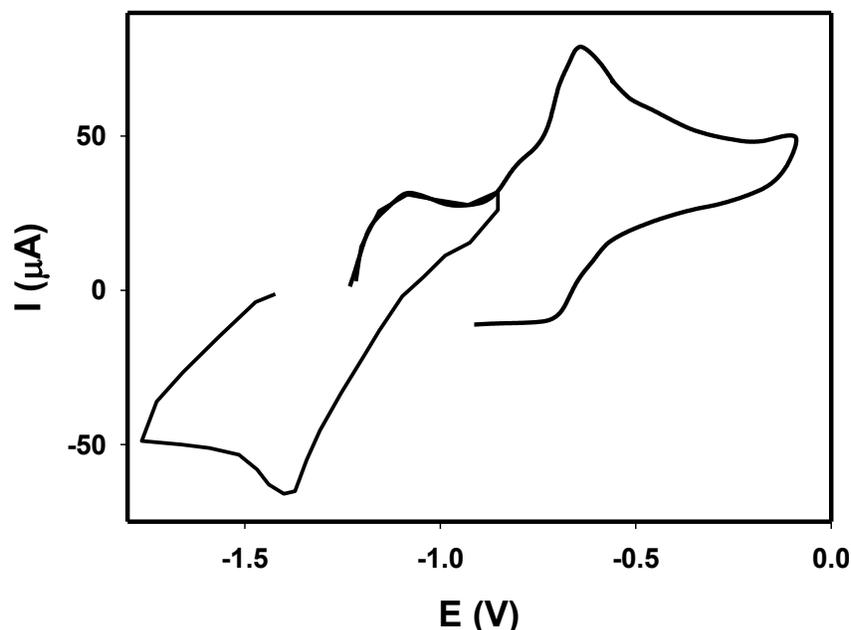
formación del radical  $1^\bullet$  se evidenció por un barrido anódico llevado a cabo desde el potencial de reposo de la solución (**Figura II.8b**). La presencia de un radical en la solución se confirmó por mediciones EPR en condiciones similares (por ejemplo, **Figura II.9** para  $1^+\text{Cl}^-/\text{DMF}/\text{KOH}$ ). El espectro se simuló utilizando parámetros hiperfinos similares a los reportados por Stanoeva [113] donde se obtuvo un espectro EPR similar por reducción de  $1^+\text{Cl}^-$  con potasio en el solvente dimetoxietano.

Un mecanismo de reacción para explicar el comportamiento de electroreducción observado para  $1^+\text{Cl}^-$  en presencia de KOH se postula en el **Esquema II.5**.



**Esquema II.5.** Esquema electroquímico general propuesto para la electroreducción de  $1^+\text{Cl}^-$  en solución de solvente no acuoso, en presencia de KOH.

Ambos procesos de electroreducción ( $E_4$  y  $E_2$ ) ocurren en el único pico voltamperométrico observado. El radical  $1^\bullet$  producido en la etapa  $E_4$  acepta fácilmente otro electrón en la etapa  $E_2$  ( $E_2 \geq E_4$ ) [114]. En el barrido de potencial anódico las especies  $1^-$  y  $1^\bullet$  son reoxidadas de manera irreversible y reversible, respectivamente (**Figura II.27**).



**Figura II.27.**  $V_s C_s$ , barrido anódico para  $1^+Cl^-$  (5,03 mM) en DMF con agregado de KOH 0,01 M (—). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: PTEA 0,1 M. La base se agregó ( $\mu$ L) desde una solución madre 3,4 M de KOH en etanol absoluto.

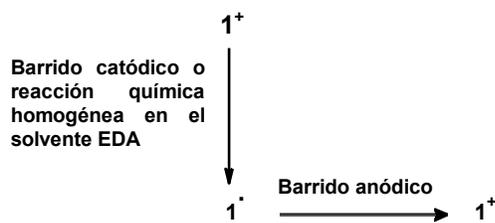
El solvente y el electrolito soporte tienen efecto sobre la relación  $fc_{base}/fc_{pc1}$  (Tabla II.3) y sobre los potenciales de pico (por ejemplo, Figura II.11), aunque el equilibrio de disociación ( $Q_{eq}$ , Esquema II.2) no existe en presencia de la base debido a la formación del aducto 1-OH (Esquema II.4).

Para comparar los valores de la relación  $fc_{base}/fc_{pc1}$  se debe considerar que, además de la ausencia de la reacción de equilibrio  $Q_{eq}$  en presencia de la base, los coeficientes de difusión de las especies implicadas (1-OH y  $1^+Cl^-$ ) podrían ser diferentes.

Otros autores han propuesto la formación de especies resultantes de la pérdida de un grupo  $\sim N(CH_3)_2$  y un grupo  $\sim CH_3$  en solución acuosa en presencia de NaOH [115]. Sin embargo, los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo con  $1^+Cl^-$  en solución de los solventes EtOH y ACN en presencia de KOH en este trabajo de Tesis, indican que  $1^+Cl^-$  produce de forma reversible la especie 1-OH, porque la neutralización (o la acidificación) de una solución de  $1^+Cl^-$  en presencia de base (especie propuesta 1-OH) con TFA condujo al mismo color y VC original, es decir el VC medido en ausencia de ácido.

#### II.4.1.4. Soluciones en EDA

$1^+Cl^-$  en solución del solvente EDA (básico y reductor) [116] reacciona en fase homogénea para producir  $1^\bullet$  (**Esquema II.6**). Este radical es estable a temperatura ambiente durante aproximadamente una semana, y luego su descomposición comienza a ser perceptible. La formación de  $1^\bullet$  se observó por VC (**Figura II.22**) en los barridos catódicos y anódicos medidos desde el potencial de reposo de la solución, a diferentes tiempos de reacción.



**Esquema II.6.** Reacción química y electroquímica de  $1^+Cl^-$  en solución de EDA.

El espectro de EPR de una solución de  $1^+Cl^-$  en EDA medido después de 25 min de preparada la solución se muestra en la **Figura II.23**, junto con el ajuste. Los valores resultantes de los parámetros hiperfinos están incluidos en el pie de figura. Se observan interacciones hiperfinas con todos los núcleos magnéticos, lo que indica que el espín desapareado está deslocalizado por todo del sistema, sin embargo la mayor constante de acoplamiento hiperfino corresponde al núcleo  $^{14}N$  en el heterociclo.

#### II.4.2. Comportamiento anódico

El efecto electrolito soporte sobre los potenciales de pico anódico y las *fc* para  $1^+Cl^-$  en solución de ACN se muestra en la **Figura II.24**. El aumento de la *fc* cuando el VC se registra en presencia de  $NaClO_4$  y  $AgNO_3$  sigue la misma tendencia que la respuesta catódica. Este comportamiento confirma la hipótesis sobre el cambio de las intensidades de corriente que es atribuido al equilibrio homogéneo  $Q_{eq}$  (**Esquema II.2**). El proceso anódico observado se atribuye a la oxidación del ion cloruro [97]. Los productos de esta oxidación reaccionan con la molécula  $1^+Cl^-$  porque en el barrido catódico subsiguiente se observan picos nuevos a -0,07 y -0,44 V. También, en este barrido catódico, se observa una disminución en la intensidad de la corriente para la primera etapa de electroreducción de  $1^+Cl^-$  en comparación con  $I_{pc1}$  en el barrido catódico inicial, y la casi

desaparición del pico correspondiente a la segunda etapa. La reacción más probable es la incorporación de uno o dos átomos de cloro en la molécula, como se observa en solución acuosa [93].

## II.5. CONCLUSIONES

- El conocimiento del efecto de las condiciones experimentales sobre el comportamiento electroquímico de  $1^+Cl^-$  en solución de solventes no acuosos resulta particularmente importante, para establecer las mejores condiciones para llevar a cabo electrólisis a una escala preparativa para transformar la molécula de  $1^+Cl^-$ . De esta manera será posible producir intermediarios neutros o cargados que pueden reaccionar en fase homogénea para producir nuevas moléculas. En la mayoría de los solventes no acuosos investigados las transferencias electrónicas ocurren en etapas sucesivas y separadas, comportamiento que permitiría diseñar y llevar a cabo diferentes reacciones (por ejemplo, para utilizar la especie  $1^\bullet$  como reactivo para otra reacción electroquímica o química), y por lo tanto para obtener derivados de la molécula original cuya síntesis en medios acuosos sería difícil o imposible.
- $1^+Cl^-$  en solución de solventes orgánicos en ausencia de ácido o base agregados es electroreducida y electrooxidada. La electroreducción de  $1^+Cl^-$  ocurre a través de dos procesos sucesivos de transferencia de carga de un electrón. El proceso más catódico es marcadamente afectado por el catión del electrolito soporte y su potencial de pico cambia con el número aceptor del solvente. La reversibilidad de los procesos de reducción, la función corriente y la separación de los potenciales de pico de los procesos electroquímicos dependen del sistema solvente/electrolito soporte y la concentración del colorante. En la primera etapa, el colorante se convierte en un radical paramagnético y estable, en la segunda etapa, el radical se convierte en un anión. Este comportamiento electroquímico es diferente al observado en medio acuoso. El proceso anódico se atribuye a la oxidación del ion cloruro.
- Si bien se evidencian efectos de las variables experimentales sobre los potenciales de pico y la función corriente de pico para las dos etapas de reducción, no es posible establecer relaciones cuantitativas con parámetros característicos de los solventes porque ocurren simultáneamente varios efectos.

- El agregado de ácido o base al medio electrolítico origina un marcado cambio en la respuesta electroquímica. En ambos casos se estableció el origen mecanístico de los cambios observados.
- En algunos medios básicos (KOH/DMF o solución de EDA), se detectó la formación química del mismo radical estable generado por electrorreducción del colorante y el mismo se caracterizó por espectroscopía EPR. En otros solventes (KOH/EtOH o ACN) se forma de manera reversible una nueva especie.
- Se propone el equilibrio de disociación del colorante previo a la primera etapa de transferencia de carga en solución de solventes no acuosos. El desplazamiento de este equilibrio hacia los productos o reactivo influye notablemente sobre el comportamiento electroquímico del colorante. Se propone un esquema de reacción general para explicar los procesos de electrodo.
- Se cumplió con el objetivo de esta parte del trabajo que es relacionar la respuesta electroquímica de los colorantes investigados con las propiedades del medio electrolítico (solvente, adición de ácido o base anhidros, y electrolito soporte).

# **CAPÍTULO III**

## **COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLVENTES NO ACUOSOS**

### **EFFECTO DEL MEDIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO**

#### **III.1. RESUMEN**

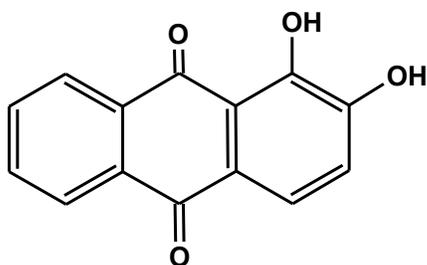
Se analizan las condiciones en las cuales los colorantes alizarina, purpurina, ácido carmínico, quinizarina y rojo de alizarina S en solución de diferentes solventes orgánicos pueden ser transformados electroquímicamente. La actividad electroquímica de estas moléculas con grupos quinónicos y fenólicos es de relativamente fácil detección por voltamperometría cíclica. Se observan numerosos procesos de electroreducción/oxidación sin y con agregado de ácido o base. El número, la intensidad de corriente y el potencial de pico de los procesos de transferencia de carga se racionalizan sobre la base de los equilibrios de disociación de los grupos HO-fenólicos que ocurren en fase homogénea. El medio modifica significativamente la posición de los equilibrios homogéneos ácido-base. El efecto del solvente se racionaliza por la estabilización de las especies cargadas por solvatación. La estabilización se relaciona con algunas propiedades de los solventes (número aceptor de Gutmann y la constante dieléctrica). Los equilibrios de disociación de los grupos HO-fenólicos en cada solvente se confirman mediante espectros UV-Vis de cada colorante en solución. De acuerdo a nuestro buen saber y entender este estudio confirma la existencia de equilibrios de disociación de hidroxiantraquinonas en solución de solventes orgánicos sin agregado de base por el espectro de absorción UV-Vis y por las medidas electroquímicas, sugerida en la literatura. Para el sistema de alizarina/DMF, se propone un mecanismo de reacción, y se sugieren mecanismos alternativos para otros colorantes. El efecto del electrolito soporte sobre el comportamiento electroquímico de los colorantes descubre una confusión publicada en la literatura, o sea que la electroreducción de las hidroxiquinonas no procede sólo a través de la formación de un anión radical y un dianión.

## III.2. INTRODUCCIÓN

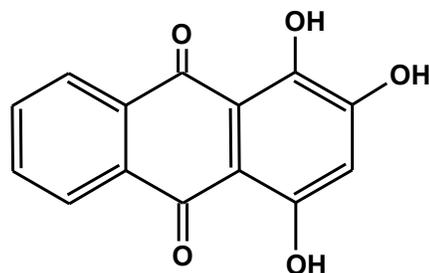
Los colorantes de origen natural se han empleado desde la antigüedad. Durante siglos, estos eran los únicos medios usados para cambiar el color de numerosos materiales, pero en la actualidad la industria de los colorantes sintéticos es una de las más importantes. El uso de muchos de los colorantes sintéticos que se utilizan para dar color a los alimentos, medicamentos, cosméticos y ropa ha sido restringido por el elevado nivel de toxicidad de algunos de ellos [117]. Los temas ambientales en la producción y aplicación de colorantes sintéticos revivieron una vez más el interés del consumidor en los colorantes naturales y sus derivados. Los colorantes naturales derivados de 9,10-antraquinona desempeñan un papel importante debido a su abundancia relativa y posibilidades de transformaciones que ofrecen [118]. Los colorantes que contienen la porción estructural 9,10-antraquinona y sus derivados se encuentran entre los más resistentes a la decoloración inducida por la luz [119], [120]. Los derivados de antraquinona, en general, son también conocidos como reactivos analíticos [121]–[124]. Los derivados naturales de la antraquinona más comunes son alizarina (1,2-dihidroxi-9,10-antracenediona, ALZ), purpurina (1,2,4-trihidroxiantraceno-9,10-diona, PP), y el ácido carmínico (ácido 3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9,10-dioxo-7-[3,4,5-trihidroxi-6-(hidroximetil)oxan-2-il]antraceno-2-carboxílico, AC) (**Esquema III.1**). Además de los colorantes naturales, hay colorantes sintéticos con características similares, tales como quinalizarina (1,2,5,8-tetrahidroxiantraceno-9,10-diona, QZ), y rojo de alizarina S (sal sódica del ácido 9,10-dihidro-3,4-dihidroxi-9,10-dioxo-2-antracenosulfónico, ALS) (**Esquema III.1**).

Las hidroxiantraquinonas presentan numerosas aplicaciones relacionadas con su interesante fotoactividad. La mayoría de las aplicaciones se deben a sus propiedades cromáticas. Sus colores dependen de la posición y el número de los sustituyentes hidroxilo [125]. La ALZ existe en tres formas con diferentes colores, es decir, la especie protonada (neutra o no disociada) y dos especies no protonadas correspondientes al monoanión ( $AH^-$  en el **Esquema III.2**) y al dianión ( $A^{2-}$  en el **Esquema III.2**). El máximo de absorción de la forma no disociada (neutra) se encuentra en 430 nm, el monoanión se caracteriza por un máximo de absorción a alrededor de 530 nm mientras que el dianión está representado por dos bandas superpuestas en el intervalo de 570 nm a 620 nm [125]–[131]. El cambio de color de la ALZ se modela en base a un protocolo sencillo en el marco de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT, sigla de

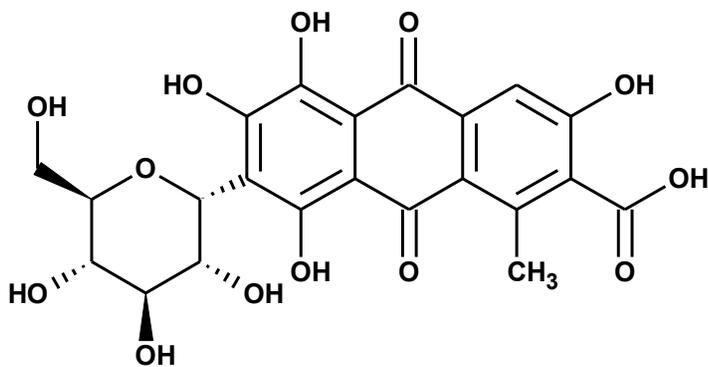
su nombre en inglés) [127]. El empleo de ALZ como un cromóforo es adecuado debido a que es sensible a la presencia de agentes aceptores de protones incluso en soluciones no acuosas [132]. Un comportamiento similar se observa para la ALS [133]. También se estudió el espectro de absorción de AC en medio acuoso a diferentes valores de pH (3,0-12,0). En el intervalo de pH analizado, el AC se encuentra bajo tres formas aniónicas diferentes, la mono ( $AC^-$ ), di ( $AC^{2-}$ ) y la trianiónica ( $AC^{3-}$ ) con máximos de absorción a 490 ( $AC^-$ ), 558 ( $AC^{2-}$ ), 530 y 566 nm ( $AC^{3-}$ ). En el intervalo de pH investigado, AC pasa desde monoanión a pH=3 hasta el trianión a pH=12 [134]. Los efectos del solvente sobre los espectros de los colorantes ALZ y PP se interpretan en términos de las interacciones de tipo enlace por puente de hidrógeno tanto intra- como intermoleculares. Los solventes no próticos y no polares o de baja polaridad prácticamente no modifican el espectro, mientras que el desplazamiento hacia el rojo de las absorciones causado por solventes próticos se racionaliza por la existencia de enlaces de hidrógeno con el solvente [1]-[9].



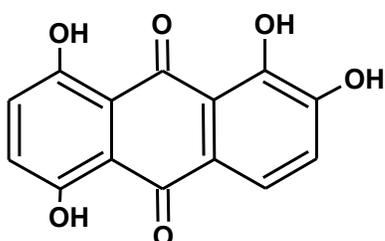
**ALIZARINA (ALZ)**



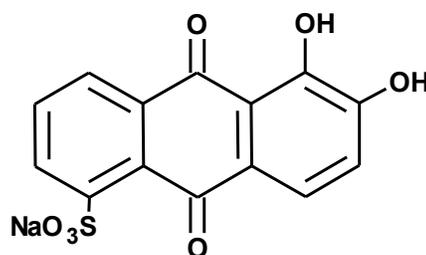
**PURPURINA (PP)**



**ÁCIDO CARMÍNICO (AC)**



**QUINALIZARINA (QZ)**



**ROJO DE ALIZARINA S (ALS)**

**Esquema III.1.** Fórmulas estructurales de los colorantes derivados de 9,10-antraquinona

Entre las reacciones que pueden experimentar los colorantes derivados de la antraquinona, las reacciones electroquímicas con frecuencia ofrecen amplias posibilidades de reactividad, derivatización de la molécula madre y/o análisis mecanístico.

Los trabajos sobre el comportamiento electroquímico de los colorantes derivados de la 9,10-antraquinona informados en la literatura se han realizado principalmente en solución acuosa. Algunos ejemplos de las investigaciones desarrolladas son la adsorción

sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio [136], la degradación electroquímica [137], incineración electroquímica [138], el uso de 9,10-antraquinonas como mediadores para la reducción catódica indirecta de otros colorantes [139], y el análisis electroquímico de colorantes naturales y pigmentos sólidos [140].

Es conocido que en los estudios electroquímicos el uso de solventes orgánicos tiene varias ventajas sobre el medio acuoso [141]. El conocimiento del comportamiento electroquímico de las moléculas orgánicas derivadas de la antraquinona en solución de solventes no acuosos es interesante porque ofrece la posibilidad de seleccionar las mejores condiciones experimentales para la transformación de la molécula original mediante rutas sintéticas específicas, que a menudo son muy difíciles por las vías térmicas tradicionales [141], [102].

Las técnicas empleadas en la investigación presentada en este capítulo III son voltamperometría cíclica (VC), que permite una detección rápida de la actividad electroquímica de la molécula orgánica, además de proporcionar un enfoque mecanístico versátil, y la espectroscopía UV-Vis.

### III.3. RESULTADOS

La investigación se realizó para ALZ, PP, QZ, ALS y AC (**Esquema III.1**) en solución de trece solventes polares no acuosos utilizados comúnmente para estudios electroquímicos, sin y con capacidad para formar enlaces por puente de H, y con diferente fuerza como ácidos de Lewis [51]. La mayoría de los experimentos se centraron en ALZ en solución de DMF. Las medidas se llevaron a cabo sin y con agregado de ácido (TFA) o base (KOH) anhidros. Se utilizó como electrolito de soporte  $\text{NaClO}_4$ , aunque algunos experimentos se realizaron con sales de amonio (PTEA, PTBA y TBNPF<sub>6</sub>).

### III.3.1. Resultados del estudio analítico. Medidas por voltamperometría cíclica

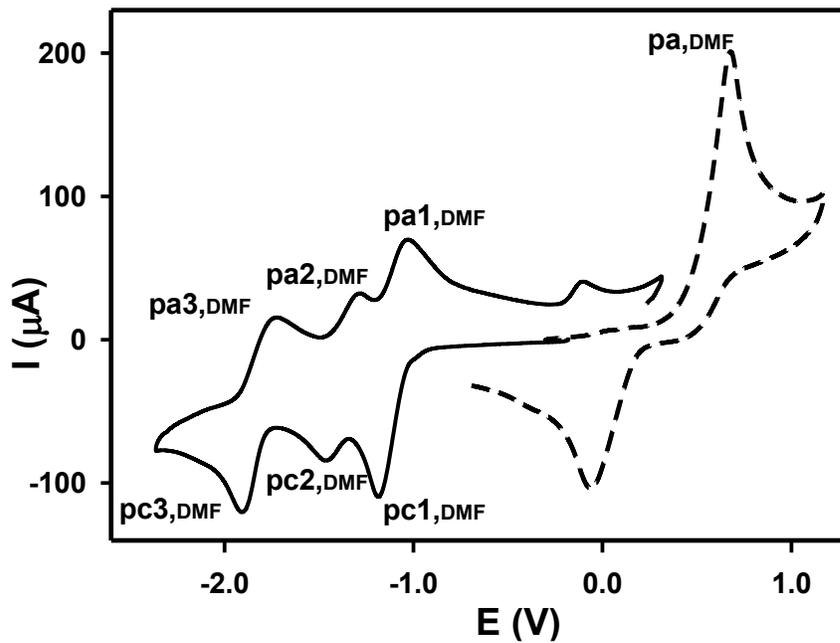
#### III.3.1.1. Alizarina

Los procesos de transferencia de carga catódicos y anódicos para ALZ en solución se muestran en los  $V_sC_s$  medidos. Se observaron los efectos del agregado de ácido o base, del solvente y del electrolito soporte sobre los procesos electroquímicos. Algunos ejemplos del comportamiento electroquímico de ALZ en solución de diferentes solventes se muestran en la sección III.3.1.1.2. *Alizarina en solución de otros solventes*.

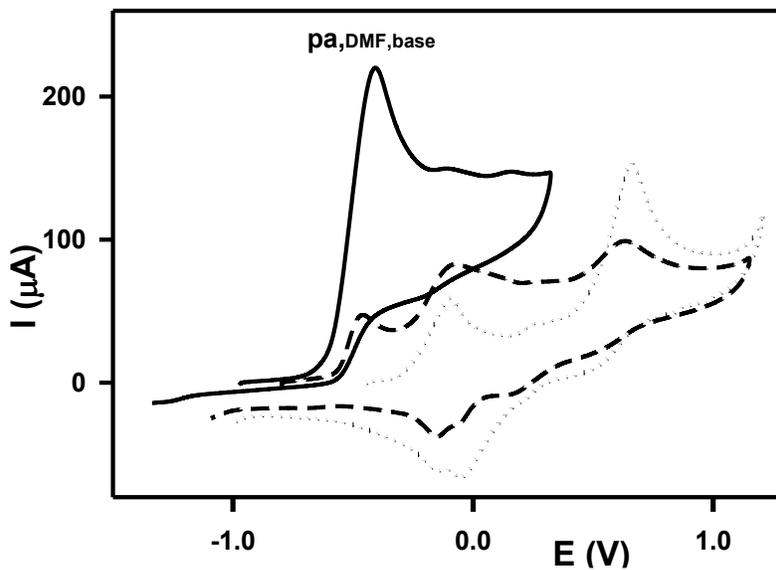
##### III.3.1.1.1. Alizarina en solución de DMF

El VC medido para ALZ en solución de DMF con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte muestra tres procesos de transferencia de carga reversibles ( $pc1-3_{,DMF}$ ; **Figura III.1**) a los potenciales  $E_{pc1,DMF} = -1,19$  V;  $E_{pc2,DMF} = -1,47$  V y  $E_{pc3,DMF} = -1,91$  V en el barrido catódico inicial y un único pico cuasirreversible al potencial  $E_{pa,DMF} = +0,68$  en el barrido anódico inicial (**Figura III.1** y **Tabla III.1**).

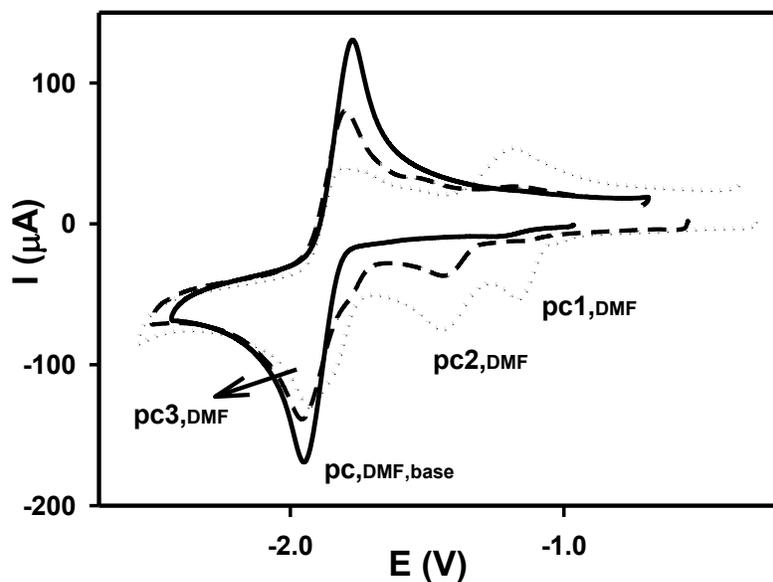
El comportamiento voltamperométrico cambia marcadamente cuando se agrega KOH o TFA anhidros a una solución de ALZ. En el barrido inicial anódico, el pico a +0,68 V se sustituye por nuevos picos a -0,41 y -0,10 V con el incremento gradual de la concentración de base (**Figura III.2**) y finalmente se observa un único pico irreversible a  $E_{pa,DMF,base} = -0,40$  V con el agregado de un exceso de la misma (e.g.  $R_{base} = [\text{KOH}]/[\text{ALZ}]$  ca. 11, **Figura III.2** y **Tabla III.1**). Cuando el barrido inicial de potencial se lleva a cabo en la dirección catódica (**Figura III.3** y **Tabla III.1**) dos de los tres picos desaparecen gradualmente con el aumento de la concentración de la base ( $pc1_{,DMF}$  y  $pc2_{,DMF}$  a -1,19 y -1,47 V, respectivamente) hasta que finalmente el VC muestra un pico catódico ( $pc3_{,DMF}$ ) con un notable aumento de la intensidad de la corriente. En la **Figura III.3**, el VC muestra este pico ( $pc_{,DMF,base}$ ) a -1,95 V para un exceso de base agregada ( $R_{base}$  ca. 11). En presencia de ácido (**Figura III.4** y **Tabla III.1**) los picos catódicos originales ( $pc1-3_{,DMF}$ ) desaparecen, siendo reemplazados por un pico cuasirreversible a  $E_{pc,DMF,ácido} = -0,99$  V en el barrido catódico inicial (por ejemplo  $R_{ácido} = [\text{TFA}]/[\text{ALZ}]$  ca. 2,4; **Figura III.4**). El pico anódico original cuasirreversible no se modifica cuando se adiciona TFA al medio electrolítico (ver Anexo III.A, **Figura III.1A**).



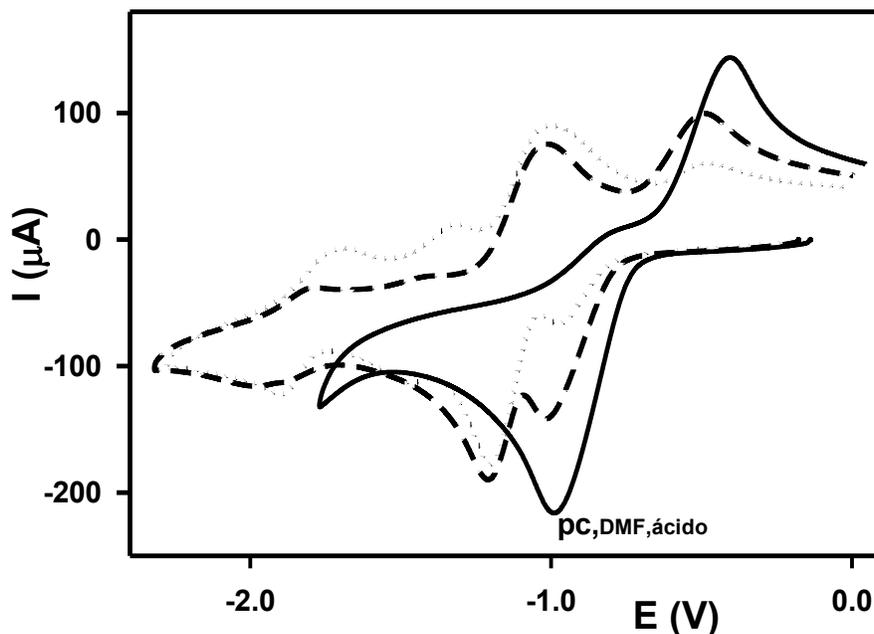
**Figura III.1.**  $V_s C_s$  de ALZ (5,04 mM) en DMF. Barridos iniciales: catódico (—) y anódico (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



**Figura III.2.**  $V_s C_s$ , barridos anódicos para la solución de ALZ (5,04 mM) en DMF con agregados de KOH en diferentes concentraciones finales: 2,10 mM (•••); 5,20 mM (---) y 56 mM (—). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M. La base se agregó ( $\mu\text{L}$ ) a partir de una solución de KOH en etanol absoluto que contiene 0,051 g de KOH anhidro por g de solución.



**Figura III.3.**  $V_sC_s$ , barridos iniciales catódicos para la solución de ALZ (5,04 mM) en DMF con agregados de KOH en diferentes concentraciones: 2,10 mM (•••); 5,20 mM (— — —) y 56 mM (— — —). Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M. La base se agregó ( $\mu\text{L}$ ) a partir de una solución de KOH en etanol absoluto que contiene 0,051 g de KOH anhidro por g de solución.

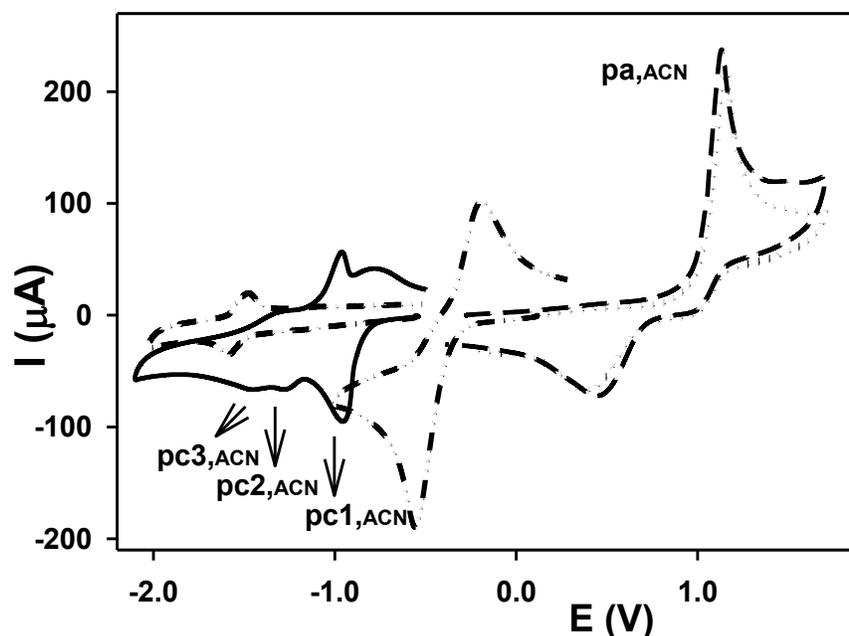


**Figura III.4.**  $V_sC_s$ , barridos iniciales catódicos para ALZ (5,04 mM) en DMF con agregado de TFA en diferentes concentraciones: 1,80 mM (•••); 3,90 mM (— — —) y 12 mM (— — —). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.

### III.3.1.1.2. Alizarina en solución de otros solventes

El comportamiento electroquímico del colorante ALZ depende del solvente y se modifica por el agregado de ácido o base. En los  $V_s C_s$  medidos se observa una variedad de respuestas para el colorante en solución de los diferentes solventes en ausencia de ácido o base agregados. Algunos resultados se muestran en las **Figuras III.5** (ACN), en la **Tabla III.1**, y en el Anexo III.A en las **Figuras III.2A** (TMU), **III.3A** (FM), **III.4A** (HMPA) y **III.4A** (NMF). El número de procesos de electroreducción detectados en la barrido inicial catódico en ausencia de base o ácido agregado varía de tres a uno (**Tabla III.1**, 3 (tres) procesos en ACN, DMA, HMPA, MeOH, Py, DMF, DMSO, y PC; 2 (dos) procesos en EtOH, FM, NMF y NMA; 1 (uno) proceso para TMU y EDA).

La **Tabla III.1** incluye los parámetros  $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$  y función corriente ( $fc = I_p/v^{1/2} \times [\text{Colorante}]$ ) para relaciones molares de  $R_{base}$  intermedias; por ejemplo, DMSO,  $R_{base}$  ca. 2 (barrido inicial anódico). Para este valor bajo de  $R_{base}$ , se detectan más picos en el barrido anódico que los observados cuando se añade KOH en una mayor relación  $R_{base}$ . Hay un efecto del solvente sobre el valor  $R_{base}$  requerido para obtener únicamente un pico catódico como se observó para el solvente DMF en una relación  $R_{base}$  ca. 11 (**Figura III.3**). Aunque el efecto de la relación  $R_{KOH}$  sobre la respuesta VC no se ha estudiado en gran detalle, los resultados muestran, por ejemplo, para ALZ en solución de ACN la presencia de un único pico catódico para  $R_{base}$  ca. 1,4 (**Figura III.5**) mientras que en solución de FM se requiere una relación  $R_{base}$  ca. 14 (ver Anexo III.A, **Figura III.3A**) El comportamiento catódico de ALZ en solución de otros solventes es similar al observado en DMF.



**Figura III.5.**  $V_s C_s$  para ALZ (2,58 mM) en ACN, barridos iniciales: catódico (—) y anódico (— —). La misma solución con agregado de TFA (7,30 mM), barridos iniciales: catódico (— • • —) y anódico (• • •). Con agregado de 3,60 mM de KOH, barrido catódico (— • —). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.

**Tabla III.1.** Resultados VC de los procesos electroquímicos de ALZ 5 mM. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M. Los resultados en presencia de ácido o base agregado mostrados se midieron en los voltamperogramas registrados en presencia de exceso de TFA ( $R_{\text{ácido}} = [\text{TFA}]/[\text{ALZ}]$  ca. 5) y la concentración de base (KOH) agregada se especifica en el pie de la tabla. Por adiciones posteriores de ácido o base esos  $V_s C_s$  no cambiaron.

Solvente	Ácido o base agregados	Número de procesos de electro-reducción detectados	$E_{pc}$ (V)	Función corriente ( $\text{A V}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{M}^{-1} 10^{-3}$ )	Número de procesos de electrooxidación detectados	$E_{pa}$ (V)	Función corriente ( $\text{A V}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{M}^{-1} 10^{-3}$ )
ACN <sup>a</sup>	---	3	-0,96	71	1	+1,14	177
			-1,27	14			
			-1,48	8			
	ácido	1	-0,55	152	1	+1,15	183
base <sup>f</sup>	1	-1,56	Muy bajo (casi insoluble)	---			
DMA	---	3	-1,21	44	1	+0,64	82
			-1,52	13			
			-1,98	25			

	ácido	1	-1,08	72	1	+0,62	88
	base <sup>e</sup>	1	-2,0	56	3	-0,35	84
						-0,06	
						+0,23	
	---	3	-1,36	20	1	+0,13	9
			-1,78	9		(hombro)	
			-2,44	12			
HMPA	ácido	1	-1,32	43			
	base	1	-2,12 <sup>b</sup>	21	2	-0,61 <sup>c</sup>	11
						-0,15 <sup>c</sup>	12
	---	3	-1,02	63	1	+0,80	123
			-1,25	55			
			-1,69	9			
MeOH	ácido	2	-0,74	131	1	+0,84	135
			-1,10	36			
	base <sup>c</sup>	1	-1,23	78	2	-0,20	47
						+0,03	118
	---	2	-1,12	40	1	+0,73	75
			-1,55	32			
EtOH	ácido	1	-0,76	85	1	+0,75	78
	base <sup>c</sup>	1	-1,68	54	2	+0,02	93
						+0,27	12
	---	3	-1,20	37	1	+0,34	142
			-1,71	33			
			-2,61	73			
Py	ácido	1	-1,10	100	1	+0,40	99
	base <sup>d</sup>	1	-1,66	20	1	+0,33	14
	---	3	-1,19	57	1	+0,68	105
			-1,47	24			
			-1,91	35			
DMF	ácido	1	-0,99	91	1	+0,66	101
	base <sup>g</sup>	1	-1,95	64	1	-0,40	94
	---	3	-1,19	31	1	+0,66	52
			-1,44	9			
			-2,01	17			
DMSO	ácido	1	-0,91	51	1	+0,66	54
	base	1	-2,08 <sup>d</sup>	50	1	-0,36 <sup>d</sup>	76
						(-0,43	
						-0,13	
						+0,28) <sup>e</sup>	
FM	---	2	-1,07	28	1	+0,02	27
			-2,54	57			

	ácido	1	-1,02	49	1	+0,09	49
	base <sup>b</sup>	1	-1,53	9	1	-0,05	11
	---	2	-1,15 (hombro)	- 43	1	+0,10	45
NMF	ácido	1	-1,32	62	1	+0,59	54
	base <sup>e</sup>	1	-1,15 -1,69	40	1	-0,30	63
	---	2	-1,19 -1,44	18 7	2	+0,09 +0,63	4 22
NMA	ácido	1	-0,93	34	1	+0,61	32
	base <sup>f</sup>	1	-1,74	23	2	-0,28 -0,09	28 6
	---	3	-1,13 -1,41 -1,74	20 7 9	1	+1,11	44
PC	ácido	1	-0,85	48	1	+1,11	53
	base <sup>c</sup>	Insoluble			Insoluble		
	---	1	-1,23	62	1	+0,68	70
TMU	ácido	1	-1,06	56	1	+0,65	66
	base <sup>b</sup>	1	-1,74	31	2	-0,39 +0,10	16 27
	---	1	-1,53	37	1	-0,07	65
EDA	ácido	1	-1,43	51	1	-0,14	71
	base <sup>d</sup>	1	-1,94	47	1	-0,28	62

<sup>a</sup> ALZ 2,58 mM. <sup>b</sup> Para 75 mM de KOH. <sup>c</sup> Para 21 mM de KOH. <sup>d</sup> Para 40 mM de KOH. <sup>e</sup> Para 10 mM de KOH. <sup>f</sup> Para 3,60 mM de KOH. <sup>g</sup> Para 56mM de KOH.

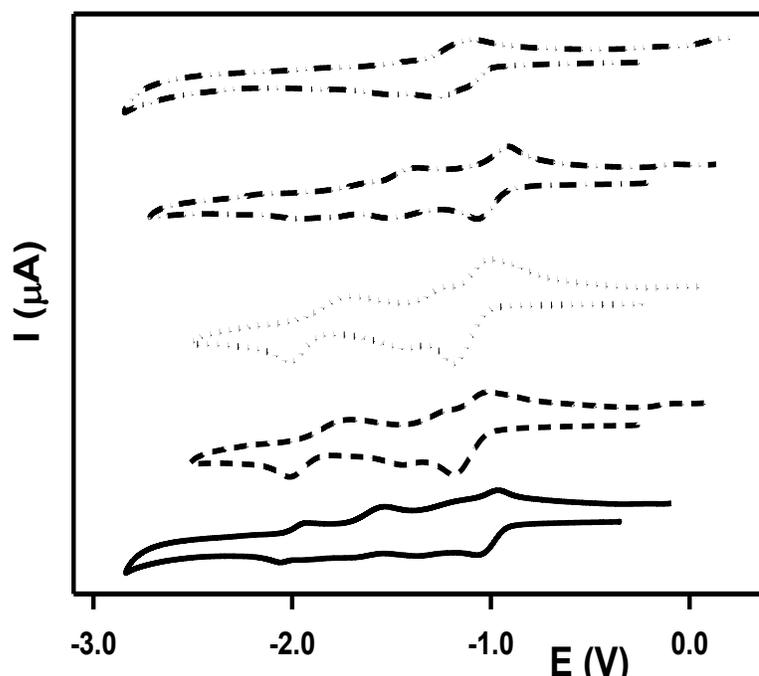
### III.3.1.2. Otros colorantes derivados de la antraquinona

Los parámetros electroquímicos  $E_p$  e  $I_p$  para PP, QZ, ALS y AC en solución de los diferentes solventes se muestran en la [Tabla III.2](#). Como ejemplos en la [Figura III.6](#) se muestran algunos  $V_s C_s$ , y también en el Anexo III.A en las [Figuras III.6A-III.8A](#). Las observaciones generales y relevantes son las siguientes.

#### III.3.1.2.1. Otros colorantes en solución de los diferentes solventes

Existe un efecto del solvente sobre el comportamiento electroquímico de los colorantes PP, QZ, ALS y AC en solución. Por ejemplo, para PP el número de procesos

de electroreducción observados en el barrido catódico inicial es 1 (en TMU, [Tabla III.2](#)), 2 (en NMF, [Tabla III.2](#), [Figura III.6A](#) y FM, [Tabla III.2](#)) y 5 (en DMSO, [Tabla III.2](#), [Figura III.6](#)). Los colorantes en solución de DMSO presentan un número mayor de procesos de electroreducción que en los otros solventes investigados. Hay poca diferencia entre los potenciales de pico correspondientes a la primera etapa de electroreducción para cada compuesto en los diferentes solventes. Un barrido cíclico medido hasta el primer pico de reducción muestra que esta primera etapa es reversible o cuasirreversible. Para QZ, ALS y AC en solución de FM el pico a mayor potencial catódico (-2,50 V) es irreversible (ver Anexo III.A, [Figura III.8A](#)). Los potenciales de pico catódico para la ALS (ALZ sulfonada) están desplazados hacia potenciales menos catódicos y el potencial de pico anódico está desplazado hacia potenciales menos anódicos, respecto del colorante ALZ. Por ejemplo, el valor máximo del desplazamiento de la señal catódica es +0,12 V en EtOH como solvente mientras que en DMSO el pico no se desplaza. Los barridos anódicos para el colorante ALS en solución de los diferentes solventes exhiben una gran variedad de respuestas VC en relación con el número de procesos de transferencia de carga, los potenciales de pico y las intensidades de corriente de estas ondas ([Tabla III.2](#)).



**Figura III.6.**  $V_sC_s$  barridos iniciales catódicos en solución de DMSO: PP 5,00 mM (—); ALZ 5,16 mM (— — —); ALS 5,05 mM (•••); AC 5,04 mM (—•—) y QZ 5,00 mM (—•—). Velocidad de barrido de potencial: 0.2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.

### III.3.1.2.2. Otros colorantes en solución de diferentes solventes en presencia de ácido o base

El comportamiento electroquímico de los colorantes PP, QZ, ALS y AC se modifica por el agregado de un ácido o una base. En todos los solventes estudiados el VC muestra un único pico catódico cuando el ácido es agregado en exceso. Un comportamiento similar se observa si la base es agregada en exceso, excepto para aquellos colorantes insolubles en presencia de base (e.g. PP, AC y QZ en [Tabla III.2](#)). Los  $V_sC_s$  de PP en solución NMF en ausencia y en presencia de ácido o base agregados se muestran en la [Figura III.6A](#) (ver Anexo III.A). En presencia de un exceso suficiente de ácido, el VC muestra un único pico desplazado hacia potenciales menos catódicos respecto al primer pico de electroreducción medido en ausencia de ácido. Hay un efecto del solvente sobre la magnitud del desplazamiento. Por ejemplo, para PP en solución de DMSO el único pico no se desplaza (el primer pico de electroreducción para el PP en una solución de DMSO en ausencia y en presencia de ácido agregado se encuentra en -1,06 V), mientras que en FM se desplaza +0,45 V, el primer pico de electroreducción para el colorante PP en solución de FM en ausencia de ácido está a -1,11 V y en presencia está en -0,66 V ([Tabla III.2](#)). El pico anódico ( $E_{pa}$  e  $I_{pa}$ ) en el barrido anódico inicial prácticamente no cambia cuando se añade ácido a soluciones en DMSO (y en menor medida en TMU y EtOH), como se observó para ALZ. Este comportamiento no ocurre para los colorantes en solución de los otros solventes estudiados, en el cuales los  $V_sC_s$  muestran un cambio del potencial de pico anódico en presencia de ácido ([Tabla III.2](#)). La electroreducción en presencia de un exceso suficiente de base, en general, muestra un único pico catódicamente desplazado respecto del pico correspondiente al primer proceso de transferencia de electrones medido en ausencia de base. La magnitud del desplazamiento depende del colorante y solvente. Por ejemplo, el cambio es 0,71 V para la ALS en solución de DMSO, mientras que es 0,53 V en solución FM ([Tabla III.2](#)).

**Tabla III.2.** Resultados VC correspondientes a los procesos electroquímicos de los colorantes derivados de 9,10-antraquinona. Concentración de colorante: 5,0 mM. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,10 M. Los resultados en presencia de ácido o base agregado mostrados se midieron en los voltamperogramas registrados en presencia de exceso de TFA ( $R_{\text{ácido}}=[\text{TFA}]/[\text{ALZ}]$  ca. 5) y la concentración de base (KOH) agregada se especifica en el pie de la tabla. Por adiciones posteriores de ácido o base esos  $V_s C_s$  no cambiaron.

Colorante	Solvente	Ácido o base agregado	Número de procesos de electro-reducción detectados	$E_{pc}$ (V)	Función corriente ( $A V^{-1/2} s^{1/2} M^{-1} 10^{-3}$ )	Número de procesos de electrooxidación detectados	$E_{pa}$ (V)	Función corriente ( $A V^{-1/2} s^{1/2} M^{-1} 10^{-3}$ )
PP	FM	---	2	-1,11 -2,51	6 74	1	+0,01	4
		ácido base <sup>b</sup>	1 Insoluble	-0,66	44	1 Insoluble	+0,64	42
PP	DMSO	---	5	-1,06 -1,36 -1,69 -1,92 -2,06	22	1	+0,56	51
		ácido base <sup>a</sup>	1 1	-1,06 -2,24	53 30	1 2	+0,60 -0,70 -0,40	50 32
		---	2	-1,17 -1,35	35 29	2	+0,19 +0,87	54 29
		ácido base <sup>a</sup>	1 1	-0,96 -1,84	61 43	1 1	+0,65 -0,26	53 40
PP	TMU	---	1	-1,20	28	1	+0,59	27
		ácido base <sup>a</sup>	1 1	-1,06 -2,0	29 26	1 1	+0,58 -0,30	29 9
		---	3	-1,06 -1,22 -1,67	19 9 20	1	+0,66	44
PP	EtOH	---	2	-1,10 -2,52	11 56	1	+0,09	19
		ácido base <sup>b</sup>	1 1	-0,66	17	2	+0,63 +0,74	13
		base <sup>d</sup>	Insoluble			Insoluble		
QZ	TMU	---	2	-1,12 -1,31	21 9	1	+0,89	77
		ácido base <sup>c</sup>	1 1	-1,05 -2,04	39 17	1 2	+0,83 -0,52 -0,04	80 8 32
		base <sup>f</sup>	Insoluble			Insoluble		
		---	2	-1,11 -1,26	35 7	1	+0,34	50
QZ	NMF	ácido base <sup>a</sup>	1 1	-0,97 -1,59	46 23	1 2	+0,90 -0,58	59 32

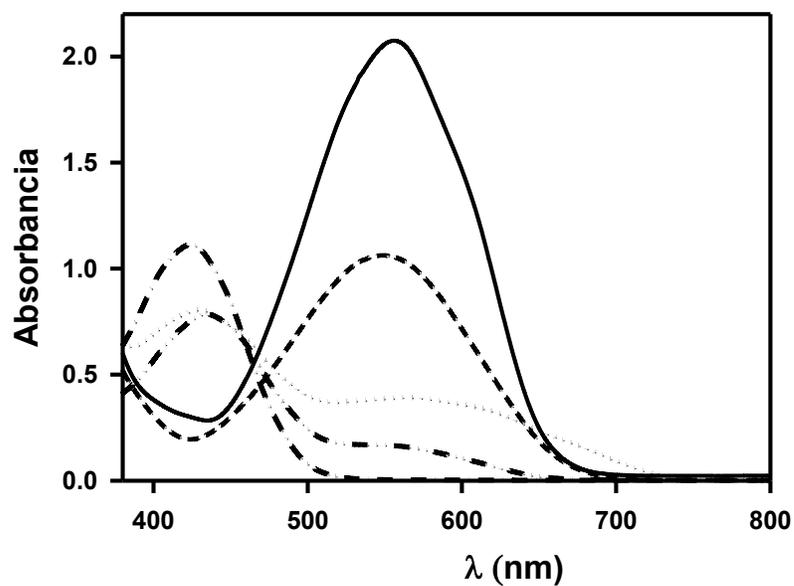
							-0,37	24
		---	4	-1,03	24	1	+0,81	63
				-1,48	14			
				-1,77				
				-1,92				
QZ	DMSO	ácido	1	-0,97	42	1	+0,82	62
		base <sup>c</sup>	Insoluble			Insoluble		
		---	2	-1,16	26	1	+0,80	64
				(ancho)			(ancho)	
				-1,82	22			
QZ	EtOH		2	-0,86	36	1	+0,72	69
		ácido		-0,98	10		(ancho)	
			1	-1,60	22	1	-0,17	38
		base <sup>c</sup>						
		---	2	-1,10		1	+0,59	22
				(hombro)				
AC	DMSO	ácido	1	-1,26	22	1	+0,60	20
		base <sup>c</sup>	Insoluble	-1,12	34	Insoluble		
		---	2	-1,57	13	1	+0,37	29
				-2,55	74			
AC	FM	ácido	1	-0,84	18	2	+0,69	15
							+1,16	10
		base <sup>a</sup>	Insoluble			Insoluble		
		---	1	-1,23	34	2	+0,18	25
							+0,89	22
AC	NMF	ácido	1	-1,09	31	2	+0,60	18
							+1,05	
							(hombro)	
		base <sup>a</sup>	1	-2,0	20	1	-0,30	17
		---	1	-1,31	28	1	+0,22	
AC	TMU	ácido	1	-1,19	29	1	+0,58	
		base <sup>a</sup>	Insoluble			Insoluble		
		---	3	-1,09		1	+0,64	33
				(hombro)	33			
				-1,24				
AC	EtOH			-1,38				
				(hombro)				
		ácido	1	-1,06	36		+0,67	30
		base <sup>c</sup>	Insoluble			Insoluble		
		---	3	-1,19	42	1	+0,70	72
				-1,42	12			
ALS	DMSO			-2,01	27			
		ácido	1	-0,99	67	1	+0,70	74
		base <sup>d</sup>	1	-1,90	54	1	-0,25	84
ALS	FM	---	3	-1,03	47	1	+0,12	46

				-1,30				
				(hombro)				
				-2,47	71			
		ácido	1	-0,96	74	1	+0,30	59
		base <sup>d</sup>	1	-1,56	15	1	-0,06	16
		---	2	-1,12		1	+0,14	77
				(hombro)				
ALS	NMF			-1,32	79			
		ácido	1	-0,93	46	1	+0,65	43
		base <sup>d</sup>	1	-1,75	27	1	-0,33	46
		---	2	-1,26	66	1	+0,75	78
				-2,02	7			
ALS	TMU	ácido	1	-1,13	57	1	+0,75	74
		base <sup>f</sup>	2	-1,54	20	2	-0,41	24
				-1,84	30		+0,07	27
		---	4	-1,00	18	1	+0,80	43
				-1,18	7			
				-1,51	14			
ALS	EtOH			-1,75	8			
		ácido	1	-0,74	47	1	+0,79	42
		base <sup>b</sup>	1	-1,52	30	2	+0,06	50
							+0,27	14

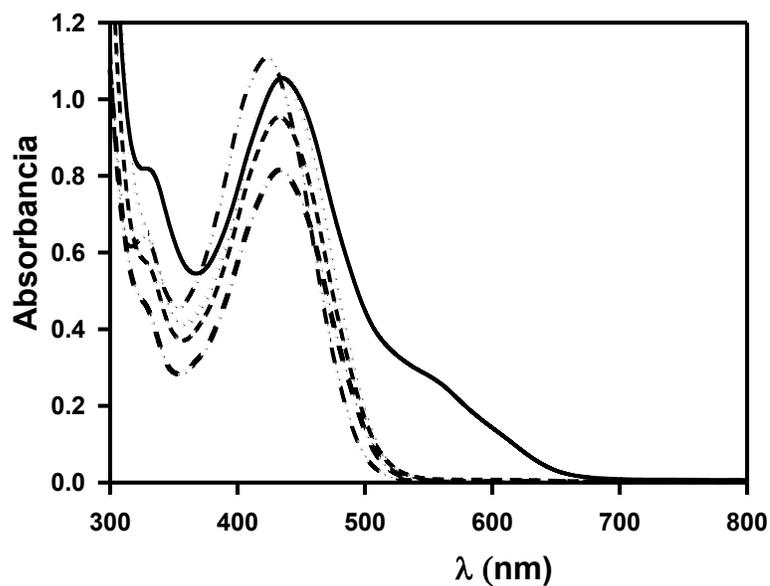
<sup>a</sup> Para 50 mM de KOH. <sup>b</sup> Para 37 mM de KOH. <sup>c</sup> Para 21 mM de KOH. <sup>d</sup> Para 30 mM de KOH. <sup>e</sup> Para 10 mM de KOH. <sup>f</sup> Para 100 mM de KOH.

### III.3.2. Resultados espectrofotométricos UV-Vis

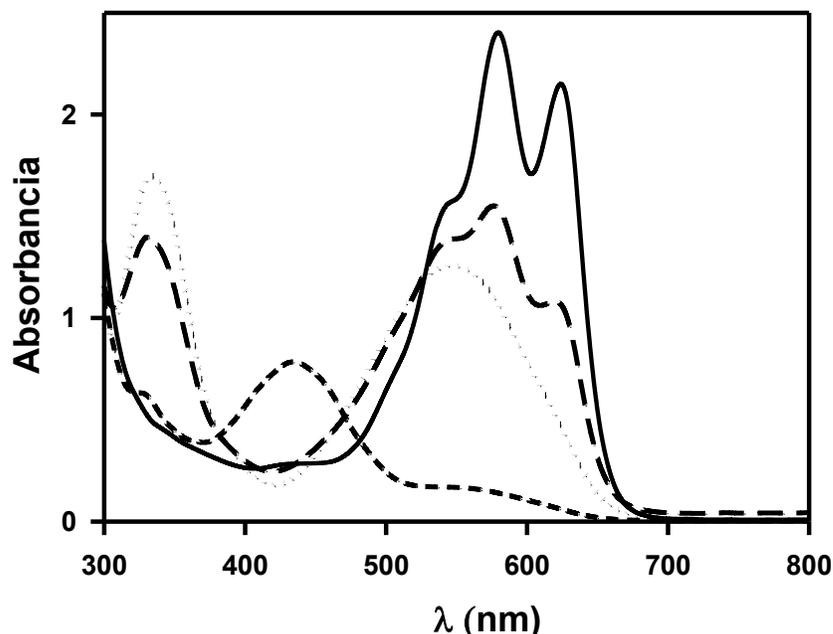
Los espectros UV-Vis de los colorantes se midieron en solución de los mismos solventes no acuosos empleados para los experimentos electroquímicos. Algunos ejemplos se muestran para ALZ en ausencia ([Figura III.7](#)) y en presencia de agregados de ácido ([Figura III.8](#)) o base ([Figura III.9](#)). Los espectros UV-Vis proporcionan información sobre la estructura inicial del colorante (especies desprotonadas o parcialmente o totalmente protonadas) (*ver sección III.4. Discusión de los resultados*).



**Figura III.7.** Espectros UV-Vis para ALZ en diferentes solventes: FM  $1,90 \times 10^{-4}$  M (—); NMF  $1,90 \times 10^{-4}$  M (---); DMF  $2,00 \times 10^{-4}$  M (•••); ACN  $1,90 \times 10^{-4}$  M (—•—); EtOH  $1,60 \times 10^{-4}$  M (—••—).



**Figura III.8.** Espectros UV-Vis para ALZ en diferentes solventes (concentración molar de ALZ): FM ( $1,90 \times 10^{-4}$  M) (—); NMF ( $1,90 \times 10^{-4}$  M) (---); DMF ( $2,00 \times 10^{-4}$  M) (•••); ACN ( $1,90 \times 10^{-4}$  M) (—•—); EtOH ( $1,60 \times 10^{-4}$  M) (—••—); con agregado de TFA 20mM para todos los solventes.



**Figura III.9.** Espectros UV-Vis de ALZ ( $1,60 \times 10^{-4}M$ ) en EtOH (- - -). La misma solución con agregados de KOH en diferentes concentraciones: 1,50 mM (•••); 7,50 mM (— — —) y 30 mM (————).

### III.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Para racionalizar el proceso electroquímico global y proponer un mecanismo de reacción para los colorantes derivados de la 9,10-antraquinona deben considerarse varios aspectos. En primer lugar, se debe considerar que estas moléculas poseen varios protones con características ácidas (HO-fenólicos) que están implicados en reacciones de equilibrio homogéneo que tienen lugar en el proceso de electroreducción en ausencia de ácido o base agregado.

#### III.4.1. Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF

##### III.4.1.1. En ausencia de ácido o base agregados

Para ALZ ( $AH_2$  por simplicidad, dos protones ácidos) como ejemplo típico, se puede sugerir que los principales procesos que ocurren en solución de solventes no acuosos son dos transferencias monoelectrónicas sucesivas para generar el correspondiente anión radical ( $AH_2^{\bullet -}$ ) y el dianión ( $AH_2^{2-}$ ). Este esquema básico puede

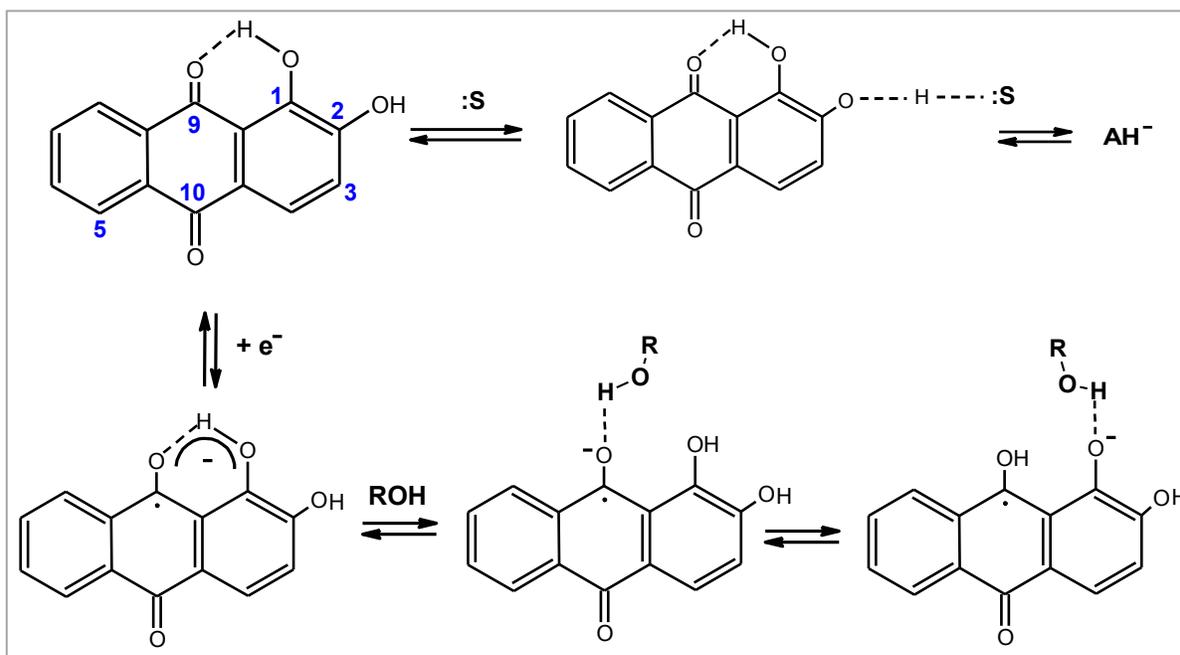
ser modificado por equilibrios de protonación-desprotonación y transferencias de protones intermoleculares que serían las etapas siguientes de reacción de las bases electrogeneradas  $AH_2^{\cdot -}$  y  $AH_2^{2-}$ . De este modo, se propone un esquema general (**Esquema III.2**) para las reacciones electroquímicas de ALZ. La posibilidad de intercambio de hidrógeno intramolecular no altera el esquema general, porque cada especie mantiene formalmente su fórmula molecular. Sin embargo, una mirada rápida de las etapas incluidas en el mecanismo de electroreducción de ALZ (también aplicable a PP) conduce a considerar la posibilidad de reacciones de transferencia de electrones acopladas a transferencia de protones (*proton-coupled electron transfer (PCET) reactions*) [142]–[144]. Dentro de este esquema pueden distinguirse tres casos principales.

a) *Transferencia electrónica y transferencia protónica intermolecular*. El primer estado de electroreducción de quinonas y compuestos relacionados es la formación del anión radical. Las reacciones posteriores dependerán de diferentes factores, entre ellos la estabilidad del anión radical, el medio y/o la temperatura. En el caso especial de ALZ (o PP) el anión radical es suficientemente estable como para ser detectado por VC y por EPR cuando es generado por EPC (*ver Capítulo IV, sección IV.3.1.3. Avance de las reducciones catódicas (EPC) de ALZ, PP y QZ en solución de DMF con PTBA o NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte, en ausencia y en presencia de ácido o base agregados. Estudio por VC*). A partir de este comportamiento se deduce que la transferencia del protón desde otra molécula es relativamente lenta en las condiciones experimentales investigadas, y en consecuencia se descarta la existencia de estados en base a reacciones PCET.

b) *Transferencia electrónica y transferencia protónica desde una fuente externa de protones (adición de TFA)*. Este caso es similar al anterior, pero la mayor disponibilidad de protones se manifiesta por el aumento de la velocidad de la transferencia de protones del ácido hacia el anión radical inicialmente formado. El efecto del solvente cuando el colorante está en presencia de un exceso de protones se evidencia en la modificación de la constante de disociación del ácido y en la constante de velocidad de la transferencia protónica del ácido hacia las bases electrogeneradas. Por lo tanto, los valores de estos parámetros determinan los parámetros electroquímicos,  $E_p$  e  $I_p$ . Así, los solventes con baja capacidad donora de protones (*e.g.* ACN) causan velocidades de transferencia de protones mayores, lo que resulta en una respuesta electroquímica más reversible y un potencial menos catódico. Con los argumentos usados para la situación anterior, también

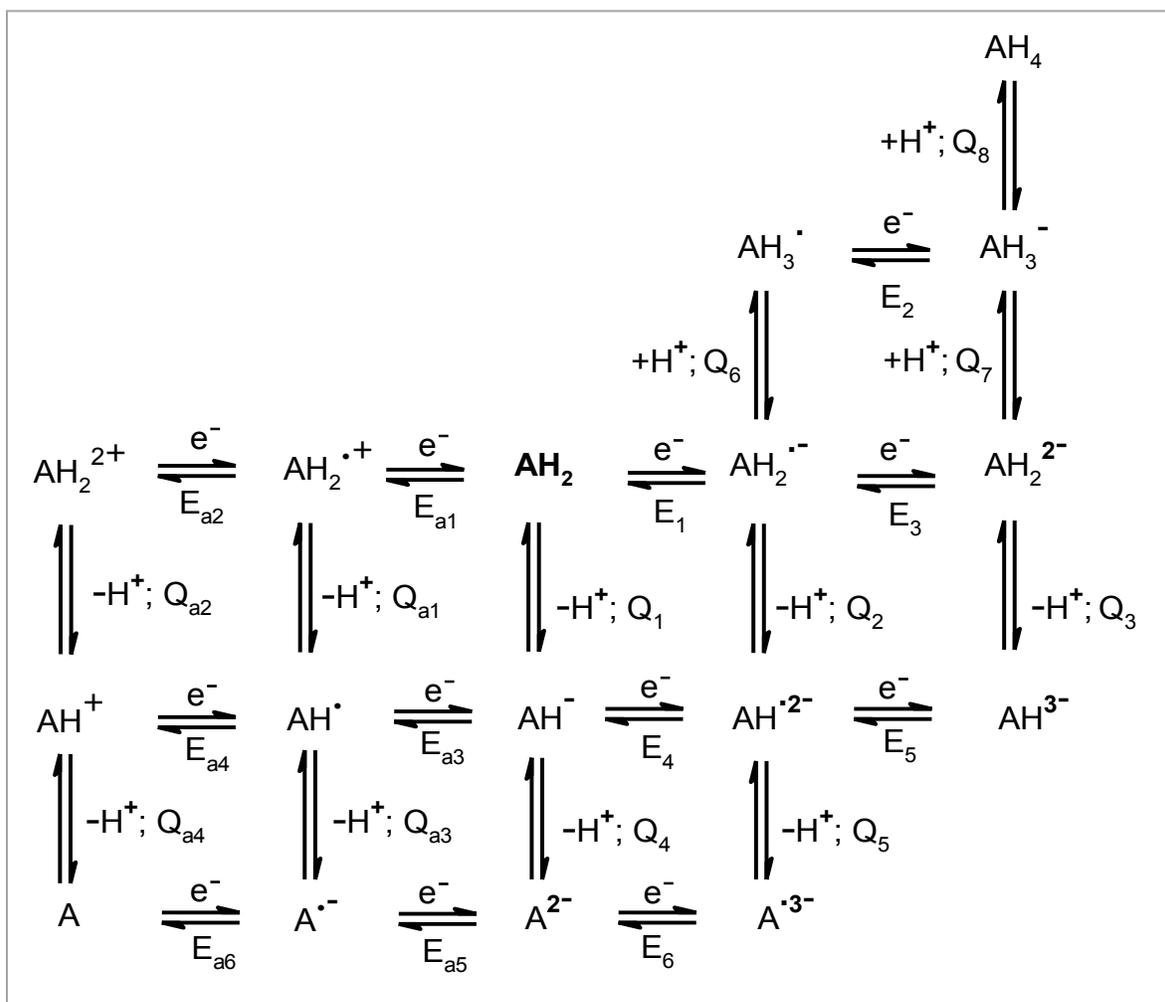
se consideran no probables aquellos mecanismos que incluyen etapas basadas en reacciones PCET.

c) *Transferencia electrónica y transferencia protónica intramolecular.* Como se muestra en la sección III.3.2. *Resultados espectrofotométricos UV-Vis*, la transferencia de protones ocurre en la molécula neutra previamente a la transferencia de electrones, como ha sido sugerido por Habeeb y Alghanmi [145].



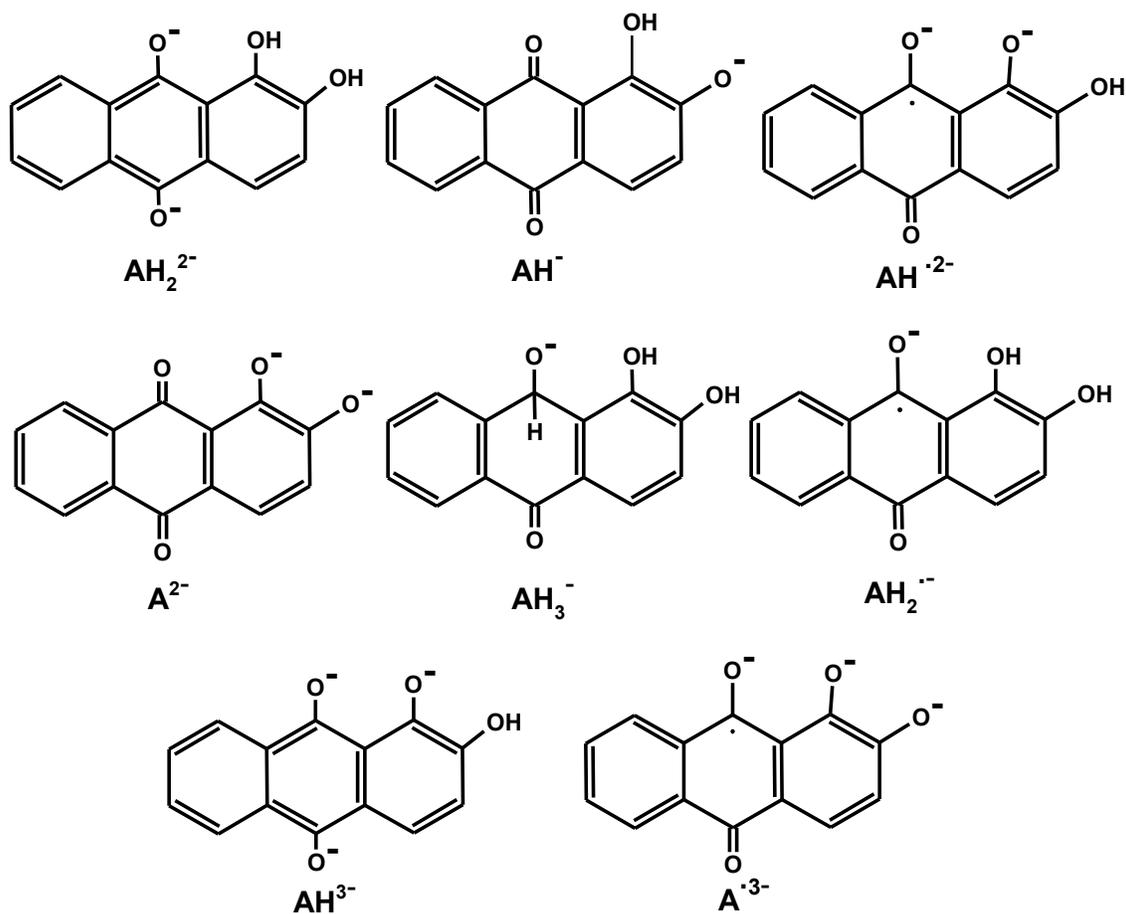
En estas condiciones, la posición del equilibrio de formación de  $AH^-$  dependerá de la interacción del HO-fenólico en la posición 2 de la molécula del colorante con el solvente ( $:S$ ). Los solventes fuertemente donores (e.g. FM, HMPA) desplazan el equilibrio hacia la formación de  $AH^-$ , mientras que en aquellos solventes (e.g. ACN) donores débiles prácticamente no existe disociación. Este es el escenario en el cual la transferencia electrónica ocurre en la interfase electrodo/solución. La cuestión es cuando la formación del anión radical  $AH_2^{\bullet -}$  en la primera etapa influye sobre el equilibrio de transferencia protónica intramolecular en la molécula neutra ( $AH_2$ ). La presencia de carga negativa hace menos importante la interacción con el solvente mostrada arriba. Pero en presencia de solventes donores de protones (e.g. ROH), el anión radical  $AH_2^{\bullet -}$  se encuentra estabilizado a través de la carga negativa. En este caso, es posible pensar que la

transferencia protónica intramolecular no resulta favorable. Por esta razón se considera que la posición del potencial correspondiente a la transferencia electrónica es el resultado de diferentes aportes de varios factores: *i*) la estabilidad intrínseca del anión radical. Las varias estructuras tautoméricas y contribuyentes al híbrido de resonancia describen esta estabilidad, *ii*) la interacción de esta especie cargada con los solventes fuertemente aceptores (ROH) y *iii*) la interacción del catión del electrolito soporte con los solventes fuertemente donores. Consecuentemente, la mayor o menor solvatación de estos cationes determina la estabilización de la carga negativa en  $AH_2^{\cdot-}$ .



**Esquema III.2.** Esquema electroquímico general propuesto para la ALZ ( $AH_2$ ) en solvente no acuoso en ausencia y en presencia de donores de protones y bases.

Las especies  $AH_2^{2-}$ ,  $AH^-$ ,  $AH^{2-}$ ,  $A^{2-}$ ,  $AH_3^-$ ,  $AH_2^{\cdot-}$ ,  $AH^{3-}$  y  $A^{\cdot 3-}$  tienen sus estructuras formales en el **Esquema III.3**. Todas las estructuras son híbridos de resonancia y presentan posibles tautómeros, se muestran las estructuras de resonancia más estables.

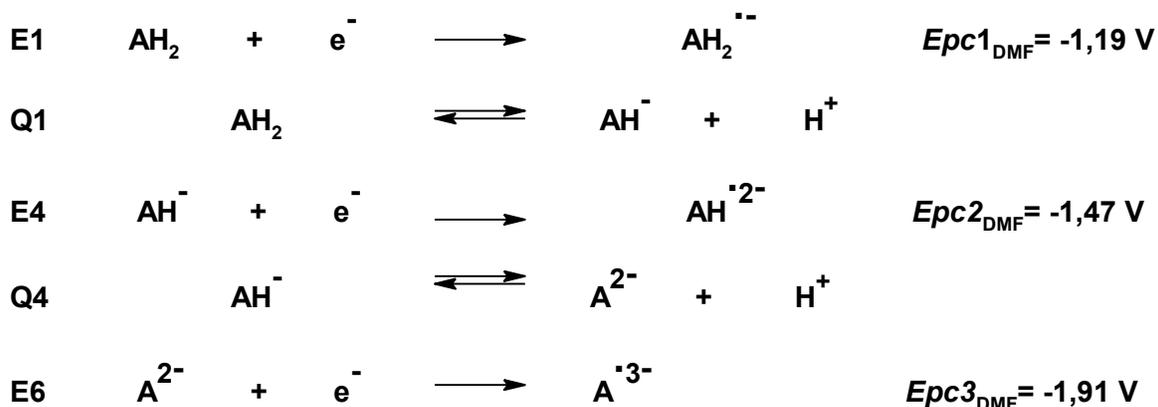


**Esquema III.3.** Estructuras formales para las algunas especies en el **Esquema III.2**.

El solvente DMF tiene la capacidad de extraer protones [146], por esta razón, los HO-fenólicos en la molécula  $AH_2$  se encuentran parcialmente disociados (espectro UV-Vis en la **Figura III.7**). En esta condición, en la solución de  $AH_2$  en DMF están presentes las especies  $AH_2$  y  $AH^-$  (equilibrio Q1, **Esquema III.2**). Además, es posible considerar la presencia de una pequeña cantidad de la  $A^{2-}$  como se observa en el espectro UV-Vis

(absorción ca. 620 nm) (**Figura III.7**). Por lo tanto, los siguientes mecanismos de reacción electroquímica (*Rutas 1-3*) podrían ser sugeridos como probables.

*Ruta 1.* Esta ruta considera la reducción sucesiva de las especies involucradas en los equilibrios de disociación de AH<sub>2</sub> (**Esquema III.2**, C1 y C4), es decir, AH<sub>2</sub>, AH<sup>-</sup>, y A<sup>2-</sup>.

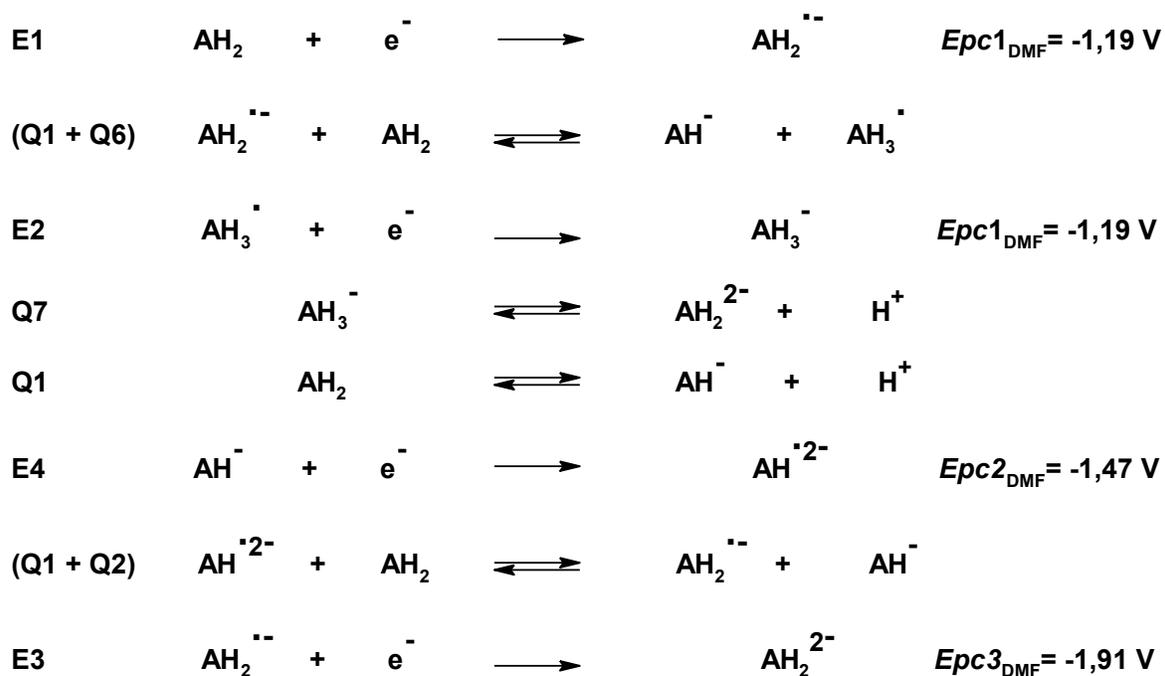


**Esquema III.4.** Posible ruta (*ruta 1*) propuesta para electroreducción de la ALZ en ausencia de agregado de ácido o base.

Este camino de reacción es apoyado por el aumento de la intensidad de corriente del pico catódico a potenciales más catódicos (pc3<sub>DMF</sub>, **Figura III.3**) y la disminución de la intensidad de corriente de los picos catódicos a potenciales a menores potenciales catódico (pc1<sub>DMF</sub> y pc2<sub>DMF</sub>, **Figura III.3**) con el aumento del valor de la relación molar R<sub>base</sub>. Sin embargo, la intensidad de la corriente de pc3<sub>DMF</sub> (E<sub>pc3,DMF</sub> = -1,91 V; función corriente: 35 A V<sup>-1/2</sup> s<sup>1/2</sup> M<sup>-1</sup> 10<sup>-3</sup>, **Tabla III.1**) es mayor que la intensidad de corriente del pc2<sub>DMF</sub> (E<sub>pc2,DMF</sub> = -1,47 V; función corriente: 24 A V<sup>-1/2</sup> s<sup>1/2</sup> M<sup>-1</sup> 10<sup>-3</sup>, **Tabla III.1**). Este comportamiento significaría que el segundo equilibrio ácido (Q4, **Esquema III.4**) está más desplazado hacia los productos que el primero (Q1, **Esquema III.4**), y este es un comportamiento inexplicable. Además, la generación de protones a través de los equilibrios Q1 y Q4 (**Esquema III.4**) debería producir al menos un pico catódico a menor potencial catódico (prepico) que pc1<sub>DMF</sub> (E<sub>pc1,DMF</sub> = -1,19 V), correspondiente a la electroreducción de AH<sub>2</sub> en medio ácido (*ver sección III.4.1.2. Efecto del agregado de una fuente de protones*). Este prepico no se observa en los V<sub>s</sub>C<sub>s</sub>.

*Ruta 2.* Si se supone que los equilibrios ácido-base Q1 y Q4 (**Esquema III.2**) no tienen lugar, el VC de electroreducción de AH<sub>2</sub> debería presentar dos ondas catódicas sucesivas correspondientes a la reducción de AH<sub>2</sub> y AH<sub>2</sub><sup>•-</sup> (E1 y E3, **Esquema III.2**). Esta ruta sería, por lo tanto, similar a la informada para la electroreducción de 9,10-antraquinona. La reducción de quinonas en medios no acuosos ocurre en dos etapas de reducción monoelectrónicas sucesivas, en donde el primer paso es reversible y el segundo paso es cuasirreversible a velocidades de barrido comunes [147]. Para 9,10-antraquinona en solución de DMF, el VC muestra dos picos reversibles a -1,37 y -1,85 V (ver Anexo III.A, **Figura III.9A**), pero para AH<sub>2</sub> en DMF el VC muestra tres picos con NaClO<sub>4</sub> como electrolito de soporte (**Figura III.1**). Evidentemente, la presencia de HO-fenólicos en la molécula AH<sub>2</sub> y sus equilibrios de disociación modifican la respuesta electroquímica. Sin embargo, algunos autores [148] afirman que para AH<sub>2</sub> las dos únicas reacciones son la generación de AH<sub>2</sub><sup>•-</sup> y AH<sub>2</sub><sup>2-</sup> de manera similar a las quinonas. Ellos han utilizado sales de amonio (bromuro de tetrabutilamonio) como electrolito soporte, por lo que observan dos picos atribuidos a estas especies (ver sección III.4.4. *Efecto del electrolito soporte*).

*Ruta 3.* Este mecanismo de reacción postulado se muestra en el **Esquema III.5**. En este caso, se producirá la reacción a través de la reducción de AH<sub>2</sub>, AH<sup>-</sup> y AH<sub>2</sub><sup>•-</sup>, es decir, se considera despreciable la contribución de equilibrio Q4 (**Esquema III.2**). De acuerdo con este mecanismo, el pico catódico a potenciales más catódicos ( $p_{c3,DMF}$  a -1,91 V) podría atribuirse a la reducción del intermediario AH<sub>2</sub><sup>•-</sup>.



**Esquema III.5.** Propuesta de ruta (*ruta 3*) posible para la electroreducción de ALZ en solución de DMF en ausencia de agregado de ácido o base.

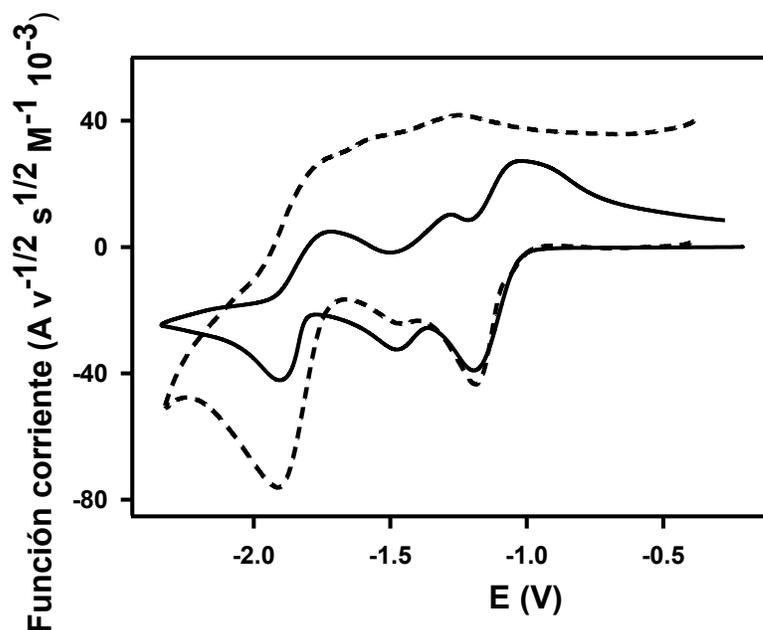
Las intensidades relativas de los picos son dependientes de la extensión de la disociación en el equilibrio Q1. La concentración de  $\text{AH}^-$ , que es el origen de la segunda onda catódica ( $pc2_{DMF}$ ), es proporcionada por el equilibrio químico Q1 mientras que la concentración de  $\text{AH}_2^{\bullet -}$  ( $pa3_{DMF}$ ) es proporcionada por la transferencia de carga mostrada en la etapa E4 y por las reacciones homogéneas de transferencia de protones (Q1 + Q2). Por lo tanto, si el **Esquema III.5** es verdadero debería haber un efecto de la concentración inicial de  $\text{AH}_2$  ( $[\text{AH}_2]_o$ ) sobre la relación de intensidad de corriente. En la **Figura III.10** se muestra el efecto de  $[\text{AH}_2]_o$  sobre la función corriente ( $fc = I_p/(v^{1/2} [\text{AH}_2]_o)$ ). Un análisis cuantitativo de las ondas catódicas muestra que el valor para la relación de  $fc_{pc3,DMF}/fc_{pc1,DMF}$  resulta ser 0,60 para  $[\text{AH}_2]_o=20 \text{ mM}$  y 1,6 para  $[\text{AH}_2]_o=0,38 \text{ mM}$ . El mayor grado de disociación a bajas concentraciones justifica el cambio en la relación de intensidad de corriente. El anión radical  $\text{AH}_2^{\bullet -}$  formado en E1 reacciona con  $\text{AH}_2$  para formar  $\text{AH}_3^\bullet$  por transferencia de protones (etapa Q1 + Q6), que se reduce más fácilmente

que el sustrato orgánico neutro  $AH_2$  (**Esquema III.5**). Como resultado la primera y la segunda reducción ocurren al mismo potencial ( $E_{pc1,DMF}$ ) y la reducción global corresponde a un paso de dos electrones ( $pc1_{,DMF}$ ).

Un experimento de electrólisis a potencial controlado de ALZ en solución de DMF realizado sobre el primer pico catódico ( $E_{apl} = -1,20$  V) produce una solución violeta. El VC y el espectro UV-Vis de esta solución violeta son similares a los medidos para ALZ en presencia de base agregada (**Figuras III.3 y III.9**). Una banda de absorción a 550 nm se muestra en el espectro UV-Vis de la solución violeta. Este máximo de absorción se asigna a la especie  $AH^-$  [126]–[128]. Este experimento confirma la presencia de la segunda etapa (Q1 + Q6) en el **Esquema III.5** (*ver un estudio más completo en capítulo IV*).

La presencia de la especie  $AH_2$  y  $AH^-$  en la solución inicial está soportada por su espectro UV-Vis. Los espectros UV-Vis de ALZ en solución de DMF y en los diferentes solventes no acuosos utilizados en este trabajo se muestran en la **Figura III.7** (DMF: línea de puntos). Estos espectros presentan dos máximos de absorción a 429 y 555 nm, que corresponden a las especies  $AH_2$  y  $AH^-$ , respectivamente.

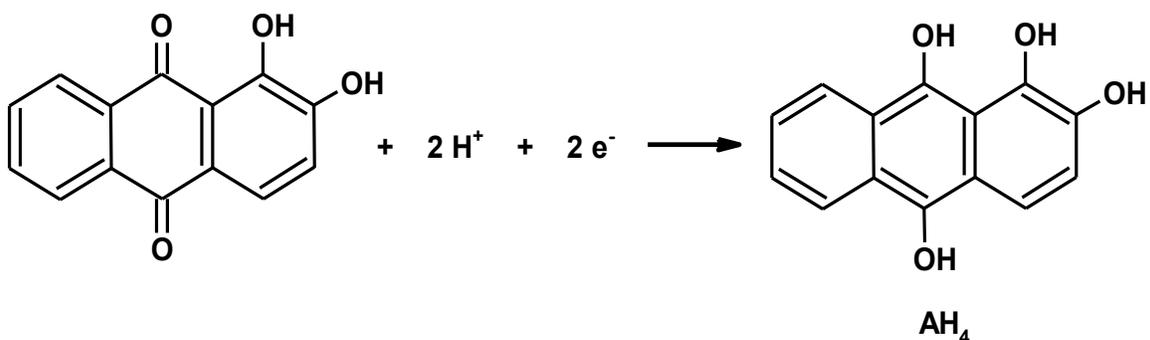
La reacción global (RG) que corresponde con el **Esquema III.5** es:  $2 AH_2 + 2e \rightleftharpoons AH^- + AH_2^{2-} + H^+$



**Figura III.10.** VC barrido catódico de la ALZ en diferentes concentraciones en solución de DMF: 20 mM (—) y 0,38 mM (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,10 M. Los  $V_sC_s$  están corregidos por la línea de base.

#### III.4.1.2. Efecto del agregado de una fuente de protones

La principal reacción de electroreducción en la presencia de ácido (TFA anhidro) agregado en exceso es la generación del tetrahidroxiderivado de ALZ (AH<sub>4</sub>) (**Esquema III.6**) [147], [149], [150].

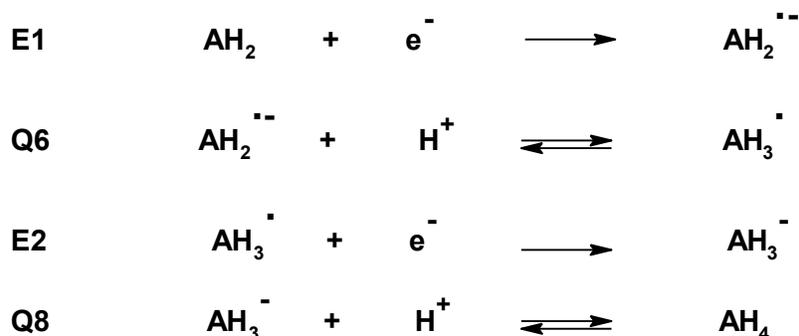


**Esquema III.6.** Principal reacción de electroreducción de ALZ en solución de DMF en presencia de una fuente de protones.

En presencia de una fuente de protones, el mecanismo de la reacción de electrodo se modifica de acuerdo con la concentración y la naturaleza de la fuente de protones

agregada. Los resultados mostrados en las **Tablas III.1** y **III.2** son los medidos en los voltamperogramas registrados en presencia de exceso de TFA ( $R_{\text{ácido}} = [\text{TFA}]/[\text{colorante}]$  ca. 5). Por adiciones posteriores de ácido esos  $V_s C_s$  no cambiaron.

El camino más probable en presencia de un exceso de ácido (no existen  $\text{AH}^-$  y  $\text{A}^{2-}$ ) es el bien conocido mecanismo EQEQ con  $E2 < E1$  [54], que también se propone para la electroreducción de ALZ en solución de ACN en presencia de ácido agregado [151].

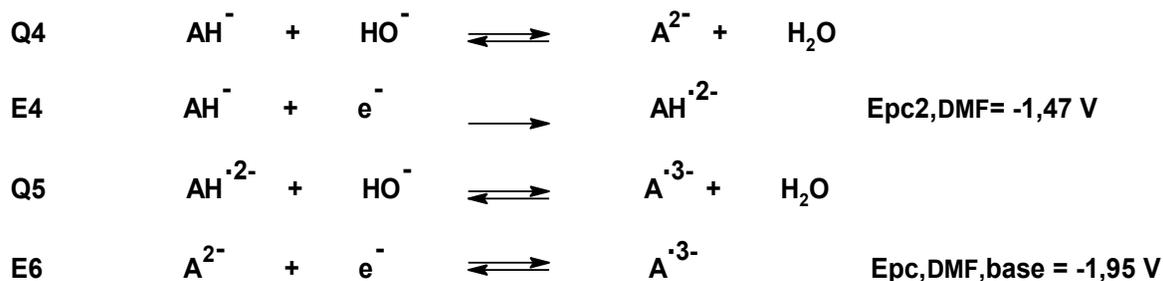


**Esquema III.7.** Mecanismo de electroreducción de ALZ en solución de DMF en presencia de una fuente de protones.

La secuencia de las reacciones en el **Esquema III.7** se describe como dos procesos de transferencia de electrones acoplados a la reacción química de transferencia de protones, es decir un mecanismo EQEQ (o EHEH). Los experimentos VC revelan que la electroreducción de ALZ en solución DMF en presencia de un exceso de ácido agregado ocurre en un único proceso ( $E_{\text{pc,DMF,ácido}} = -0,99 \text{ V}$ ) en el barrido catódico inicial con la correspondiente señal anódica en el barrido de retorno. La cuasirreversible cupla redox se muestra en la **Figura III.4**. Esta señal está en concordancia con el bien conocido mecanismo de reducción de dos electrones y dos protones [152]. La protonación previa de ALZ se excluye debido a la baja basicidad de los oxígenos carbonílicos-quinónicos y fenólicos en los solventes no acuosos y porque el pico anódico original cuasirreversible (ver sección III.4.3. *Comportamiento anódico de ALZ y los otros colorantes*) no se modifica cuando se agrega TFA al medio electrolítico.

### III.4.1.3. Efecto de la base agregada

La adición de KOH en relación molar  $R_{\text{base}}$  creciente a una solución de ALZ en DMF resulta en una desaparición sucesiva de los picos  $pc_{1,\text{DMF}}$  y  $pc_{2,\text{DMF}}$  (**Figura III.3**). Al mismo tiempo, aparece y aumenta en intensidad de corriente un nuevo pico catódico reversible a  $E_{\text{pc,DMF,base}} = -1,95 \text{ V}$ , muy cercano al  $pc_{3,\text{DMF}}$  medido en ausencia de base. Para valores de relaciones molares  $R_{\text{base}}$  intermedios (por ejemplo  $R_{\text{base}}$  ca. 1) el VC muestra dos picos catódicos (**Figura III.3**, línea discontinua) y para valores mayores de  $R_{\text{base}}$  (por ejemplo  $R_{\text{base}} > 2$ ) se observa únicamente una nueva cupla redox reversible (**Figura III.3**,  $R_{\text{base}}$  ca. 11, línea continua). Para racionalizar los cambios en el VC en presencia de base agregada se postula el mecanismo mostrado en el **Esquema III.8**.



**Esquema III.8.** Mecanismo de electroreducción de ALZ en solución de DMF y en presencia de base en relación molar intermedia ( $R_{\text{base}} = [\text{ALZ}]/[\text{KOH}]$  ca. 1).

El anión  $\text{A}^{2-}$  es la especie predominante para altos valores de  $R_{\text{base}}$  ( $R_{\text{base}} > 2$ ) y la única reacción posible es su electroreducción reversible (E6, **Esquema III.8**). La no disponibilidad de protones hace que la reacción se detenga en esta etapa. La electroreducción del anión radical  $\text{A}^{\cdot 3-}$  es menos probable y posiblemente se produce fuera de la ventana de potencial útil del solvente. La función corriente para el pico a  $E_{\text{pc,DMF,KOH}} = -1,95 \text{ V}$  (**Figura III.3**) es  $64 \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ M}^{-1} \cdot 10^{-3}$  (**Tabla III.1**). Este valor es aproximadamente la mitad del valor medido en ausencia de la base (**Tabla III.1**, tres picos catódicos ( $pc_{1-3}$ ):  $57 + 24 + 35 = 116 \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ M}^{-1} \cdot 10^{-3}$ , dos electrones). Por lo tanto, la ALZ intercambia un electrón por molécula para  $R_{\text{base}} > 2$ .

Algunos autores [139] postulan la electroreducción directa de la especie neutra ( $\text{AH}_2$ : varios hidroxilos-9,10-antraquinonas en medio básico acuoso, incluso con una alta

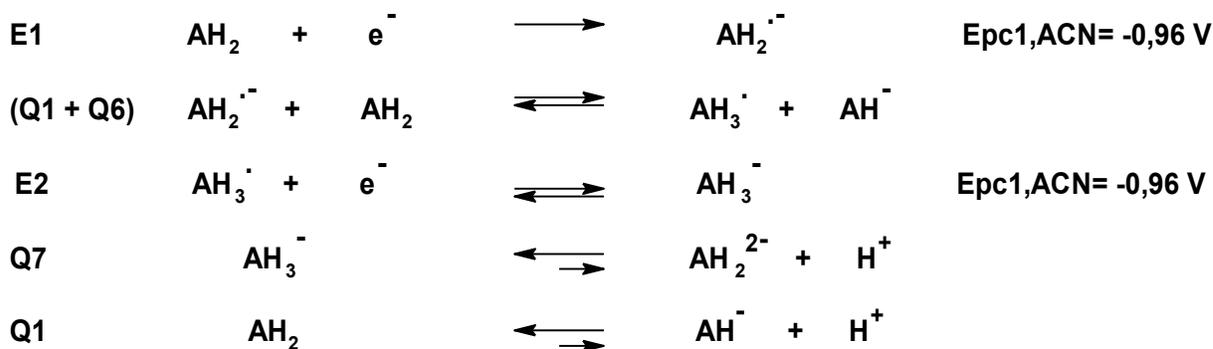
relación molar  $[\text{NaOH}]/[\text{colorante}]$  ca. 200). Los resultados VC y espectrofotométricos obtenidos en este trabajo de Tesis doctoral invalidan ese mecanismo.

#### III.4.1.4. Alizarina en otros solventes

El comportamiento electroquímico de ALZ en solución de los otros solventes (en ausencia o en presencia de ácido o base) presenta algunas diferencias y ciertas similitudes con el comportamiento en DMF, que dependen del solvente. El comportamiento de electroreducción de ALZ en solución de los solventes no acuosos (excepto DMF) se discute a continuación.

##### III.4.1.4.1. En ausencia de ácido o base agregados

Los  $V_s C_s$  medidos para ALZ en solución de ACN, DMA, HMPA, MeOH, Py, DMSO y PC muestran tres picos catódicos, pero sus potenciales de pico y las intensidades de corriente relativas son significativamente diferentes a los medidos en solución de DMF (**Tabla III.1**). Por ejemplo, para ALZ en solución ACN (**Figura III.6**), el pico catódico a menor potencial catódico ( $pc1_{,ACN}$ ,  $E_{pc1,ACN} = -0,96$  V,  $fc_{pc1,ACN} = 71$  A  $V^{-1/2}$   $s^{1/2}$   $M^{-1}$   $10^{-3}$ ) es proporcionalmente mucho más intenso que los demás ( $E_{pc2,ACN} = -1,27$  V y  $E_{pc3,ACN} = -1,48$  V;  $fc_{pc2,ACN} = 14$  y  $fc_{pc3,ACN} = 8$  A  $V^{-1/2}$   $s^{1/2}$   $M^{-1}$   $10^{-3}$ , respectivamente), es decir  $fc_{pc1,ACN}/fc_{pc2,ACN}$  ca. 5,1 y  $fc_{pc1,ACN}/fc_{pc3,ACN}$  ca. 8,9 en ACN, mientras  $fc_{pc1,DMF}/fc_{pc2,DMF}$  ca. 2,4 y  $fc_{pc1,DMF}/fc_{pc3,DMF}$  ca. 1,6 en solución de DMF. Este comportamiento podría explicarse como el resultado de la disminución de la primera constante de disociación de ALZ en ACN comparado con DMF (Q1, **Esquema III.9**), por lo que la especie predominante en ACN es la molécula neutra ( $AH_2$ ). Esta afirmación se apoya en los resultados de espectrofotometría UV-Vis y por los datos de pKa para fenoles en solución de solventes orgánicos publicados en la literatura [153]. El espectro UV-Vis de ALZ en solución ACN presenta una banda de absorción con un máximo a  $\lambda_{max} = 424$  nm (**Figura III.7**) que corresponde especie neutra  $AH_2$ . Por lo tanto, en este solvente, la ruta principal está determinada por las etapas E1, (Q1 + Q6), E2, Q7 y Q1 (**Esquema III.9**).



**Esquema III.9.** Mecanismo de electroreducción de ALZ en solución ACN en ausencia de ácido o base agregada.

La posterior electroreducción de  $\text{AH}^-$  ( $pc2_{ACN}$ ) depende de la concentración de este anión proporcionado por el equilibrio Q1 prácticamente despreciable en solvente ACN (**Figura III.7**). La formación de  $\text{AH}_4$  (**Ecuación III.1**) que proporciona una pequeña concentración del anión  $\text{AH}^-$  (que es responsable de los pequeños picos más catódicos  $pc2_{ACN}$  a  $-1,27 \text{ V}$  y  $pc3_{ACN}$   $-1,48 \text{ V}$  en **Tabla III.1**), podría ser considerada como sustitución a la reacción (Q1 + Q8).

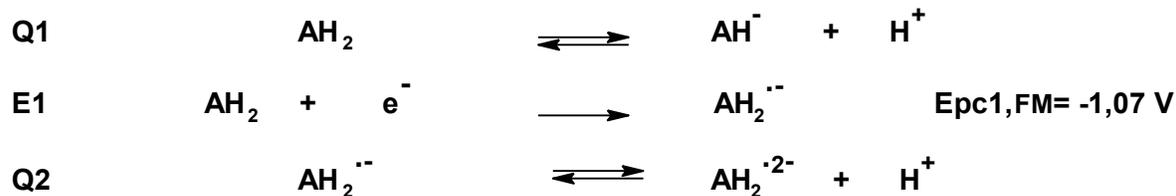


El comportamiento VC de ALZ en solución de DMSO, DMF, HMPA y PC es esencialmente el mismo que el medido en solución de DMF.

En el VC en reducción de ALZ en solución NMA (**Tabla III.1**), únicamente están presentes los dos picos a potenciales menos catódicos ( $E_{pc1,NMA} = -1,19 \text{ V}$  y  $E_{pc2,NMA} = -1,44 \text{ V}$ ). Probablemente, se puede racionalizar el comportamiento de manera similar a la explicación dada arriba para el solvente ACN.

El VC para ALZ en solución FM (ver Anexo III.A, **Figura III.3A**) muestra dos picos bien separados ( $E_{pc1,FM} = -1,07$  (reversible) y  $E_{pc2,FM} = -2,54 \text{ V}$  (irreversible)). Sin embargo, el primer paso de electroreducción está desplazado anódicamente  $0,12 \text{ V}$  con respecto a DMF ( $E_{pc1,DMF} = -1,19 \text{ V}$ ). La principal especie de ALZ en solución FM es  $\text{AH}^-$  como se muestra en el espectro UV-Vis ( $\lambda_{max}$   $550 \text{ nm}$ ) (**Figura III.7**). El valor de la función corriente para el  $pc1_{FM}$  ( $fc_{pc1,FM} = 28 \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ M}^{-1} \cdot 10^{-3}$ ) para la ALZ en solución FM corresponde a la transferencia de un electrón si se compara con el valor medido en solución de DMF

(dos electrones:  $57 + 24 + 35 = 116 \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ M}^{-1} 10^{-3}$  o 58 si se corrige por la viscosidad del solvente,  $\eta_{\text{DMF}, 25^\circ\text{C}} = 0,80 \text{ cP}$  y  $\eta_{\text{FM}, 25^\circ\text{C}} = 3,30 \text{ cP}$  [154]. El probable mecanismo de reacción se muestra en el **Esquema III.10**.



**Esquema III.10.** Mecanismo de electroreducción de la ALZ en solución de FM en ausencia de ácido o base agregado.

La especie  $\text{HA}^{2-}$  es irreversiblemente electroreducida a  $-2,54 \text{ V}$  (**Tabla III.1**; ver Anexo III.A, **Figura III.3A**). En el segundo paso electroquímico el radical dianión, producido en la primera etapa (E4) **Esquema III.2** y también en Q2, se reduce de forma irreversible al trianión. La irreversibilidad se explica suponiendo una protonación rápida e irreversible del trianión.

Es conocido que el solvente FM tiene una alta constante dieléctrica (109,5 [154]), y un considerablemente alto número aceptor de Gutmann ( $\text{NA} = 40$  [105]), además de tener la capacidad para formar enlaces por puente de hidrógeno. Estas propiedades características del solvente permiten una importante estabilización de la especie aniónica  $\text{HA}^{2-}$  que, junto con Q2, hace que el proceso de transferencia de carga (E4) ocurra a un potencial menos catódico que en DMF (**Tabla III.1**), y también podrían explicar el alto potencial catódico para la electroreducción de  $\text{HA}^{2-}$  en FM.

Para ALZ en solución NMF, el VC muestra dos picos catódicos muy cercanos a  $E_{\text{pc1,NMF}} = -1,15 \text{ V}$  (hombro) y  $E_{\text{pc2,NMF}} = -1,32 \text{ V}$  (**Tabla III.1**, ver Anexo III.A **Figura III.5A**) y, en el espectro UV-Vis (**Figura III.7**) se observa una única banda de absorción a  $550 \text{ nm}$  que indica que el colorante se encuentra completamente monodisociado en este solvente, siendo la especie electroactiva  $\text{AH}^-$ , como en el solvente FM. NMF tiene un número aceptor ( $\text{NA} = 32$  [105]) más pequeño y una menor capacidad para formar enlace de hidrógeno que FM, pero su constante dieléctrica es muy alta ( $182,4$  [105]). Por lo tanto, el VC de ALZ en solución NMF debería presentar principalmente la electroreducción de

esta especie como se muestra en la **Figura III.5A** (ver Anexo III.A), y el mecanismo redox es el mismo que en FM.

#### **III.4.1.4.2. En presencia de ácido agregado**

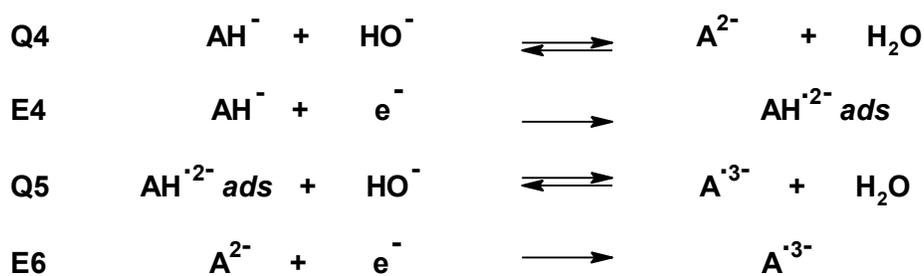
Los  $V_sC_s$  medidos para ALZ en solución de todos los solventes investigados en presencia de ácido agregado ( $R_{\text{ácido}} = [\text{TFA}]/[\text{ALZ}] > 5$ ) muestran un único pico catódico con una intensidad de corriente correspondiente a ca. dos electrones. En todos los casos el pico catódico está a un potencial menos catódico que el pico para el primer proceso de transferencia de carga en ausencia de ácido. El mecanismo redox es el mismo que el propuesto para el solvente DMF.

#### **III.4.1.4.3. En presencia de base agregada**

Los  $V_sC_s$  medidos para ALZ en solución de los otros solventes estudiados diferentes de DMF en presencia de una elevada relación molar  $R_{\text{base}}$  ( $R_{\text{base}} > 5$ ) muestran una cupla catódica reversible. El efecto del solvente sobre el potencial y la intensidad de corriente de la cupla catódica en presencia de base agregada de se muestra en la **Tabla III.1**. En general, el proceso catódico ocurre a potenciales menos catódicos para los solventes con alto valor NA (por ejemplo, FM= 40, MeOH= 41, EtOH= 37) y con capacidad para formar enlace de hidrógeno, que para solventes con menor valor de NA (por ejemplo, DMA= 14, DMSO= 19, HMPA= 11) y sin capacidad para formar enlace de hidrógeno. El efecto del solvente sobre el potencial redox se interpreta en base a interacción entre el soluto y el solvente, como enlace de hidrógeno, interacciones ácido-base de Lewis y el apilamiento- $\pi$  ( $\pi$ -stacking) de los anillos aromáticos. La capacidad para formar enlaces por puente de hidrógeno y la elevada acidez Lewis (NA) de los solventes tales como FM, MeOH y EtOH permiten que ellos estabilicen favorablemente la especie  $A^{3-}$  (E6, **Esquema III.11**) observándose la cupla redox a un potencial menos catódico que en solventes con menor NA y sin capacidad para formar enlaces de hidrógeno. El enlace de hidrógeno reduce la densidad de electrones sobre los átomo(s) oxígeno carbonílicos-quinónicos y por lo tanto aumenta la naturaleza electrofílica del sistema aromático y estabiliza el radical anión  $A^{3-}$  formado en el proceso de transferencia de carga [155].

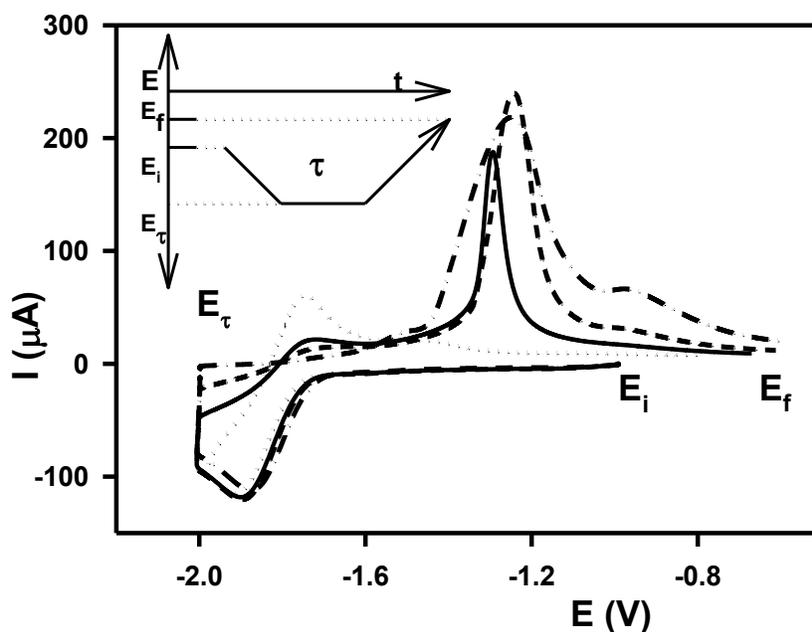
Un comportamiento electroquímico particular, se observa en el VC registrado para ALZ en solución DMA en presencia de base. Para concentraciones intermedias de base ( $R_{\text{base}}$  ca. 2), el VC muestra un proceso catódico de adsorción sobre el electrodo de

carbono vítreo en el primer barrido catódico, que es detectado en el subsiguiente barrido anódico. Esta adsorción es afectada por la concentración de la base agregada y por las variables electroquímicas como son la velocidad de barrido de potencial, el límite de potencial en el barrido catódico y el tiempo de espera en la parada de potencial al potencial del límite catódico. En la **Figura III.11** y en la **Figura III.12** se muestran algunos ejemplos. El VC para la ALZ en solución DMA en ausencia de base es similar al medido en DMF. En presencia de base agregada, para concentraciones de KOH intermedias (por ejemplo,  $R_{\text{base}}$  ca. 2, **Figuras III.11**), el intermediario aniónico (probablemente  $\text{AH}^{2-}$ ) generado en el primer barrido catódico es fuertemente adsorbido sobre el electrodo de carbono vítreo. La desorción correspondiente se observa en el barrido anódico subsiguiente como una onda cuyo máximo (potencial e intensidad corriente) y carga dependen del límite del potencial en el barrido catódico y del tiempo de parada de potencial en la zona de potencial electroadsorción. Durante las paradas de potencial, la superficie del electrodo es cubierta gradualmente por  $\text{AH}^{2-}$  (como una sal de  $\text{Na}^+$ , con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte). La especie electroadsorbida es electrooxidada en la superficie del electrodo durante el barrido anódico. Por lo tanto, el potencial para la electrooxidación depende del cubrimiento y, probablemente, de los cambios que se producen en la superficie [156]. Para mayores relaciones molares ( $R_{\text{base}} > 2$ ) no se observa el proceso de electroadsorción, la especie  $\text{AH}^-$  es transformada en  $\text{A}^{2-}$  y no se forma  $\text{AH}^{2-}$ . El nuevo mecanismo de reacción propuesto se muestra en el **Esquema III.11**.

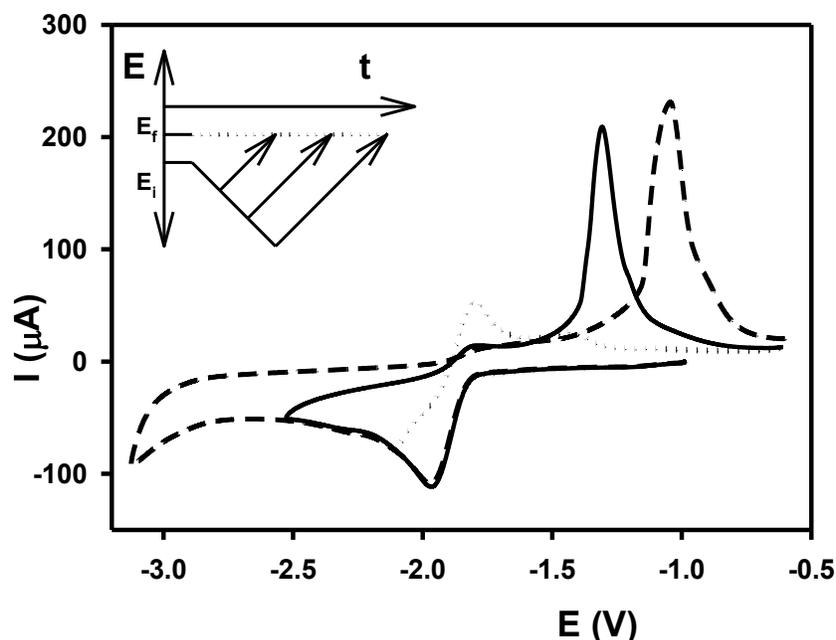


**Esquema III.11.** Mecanismo de electroreducción de la ALZ en DMA en presencia de base.

Durante el barrido catódico, la cantidad de la especie adsorbida  $[AH^{2-ads}]$  depende del tiempo que el electrodo permanece en la zona de potencial de electroadsorción. Para tiempos cortos, la electroadsorción casi no se produce, y se observa el proceso difusional de oxidación de  $AH^{2-}$  en el barrido anódico subsiguiente (Figura III.11, línea de puntos). Para tiempos más largos, la electrooxidación de la especie adsorbida se muestra por el pico anódico a potenciales por encima de -1,3 V. El grado de adsorción de  $AH^{2-}$  también depende del límite de potencial en el barrido catódico (Figura III.12).



**Figura III.11.** Barridos catódicos VC para ALZ 5,08 mM en DMA con agregado de KOH 10 mM a diferentes tiempos, a un potencial controlado de -2,0 V ( $E_{\tau}$ ): 0 s (•••); 2 s (— — —); 5 s (————) y 60 s (—•—). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $NaClO_4$  0,10 M.



**Figura III.12.**  $V_sC_s$  barridos iniciales catódicos de la ALZ 5,08 mM en DMA, con agregado de KOH 10 mM, para diferentes límites catódicos. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.

#### III.4.2. Otros colorantes derivados de la antraquinona

Los resultados de los  $V_sC_s$  medidos para PP, QZ, ALZ y AC en solución de cuatro solventes seleccionados (DMSO, FM, NMF y TMU) se muestran en la [Tabla III.2](#). Las observaciones experimentales que merecen especial consideración y su racionalización se resumen a continuación.

- a) Los  $V_sC_s$  medidos para los colorantes en solución de DMSO en ausencia de ácido o base anhidros agregados, muestran más o menos solapamiento de los picos de electroreducción ([Tabla III.2](#), [Figura III.6](#)). Por ejemplo, PP (tres protones fenólicos ácidos) muestra cinco picos y QZ (cuatro protones ácidos) cuatro picos. El mayor número de equilibrios de disociación ácido-base involucrados y las posibles transferencias de protones son responsables de la detección de estos procesos de transferencia de electrones. El comportamiento electroquímico VC y espectroscópico UV-Vis de PP y los otros colorantes en solución FM, NMF o TMU son similares a los comportamientos electroquímicos y espectroscópicos de ALZ en estos solventes. Algunos ejemplos se muestran en el Anexo III.A ([Figura III.6A](#)).

- b) Los potenciales de pico de reducción medidos en presencia de agregados de ácido se desplazan hacia potenciales menos catódicos vs.  $E_{pc1,colorante,solvente}$  medido en ausencia de ácido. El efecto del solvente sobre la magnitud del desplazamiento se muestra en la **Tabla III.2**. Así, por ejemplo, no se observa corrimiento alguno para PP y AC en solución de DMSO, mientras que para AC en solución FM, el cambio es ca. 730 mV. Este comportamiento puede racionalizarse en términos de la constante de disociación del ácido agregado (TFA) en los diferentes solventes [152], [66]. El grado de disociación de TFA es mayor en solventes con altos constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) y NA (por ejemplo, FM,  $\epsilon = 109$ , NA = 40), por tal motivo, el desplazamiento del potencial causado por el ácido agregado es mayor que el desplazamiento observado en solventes con constante dieléctrica menor (por ejemplo, DMSO,  $\epsilon = 47$ , NA = 19).
- c) La sustitución de un átomo de hidrógeno en el enlace  $C_{aromático}-H$  de la ALZ por una sal sódica del grupo sulfónico ( $-SO_3^- Na^+$ ) en ALS no modifica la respuesta VC del colorante en solución. La carga negativa del grupo sulfonato dispersada sobre los tres átomos de oxígeno y el catión  $Na^+$  compensan el fuerte efecto atractor de electrones del grupo sulfónico ( $-SO_3H$ ).
- d) Algunos colorantes precipitan en varios solventes en presencia de base agregada (**Tabla III.2**) probablemente como consecuencia de una competencia entre la capacidad del solvente para solvatar las especies con cargas negativas o positivas (catión del electrolito soporte) y el efecto de ion común responsable de la disminución de la solubilidad de una especie iónica cuando se añade a la solución un compuesto soluble (electrolito de soporte) que contiene uno de los iones ( $Na^+$ ) del precipitado. En estas condiciones no se observan picos anódicos o catódicos en el intervalo disponible de potencial. Algunos ejemplos se muestran en las **Tablas III.1**, **III.2**, **Figuras III.5** (ALZ en ACN, línea guion-punto) y en el Anexo III.A en la **Figura III.7A** (AC en TMU, línea de guion y punto).

#### III.4.3. Comportamiento anódico de ALZ y los otros colorantes

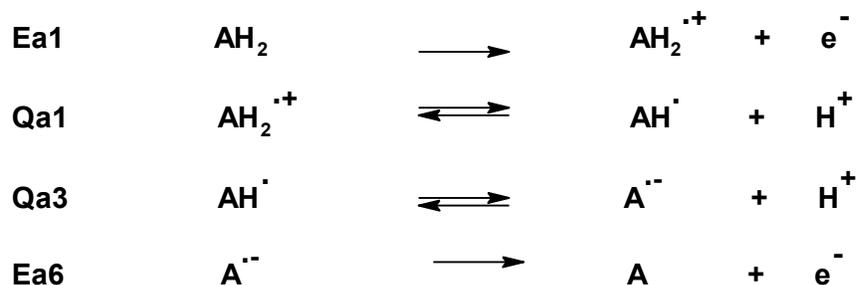
Los picos observados en los barridos iniciales anódicos en los experimentos VC están relacionados con la electrooxidación de la porción estructural fenólica en la

molécula del colorante [150]:  $AH_2 \rightleftharpoons A + 2 H^+ + 2e^-$ , donde **A** (**Esquema III.3**) es el compuesto tetracarboxílico.

El mecanismo de la reacción de electrodo general propuesto se muestra en el **Esquema III.2**. Los siguientes aspectos son particularmente notables y merecen ser discutidos.

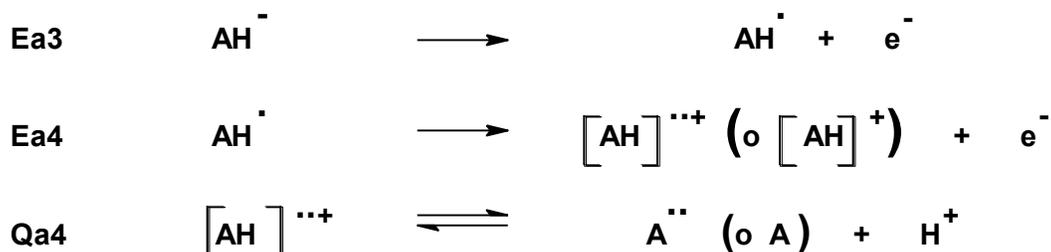
- a) La reacción de electrooxidación de  $AH_2$  en DMF y otros solventes es cuasirreversible (**Figuras III.1, III.5 y III.11A** ver Anexo III.A) y la reacción inversa parece ser la regeneración de  $AH_2$  (ver Anexo III.A, **Figura III.11A**, línea de puntos). Esta suposición está apoyada por el hecho de que en el barrido catódico subsiguiente al barrido anódico inicial, la intensidad de la corriente de pico correspondiente a la reducción de  $AH_2$  en DMF ( $E_{pc1,DMF} = -1,19$  V) es similar a la medida en el primer barrido catódico (ver Anexo III.A, **Figura III.11A**).
  
- b) La producción de protones en la reacción de electrooxidación de  $AH_2$  se evidencia en el VC en el barrido catódico subsiguiente. Por ejemplo, para ALZ en solución de DMF, el pico correspondiente a la electrooxidación de ALZ en el primer barrido anódico se observa a  $E_{pa,DMF} = +0,68$  V, mientras que en el barrido catódico subsiguiente, los protones formados producen un pico previo (prepico) al correspondiente primer proceso de electroreducción de la molécula ALZ (ver Q6 y/o Q8 en el **Esquema III.7**). La intensidad de corriente del prepico aumenta cuando en el barrido inicial anódico se realizan paradas de potencial (ver Anexo III.A, **Figura III.11A**, parada de potencial durante  $\tau$ : 0, 15 y 60 s).
  
- c) Para algunos sistemas colorante/solvente, el potencial de pico y la intensidad de corriente de pico en el proceso de electrooxidación no se modifican significativamente por la adición de ácido. Algunos ejemplos son ALZ en ACN, DMA, DMSO, EtOH o TMU; PP en TMU; QZ, AC y ALS en DMSO, o ALS en TMU (**Tablas III.1 y III.2**). Este comportamiento está relacionado con la extensión de la disociación en la molécula del colorante. Un ejemplo típico es la molécula ALZ en ACN, solvente en el cual la ALZ existe prácticamente sin disociar (**Figura III.8**). En estas condiciones, la adición de ácido no afecta al mecanismo de reacción debido a que el reactivo de partida no se modifica por la presencia de ácido agregado. Para este tipo de solventes, el

mecanismo más probable puede ser Ea1-Qa1-Qa3-Ea6 (**Esquema III.12**) en ausencia y en presencia de ácido agregado. El proceso global observado en la onda de oxidación  $E_{pa,ACN} = +1,14V$  (**Tabla III.1** y **Figuras III.1, III.5**) muestra dos transferencia de electrones, como es predecible.

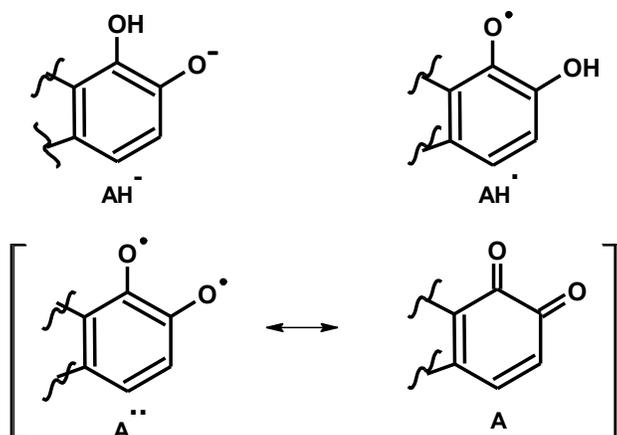


**Esquema III.12.** Mecanismo de electrooxidación de la ALZ en ACN en ausencia de ácido o base agregada.

Para otros sistemas colorante/solvente donde la molécula del colorante se encuentra altamente disociada, como por ejemplo ALZ en NMF (**Figura III.8**) o PP en FM (ver Anexo III.A, **Figura III.12A**), las siguientes ecuaciones (**Esquema III.13**) deben ser agregadas al **Esquema III.12**, debido a que también es posible la electrooxidación de  $\text{AH}^-$ .



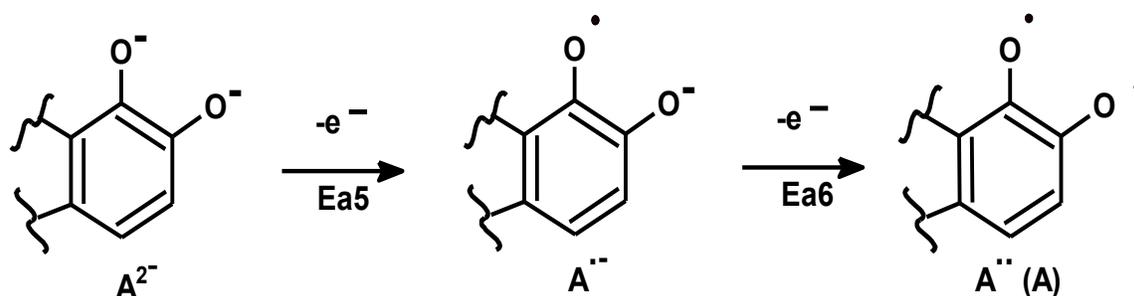
donde:



**Esquema III.13.** Mecanismo de electrooxidación de la ALZ en NMF en ausencia de agregado de ácido o base.

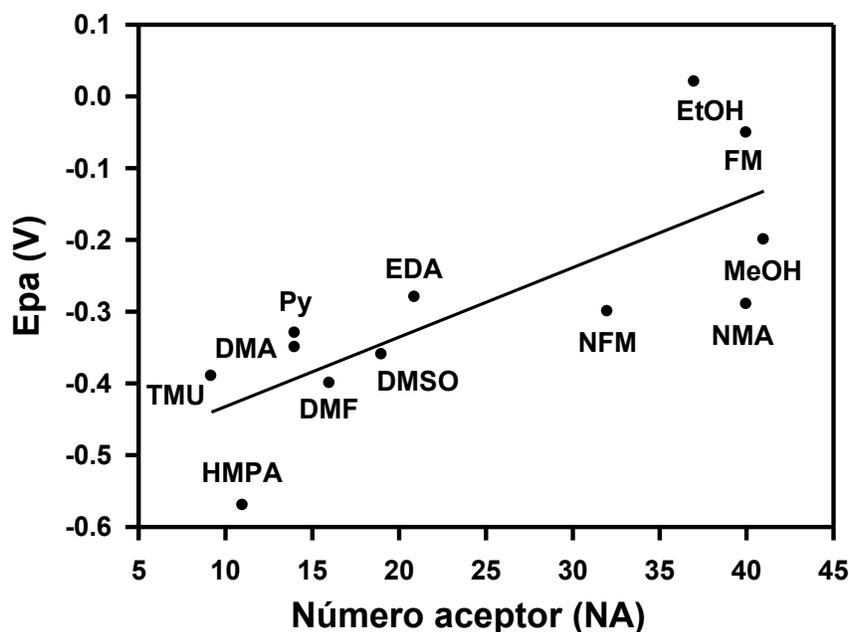
De acuerdo con el **Esquema III.13**, el potencial de pico de electrooxidación depende de la posición del equilibrio Q1 (**Esquemas III.2** y **III.10**). Por ejemplo, ALZ en solución de NMF (alta constante de disociación ácida para los grupos HO-fenólicos) en ausencia de ácido, se observa el máximo del pico de electrooxidación a +0,10 V, y se desplaza anódicamente en 0,49 V en presencia de ácido agregado (ver Anexo III.A, **Figura III.5A**).

- a) La electrooxidación de ALZ y los otros colorantes en solución y en presencia de base (por ejemplo, **Figura III.2**, y ver Anexo III.A, **Figuras III.5A** y **III.6A**) ocurre a un potencial anódico menor que en ausencia de base. La formación de las especies AH<sup>-</sup> y A<sup>2-</sup> más fácilmente oxidables en la solución en presencia de base agregada (**Esquema III.14**) son responsables del desplazamiento en el pico de electrooxidación.



**Esquema III.14.** Mecanismo de electrooxidación de la ALZ en presencia de un exceso de base.

- b) Existe un efecto del solvente sobre el potencial de pico anódico medido para valores altos de la relación molar  $R_{base}$  ( $R_{base} > 5$ ). Nuevamente, este efecto se puede racionalizar mediante parámetros empíricos del solvente. El potencial de pico de electrooxidación para ALZ en presencia de base agregada y su dependencia con el parámetro NA para diversos solventes se muestran en la **Figura III.13**. Los solventes con valores de NA bajos (TMU, HMPA, o DMF) tienen poca capacidad para estabilizar al dianión ( $A^{2-}$ ). Por lo tanto,  $A^{2-}$  es más fácilmente oxidable y su potencial de pico de electrooxidación se observa a valores menos anódicos.



**Figura III.13.** Dependencia del potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) para ALZ en solución, en presencia de agregados de base ( $R_{base} > 5$ ) con el número de aceptor de Gutmann (NA) del solvente. Electrolito soporte:  $NaClO_4$  0,10 M. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.

Las relaciones molares [KOH] o [TFA]/[colorante] para las cuales se han realizado los experimentos fueron elegidas con el fin de alcanzar un objetivo particular. Por ejemplo, la cantidad de base necesaria para alcanzar la neutralización total de un dado colorante en un determinado solvente justamente depende del solvente y del colorante en cuestión. De esta manera no es posible establecer una relación molar [KOH] o [TFA]/[colorante] fija para comparar. Los valores para estas relaciones molares dependen de los valores particulares de las constantes de acidez y basicidad del ácido, de la base y de los colorantes en un dado solvente.

#### III.4.4. Efecto del electrolito soporte

Todos los experimentos anteriores se realizaron con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte. Sin embargo, si se utilizan otros electrolitos como hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $\text{TBNPF}_6$ ) o sales de perclorato de amonio (PTEA o PTBA), los voltamogramas cambian considerablemente. En general, con las sales de amonio como electrolito soporte, en los  $V_s C_s$  se detecta un menor número de picos de electroreducción. Los voltamogramas de los colorantes en soluciones de solventes orgánicos medidos usando sales de amonio muestran sólo dos cuplas redox reversibles, similar a la respuesta típica de las quinonas (e.g. 9,10- antraquinona) en solución de solvente no acuoso en ausencia de ácido o base agregada. Este resultado ha llevado a la confusión de que la electroreducción de los colorantes procede sólo a través de la formación de un radical anión y un dianión. Cuando se emplean sales de sodio o de litio, la posibilidad de reacciones de complejación o la formación de pares iónicos [152], [157] entre las especies cargadas negativamente, como  $\text{AH}^{2-}$  o  $\text{AH}_2^{2-}$ , con los cationes  $\text{Na}^+$  o  $\text{Li}^+$  producen desplazamientos en algunos de los potenciales de pico de electroreducción, y en los  $V_s C_s$  se puede detectar un número mayor de picos de reducción. Este comportamiento refleja la estabilización de las formas reducidas en la presencia de iones metálicos. En general, se observan desplazamientos anódicos con respecto a la sal de amonio. Los iones tetraalquilamonio en solución no interaccionan químicamente a través de coordinación o enlace de hidrógeno ya que los números de coordinación de los elementos centrales en las especies (iones) están totalmente completos, además de su simetría tridimensional. Algunos experimentos se muestran en la **Figura III.10A** en el Anexo III.A.

### III.5. CONCLUSIONES

- En la caracterización electroquímica de los cinco colorantes hidroxiantraquinónicos en solución de solventes orgánicos se observan diferentes respuestas. Las electro-reducciones/oxidaciones se producen en las zonas de potencial accesibles. Las reacciones están fuertemente influenciadas por el medio (solvente, ácido o base, y el electrolito soporte). Los solventes modifican la respuesta electroquímica a través de su constante dieléctrica, capacidad para formar enlaces por puente de hidrógeno y las propiedadesceptoras/donoras de carga. Estas propiedades modifican el equilibrio de disociación de los HO-fenólicos y el grado de estabilización de las especies de cargadas (principalmente aniones). Los solventes con fuertes propiedadesceptoras favorecen la disociación de los grupos HO-fenólicos, incrementando la concentración de las especies desprotonadas de los colorantes en solución. Las especies protonadas, y parcial o totalmente desprotonadas se identifican mediante espectroscopía absorción UV-Vis. De acuerdo con nuestro conocimiento, éste es el primer trabajo que muestra con claridad y en solución de un número importante de diferentes solventes que los colorantes hidroxiantraquinónicos pueden encontrarse como molécula neutra, parcial o totalmente desprotonados en solución de numerosos solventes no acuosos en ausencia de ácido o base presentes.
- La electroreducción de las especies no disociadas (neutras) se ha postulado en la literatura para varias hidroxiantraquinonas en medio básico acuoso, incluso para una alta relación molar  $[NaOH]/[colorante]$ . Nuestros resultados voltamperométricos y espectrofotométricos muestran que esos enunciados deben ser rechazados. El proceso de electroreducción ocurre a un potencial más catódico en presencia de un exceso de base agregada que en ausencia de base, porque las especies aniónicas son las predominantes para relaciones molares ( $R_{base} = [base]/[colorante]$ ) altas. Un comportamiento electroquímico particular se observa para ALZ en solución DMA con base agregada para valores intermedios  $R_{base}$ . En esta condición experimental, en solución el colorante se encuentra monodisociado y su producto de reducción, el dianión radical, se electroadsorbe sobre el electrodo de carbono vítreo.
- La adición de ácido al medio electrolítico afecta el proceso de electroreducción de de acuerdo con el valor de la relación molar  $R_{ácido} = [ácido]/[colorante]$ . La

electrorreducción del colorante en presencia de ácido se produce a un potencial menos catódico que ausencia de ácido, facilitado de este modo el proceso de reducción del colorante. El comportamiento frente a la reducción en presencia de ácido está relacionado con la extensión de la disociación de la molécula del colorante en solución.

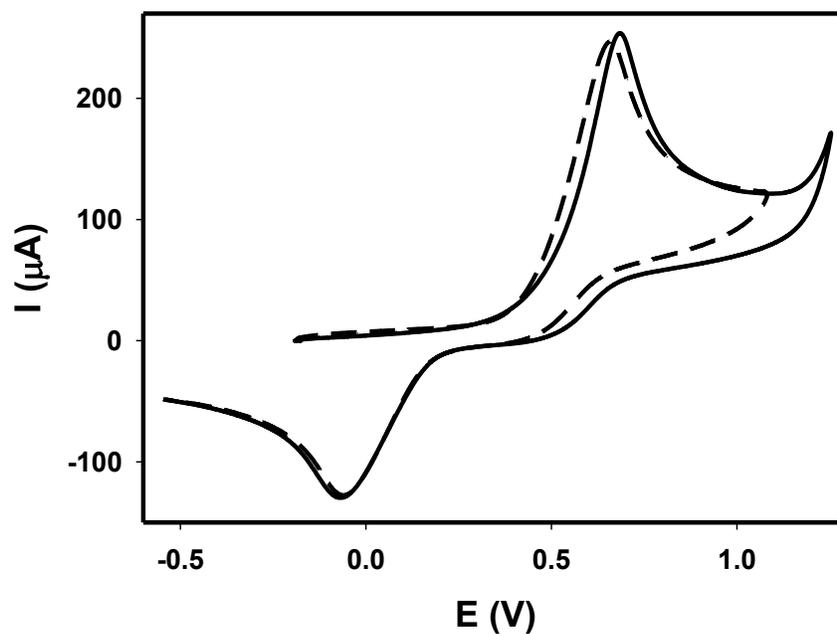
- El comportamiento de electrooxidación de los colorantes también está influenciado por la extensión de la disociación ácida de la molécula del colorante. Cuando la molécula del colorante no se encuentra disociada en un solvente dado, la adición de ácido no afecta el comportamiento anódico. Por otra parte, para otros sistemas colorante/solvente en los cuales la molécula de colorante está muy disociada, incluso sin base agregada, la electrooxidación se produce a un potencial menos anódico y en el VC se observa un efecto del ácido agregado.
- El estudio del efecto del electrolito soporte en el comportamiento electroquímico de los colorantes hidroxiantraquinónicos revela la confusión publicada en la literatura que la electroreducción de las hidroxiquinonas procede sólo a través de la formación de un radical anión y un dianión. Las sal de  $\text{Na}^+$  ( $\text{NaClO}_4$ ) como electrolito soporte permite observar por VC todos los procesos de transferencia de carga separados.
- A modo de comparación con compuestos relacionados (9,10-antraquinona y fenoles), es posible concluir que los productos de la reacción electroquímica de los colorantes proceden de la electroreducción de los grupos carbonilo de la quinona fuertemente influenciado por los HO-fenólicos, mientras que la electrooxidación se debe principalmente a las porciones estructurales fenólicas, modificada por los grupos quinónicos.
- Se propone un esquema general de reacción, que incluye todos los procesos de electroreducción/oxidación y los equilibrios químicos ácido-base. Además, se enfatizan y racionalizan las rutas de reacción más importantes para sistemas colorante/solvente particulares con o sin agregado de ácido o base.

- En base a los resultados obtenidos, se establecen las condiciones más apropiadas para llevar a cabo otros tipos de reacciones electroquímicas. Por ejemplo, se pueden considerar reacciones de electro-halogenación/nitración/cianación/alquilación. Como ejemplo, se sabe que los iones haluro, yoduro, bromuro y cloruro, se oxidan a potenciales de aproximadamente +0,1; +0,4 y +0,6 V, respectivamente. Por lo tanto, puede ocurrir la oxidación simultánea del haluro y del colorante, y así resulta habitual la introducción de haluros para producir derivados halogenados.

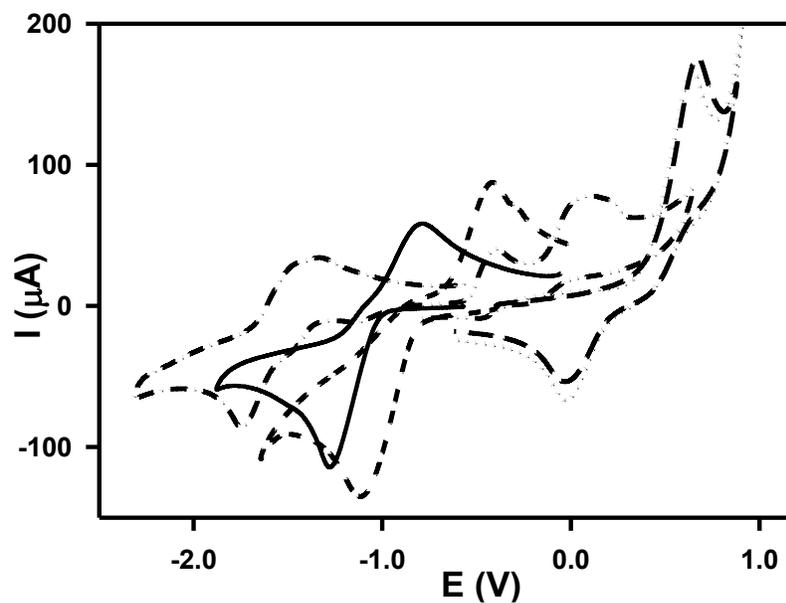
## ANEXO III.A

### Capítulo III. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLVENTES NO ACUOSOS

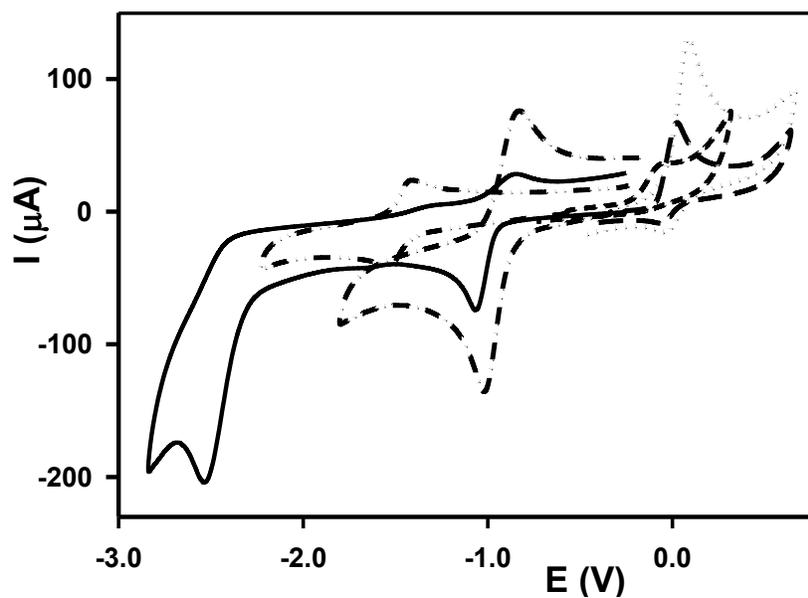
#### EFFECTO DEL MEDIO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO



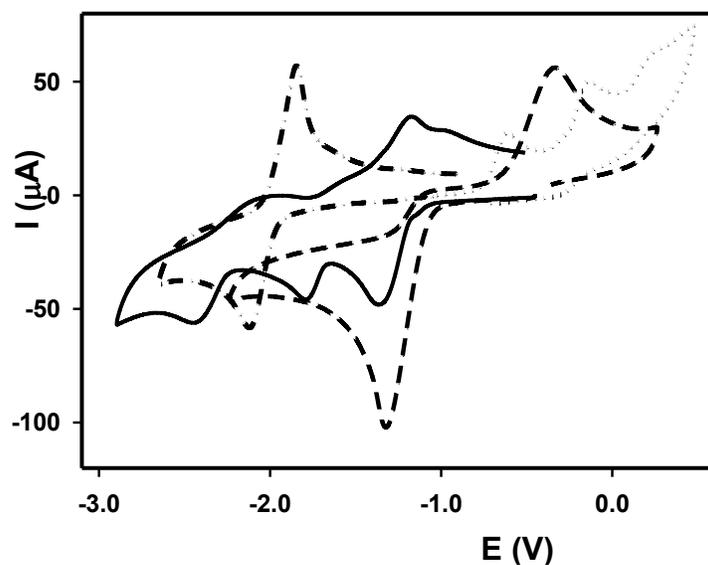
**Figura III.1A.**  $V_s C_s$  barridos anódicos para ALZ (5,04 mM) en DMF (—). Con agregado de TFA 12 mM (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



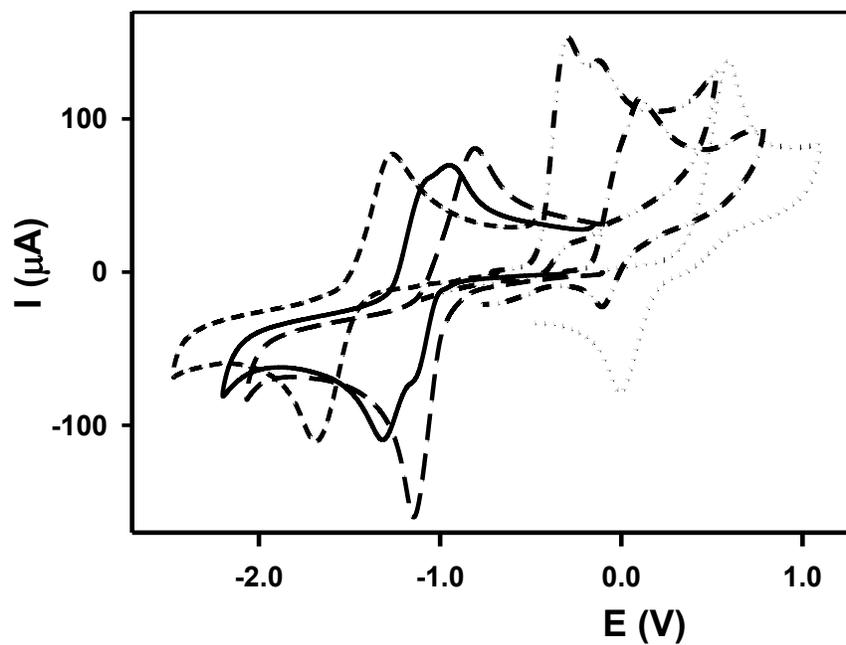
**Figura III.2A.**  $V_s C_s$  para ALZ 5,00 mM en TMU, barrido: catódico (—) y anódico (---). Con agregado de TFA 58 mM, barrido: catódico (- · -) y anódico (· · ·). Con agregado de KOH 280 mM, barrido: catódico (— · —) y anódico (— · —). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



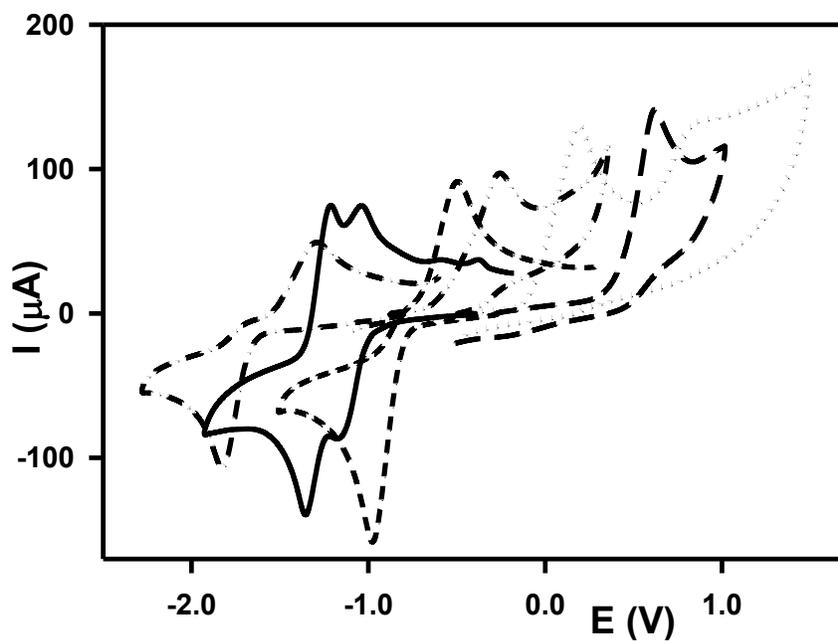
**Figura III.3A.**  $V_s C_s$  para ALZ 5,12 mM en FM, barrido: catódico (—) y anódico (---). Con agregado de TFA 50mM, barrido: catódico (— · —) y anódico (· · ·) exploración. Con agregado de 73 mM de KOH, barrido: catódico (— · · —) y anódico (- · -). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



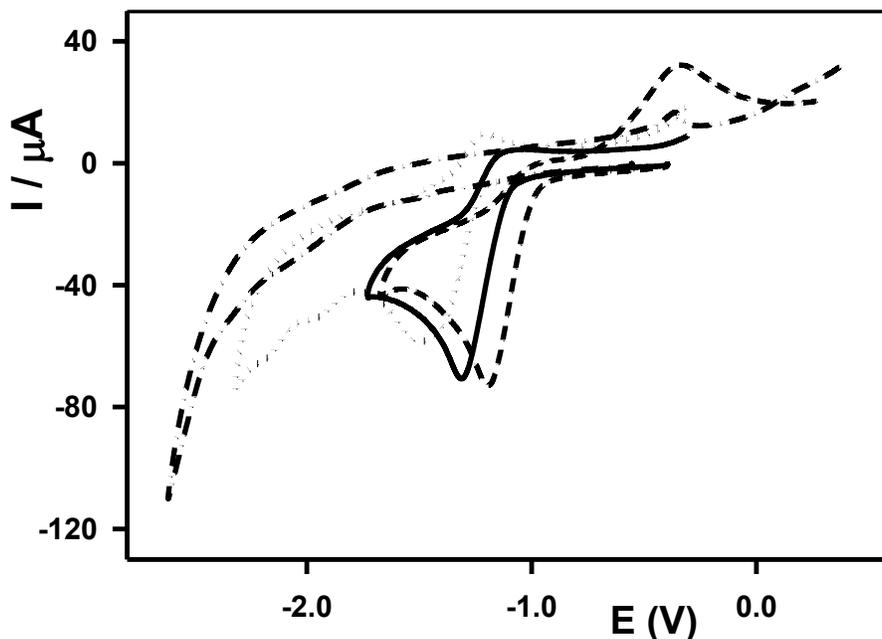
**Figura III.4A.**  $V_s C_s$  para ALZ 5,03mM en HMPA, barrido: catódico (—) y anódico (•••). Con agregado de TFA 105 mM, barrido catódico (— — —). Con agregado de KOH 21 mM, barrido catódico (—••—). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



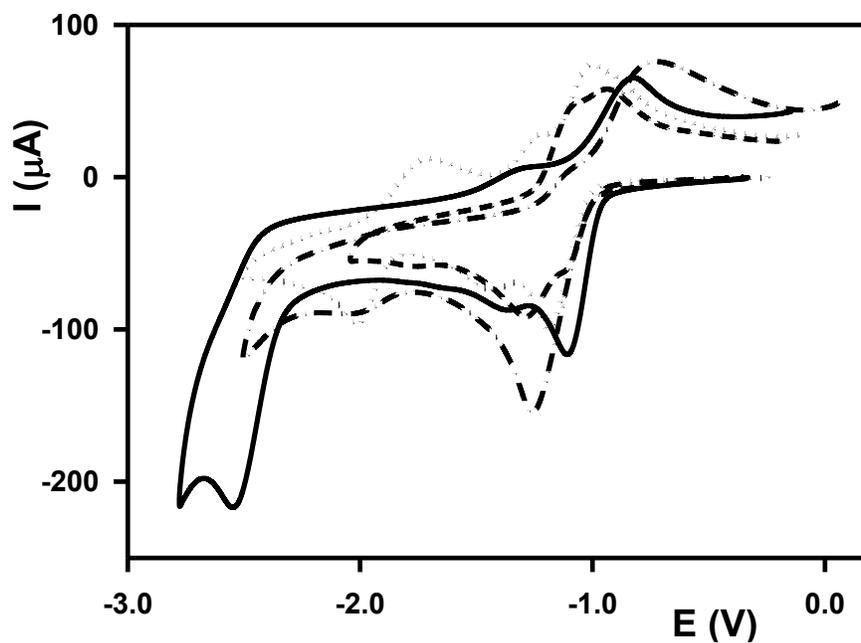
**Figura III.5A.**  $V_s C_s$  de la ALZ 5,12 mM en NFM, barrido: catódico (—) y anódico (—••—). Con agregado de 7,3 mM de TFA, barrido: catódico (— — —) y anódico (•••). Con agregado de KOH 3,9 mM, barrido: catódico (- - -) y anódico (—••—). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



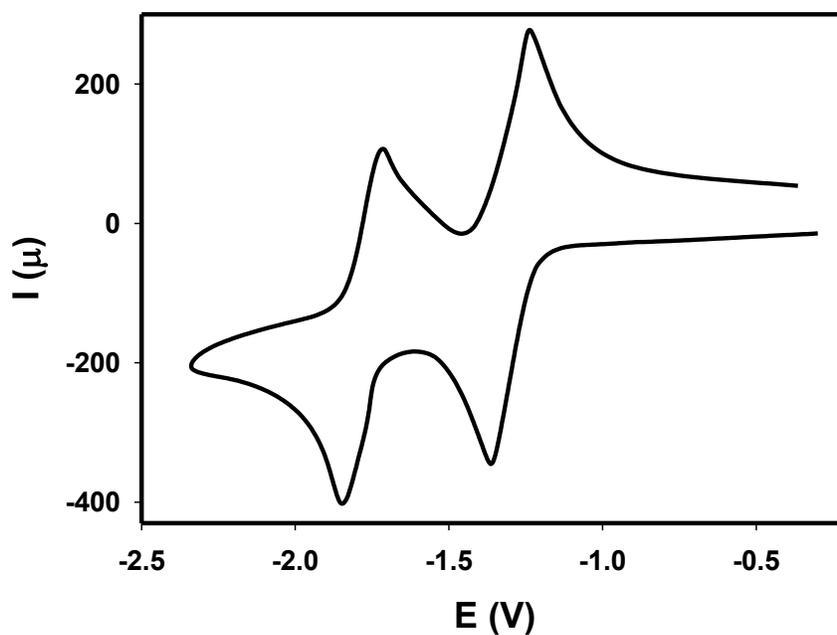
**Figura III.6A.**  $V_s C_s$  de la PP 5,02 mM en NMF, barrido: catódico (—) y anódico (•••). Con agregado de TFA 40 mM, barrido: catódico (- - -) y anódico (- · -). Con agregado de KOH 100 mM, barrido: catódico (- · ·) y anódico (- · · ·). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



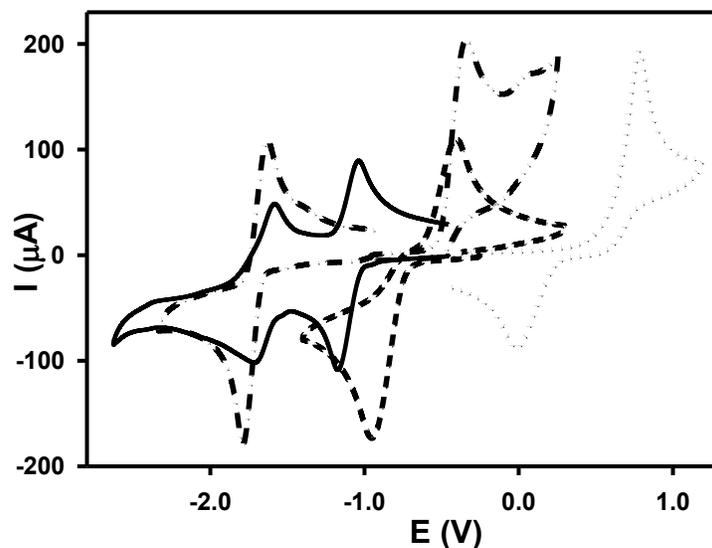
**Figura III.7A.**  $V_s C_s$  barridos iniciales catódicos de AC 5,12 mM en TMU. Medio neutro (—). Con agregado de TFA 43 mM (- - -). Con agregado de KOH: 23 mM (•••) y 110 mM (- · -). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



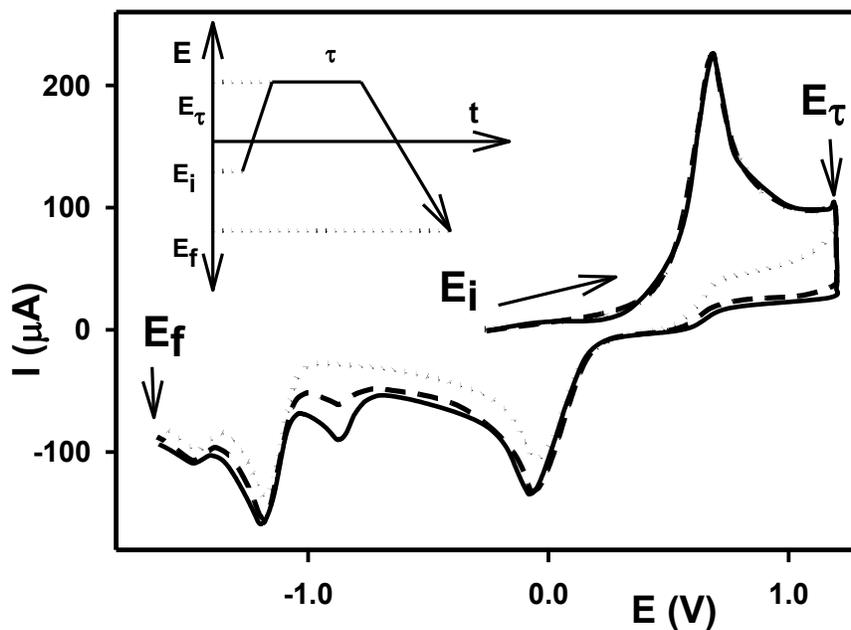
**Figura III.8A.**  $V_s C_s$  barridos iniciales catódicos para soluciones de ALS 5,1 mM en: FM (—), DMSO (···), NMF (---) y TMU (-·-). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



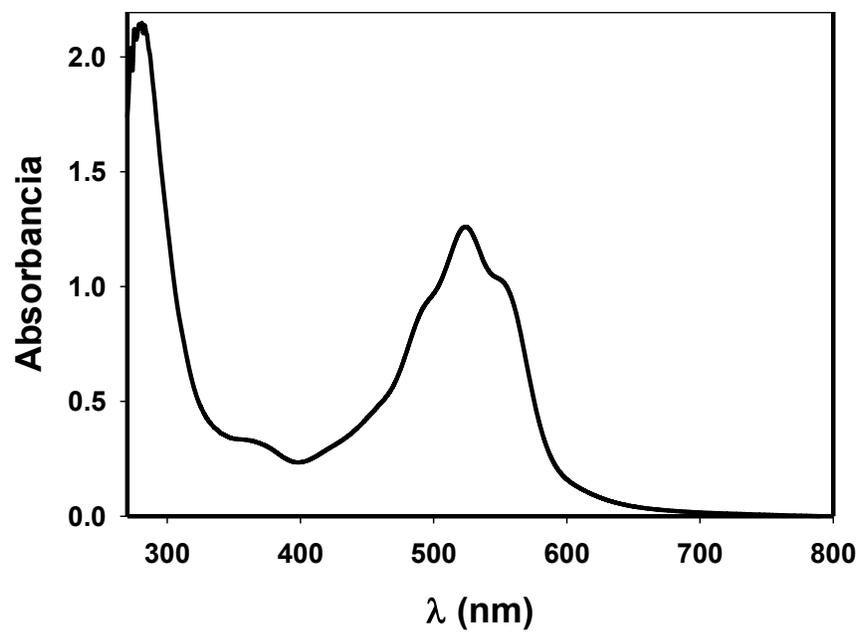
**Figura III.9A.** VC barrido inicial catódico de una solución de 9,10-antraquinona 7,20 mM en DMF. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,12 M.



**Figura III.10A.**  $V_s C_s$  para ALZ 5,04 mM en DMF, barrido inicial: catódico (—) y anódico (•••). Barrido inicial catódico con agregado de TFA 31 mM (---). Con agregado de KOH 46 mM, barrido inicial: catódico (-•-) y anódico (-••-). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: TEAP 0,10 M.



**Figura III.11A.**  $V_s C_s$  barridos iniciales anódicos para ALZ 5,0 mM en DMF para diferentes tiempos a un potencial controlado de +1,20 V ( $E_\tau$ ):  $\tau = 0$  s (•••),  $\tau = 15$  s (—) y  $\tau = 60$  s (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,10 M  $\text{NaClO}_4$  0,10 M.



**Figura III.12A.** Espectros UV-Vis de la solución de PP  $2,0 \times 10^{-4}$  M en FM.

# CAPÍTULO IV

## COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLVENTES NO ACUOSOS

### ELECTRÓLISIS A POTENCIAL CONTROLADO

#### IV.1. RESUMEN

Se lleva a cabo la electrorreducción en escala preparativa de tres colorantes antraquinónicos; alizarina (ALZ), purpurina (PP) y quinalizarina (QZ). Las electrólisis se realizaron a potencial controlado y constante (EPC) en diferentes soluciones electrolíticas (PTBA o  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  y  $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ ) en ausencia y en presencia de ácido o base anhidros agregados. El avance de las reacciones se mide por voltamperometría cíclica (VC), espectroscopía de absorción UV-Vis y resonancia paramagnética electrónica (EPR). Se realizan cálculos químico-cuánticos en base a la teoría del funcional densidad (DFT) para comparar con algunos resultados experimentales (UV-Vis) y como ayuda para la determinación de la estructura molecular de productos de reacción. Las EPC de cada uno de los colorantes en solución de DMF realizadas al potencial del primer proceso catódico conducen a la acumulación del radical anión derivado del colorante, el cual fue detectado e identificado por EPR y VC. Estas especies radicalarias resultan inestables durante el desarrollo de las electrólisis. El agregado de un exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  a la solución al final de la electrólisis conduce a la formación de los correspondientes derivados O-metilados, con rendimientos bajos en todos los casos. Las EPC de AZ, PP y QZ en solución de ACN generan un producto de electrólisis que queda depositado sobre la superficie del cátodo de Pt, que en todos los casos resulta ser la sal de sodio del respectivo colorante.

## IV.2. INTRODUCCIÓN

En el capítulo III, se presentó el comportamiento electroquímico analítico de cinco colorantes naturales y artificiales derivados de 9,10-antraquinona: ALZ, PP, AC, QZ y ALS (**Esquema III.1**) en solución de solventes no acuosos. Se observó por VC que los colorantes presentan numerosos procesos de transferencia de carga catódicos y anódicos que se combinan con transferencias protónicas intermoleculares en fase homogénea. El solvente, el electrolito soporte y el agregado de ácido o base anhidros al medio electrolítico tienen un efecto sobre el comportamiento electroquímico. Los resultados permitieron proponer un probable mecanismo general para las reacciones de electrodo en las diferentes condiciones experimentales investigadas, que se circunscribe principalmente a ALZ, pero que podría extenderse a los otros colorantes con un mayor número de grupos HO-fenólicos en la molécula. El efecto del medio se observa en varios aspectos. Por ejemplo, el grado de disociación de los grupos HO-fenólicos es dependiente del solvente [158], [153] y de la presencia de base o ácido agregado, este hecho determina en parte la correspondiente respuesta electroquímica. Por otra parte, la naturaleza del electrolito soporte puede determinar el potencial al cual se pueden detectar los procesos electroquímicos que involucran especies cargadas negativamente. Este efecto del electrolito soporte es aprovechado para hacer posible la detección de un mayor número de procesos catódicos.

Uno de los objetivos de la parte del trabajo de Tesis presentada en este Capítulo IV es la acumulación, caracterización/identificación de los intermediarios de reacción involucrados en los mecanismos complejos y de los productos de reacción propuestos como resultado del estudio electroquímico analítico (ver Capítulo III). Por ejemplo, en la primera etapa de electrorreducción se generan especies radicalarias las cuales presentan varias posibilidades estructurales. En el **Esquema IV.1**, representando de manera general al colorante como  $AH_2$ , se muestra una posible situación de reacción. Resulta interesante por ejemplo, confirmar la formación del anión radical  $AH_2^{\bullet -}$  propuesto a partir de los resultados VC y dilucidar cuál de las especies radicalarias  $AH_2^{\bullet -}$  o  $AH_3^{\bullet}$  predomina en el primer proceso de transferencia de carga (**Esquema III.2.**) mostrado abajo como ejemplo (**Ecuaciones V.1** y **V.2**). La preponderancia de uno u otro radical podría determinar la utilidad de esta reacción como proceso electrosintético.



La reacción global está mostrada por la **Ecuación V.3**.



**Esquema IV.1.** Esquema general de reacción del colorante AH<sub>2</sub> en el primer proceso de electroreducción, propuesto como ejemplo ilustrativo.

Otro aspecto a considerar, también importante, es la ubicación principal (especie más estable) de la carga negativa en la ionización de los grupos fenólicos especialmente en los colorantes con mayor número de HO-fenólicos (PP o QZ). De este modo, las especies monocargadas como AH<sup>-</sup> y AH<sub>3</sub><sup>-</sup>, o policargadas como AH<sub>2</sub><sup>2-</sup> y AH<sub>3</sub><sup>3-</sup> tienen numerosas posibilidades dentro de su estructura para ubicar la mayor densidad electrónica de carga.

En este Capítulo IV se trata de aclarar algunos de los aspectos arriba mencionados. Para esta investigación se emplearon las técnicas: voltamperometría cíclica (VC), espectroscopías UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN, Difracción de Rayos X (de monocristales) y resonancia paramagnética electrónica (EPR) y además, se realizaron cálculos teóricos químico-cuánticos (teoría del funcional densidad, DFT de las siglas de su nombre en inglés).

### IV.3. RESULTADOS

#### IV.3.1. Estudio preparativo. La electrólisis a potencial controlado

##### IV.3.1.1. Reducción catódica de ALZ, PP y QZ y electrosíntesis de ALZ-CH<sub>3</sub>, PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub> en solución de DMF

Las condiciones experimentales usadas para la electroreducción a escala preparativa de los colorantes ALZ, PP y QZ en la solución electrolítica NaClO<sub>4</sub> o PTBA/DMF mediante la técnica EPC se muestran en la **Tabla IV.1**. Los derivados O-monometilados (ALZ-CH<sub>3</sub>, PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub>) son los únicos productos de reacción que se aislaron e identificaron cuando la EPC se realizó a un potencial aplicado establecido (**Tabla IV.1**) y al final de la misma se agregó un exceso del reactivo electrofílico metilante CH<sub>3</sub>I.

**Tabla IV.1.** Condiciones experimentales y resultados de la obtención de los derivados O-monometilados de los colorantes quinonoides en solución de DMF seca por electrólisis (EPC) y la posterior adición de CH<sub>3</sub>I en exceso (94,5 mM).

Colorante (conc., mM)	Electrolito soporte (0,05 M)	Potencial aplicado vs. Ag/Ag <sup>+</sup> (V)	tiempo de electrólisis (min)	Rendimiento molar % de producto O- monometilado
ALZ (5,57)	PTBA	-1,35	185	18,4
ALZ (5,57)		-1,90	225	19,0
ALZ (5,57)	NaClO <sub>4</sub>	-1,35	210	18,4
ALZ (5,56)		-1,70	245	18,7
PP (5,51)	PTBA	-1,35	180	9,9
PP (5,64)		-1,90	280	9,7
PP (6,84)	NaClO <sub>4</sub>	-1,25	400	11,0
PP (5,64)		-2,10	285	10,0
QZ (5,48)	PTBA	-1,30	140	5,6
QZ (5,48)		-1,90	175	5,5
QZ (5,53)	NaClO <sub>4</sub>	-1,20	245	6,0
QZ (5,53)		-2,0	60	6,2

Electrodo de trabajo: malla de carbono vítreo

Todos los experimentos se realizaron dentro de una caja de guantes en atmósfera de N<sub>2</sub> seco y libre de oxígeno, y cubiertos de la luz. El procesamiento de la mezcla de reacción final con CH<sub>3</sub>I se realizó al ambiente, con protección de la luz.

#### IV.3.1.2. Reducción catódica de ALZ, PP y QZ y electrosíntesis ALZ-Na, PP-Na y QZ-Na en solución de ACN

Los resultados de la reducción catódica de ALZ, PP y QZ en la solución electrolítica NaClO<sub>4</sub>/ACN utilizando como electrodo de trabajo Pt se muestran en la [Tabla IV.2](#). Las sales de sodio (ALZ-Na, PP-Na y QZ-Na) de los colorantes ALZ, PP y QZ son los únicos productos que se aislaron e identificaron cuando la EPC se realiza en las condiciones experimentales de la [Tabla IV.2](#).

**Tabla IV.2.** Condiciones operativas y resultados de las electrólisis de los colorantes ALZ, PP y QZ en solución de ACN seco, con NaClO<sub>4</sub> 0,1 M como electrolito soporte para las electrólisis (EPC), sin agregado posterior de CH<sub>3</sub>I.

Colorante (mM)	Potencial aplicado vs. Ag/Ag <sup>+</sup> (V)	tiempo de electrólisis (min)	Rendimiento molar % de producto salificado
ALZ (3,62)	-1,10	100	78,3
ALZ (3,42)	-1,70	60	78,8
PP (3,27)	-1,00	100	82,7
PP (3,21)	-1,70	80	97,7
QZ (3,11)	-1,20	185	83,1
QZ (3,06)	-1,70	130	97,8

Electrodo de trabajo: malla de Pt

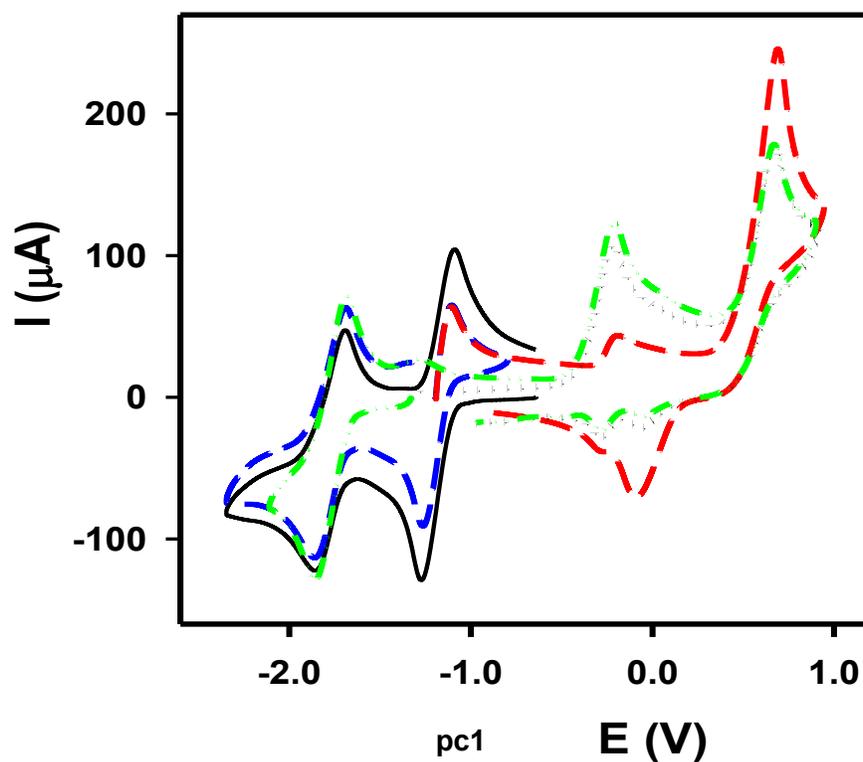
Todos los experimentos se llevaron a cabo dentro de una caja de guantes en atmosfera de N<sub>2</sub> seco y libre de oxígeno, y cubiertos de la luz. El procesamiento de la mezcla de reacción final con CH<sub>3</sub>I se realizó al ambiente, con protección de luz.

#### IV.3.1.3. Avance de las reducciones catódicas (EPC) de ALZ, PP y QZ en solución de DMF con PTBA o NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte, en ausencia y en presencia de ácido o base agregados. Estudio por VC

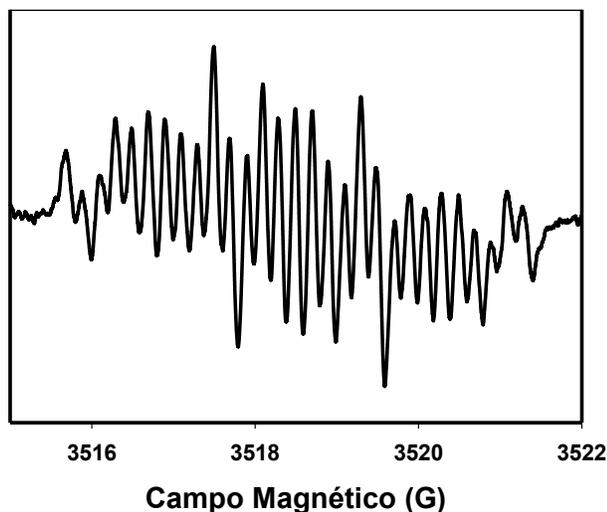
##### a) Sin agregado de base o ácido

Cuando la electrólisis se lleva a cabo al potencial correspondiente al primer proceso de transferencia de carga de ALZ en la solución electrolítica PTBA/DMF (Tabla IV.1, potencial menos catódico) el estudio del avance de la reacción por VC muestra varios hechos relevantes (Figura IV.1). Para tiempos cortos de electrólisis, en el barrido inicial anódico, en el VC se observa un aumento gradual de la intensidad de la corriente correspondiente al pico de oxidación a -1,10 V (Figura IV.1, línea discontinua, 25 min de electrólisis) asignado (*Ruta 3, ver sección III.4.1.1. En ausencia de ácido o base agregados*) a la oxidación del anión radical AH<sub>2</sub><sup>•-</sup>, generado en la primera transferencia de carga de ALZ y la disminución de la intensidad de corriente del primer pico catódico (pc1) causada por la conversión del reactivo original durante la electrólisis. En la Figura IV.2 se muestra el espectro EPR de una muestra de la mezcla resultante de la electrólisis para un tiempo de 25 min. Sin embargo, a medida que avanza la electrólisis, la intensidad de corriente de este pico anódico comienza a disminuir mientras, al mismo tiempo aparece y aumenta en intensidad otro pico anódico a -0,21 V. Para 185 min de electrólisis

se observan en el barrido inicial anódico este nuevo pico anódico (**Figura IV.1**, línea de puntos) y la respuesta que corresponde a la electrooxidación del colorante inicial pero con intensidad de corriente que disminuye sin llegar a desaparecer, a medida que avanza el tiempo de electrólisis. Para este tiempo largo de electrólisis el pc1 ha desaparecido prácticamente en su totalidad (*comparar en la **Figura IV.1**, líneas guion-dos puntos verde y discontinua azul*).

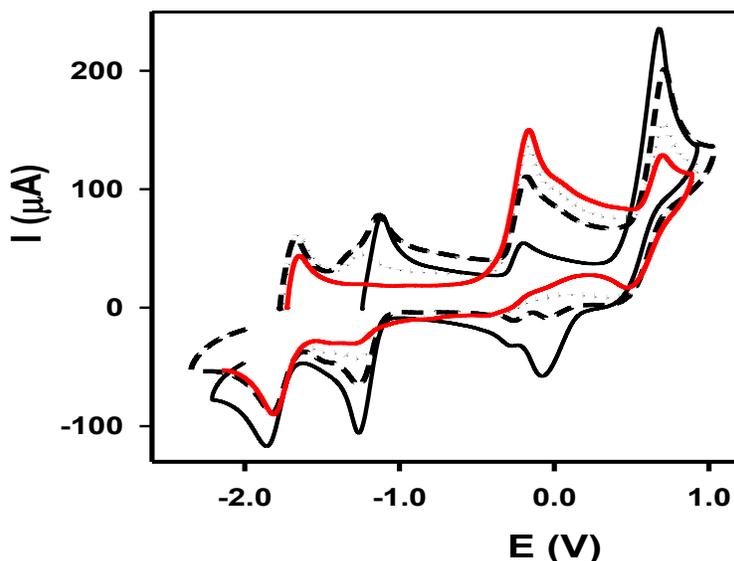


**Figura IV.1.** VC de ALZ 5,53 mM PTBA 0,05 M/DMF. EPC ( $E_{\text{aplicado}} = -1,35\text{V}$ ): 0 min barrido inicial catódico (—), 25 min barridos iniciales anódicos (- - - y - - -) y 185 min barridos iniciales anódico (•••) y catódico (-••-). Velocidad de barrido: 0,2 V/s.



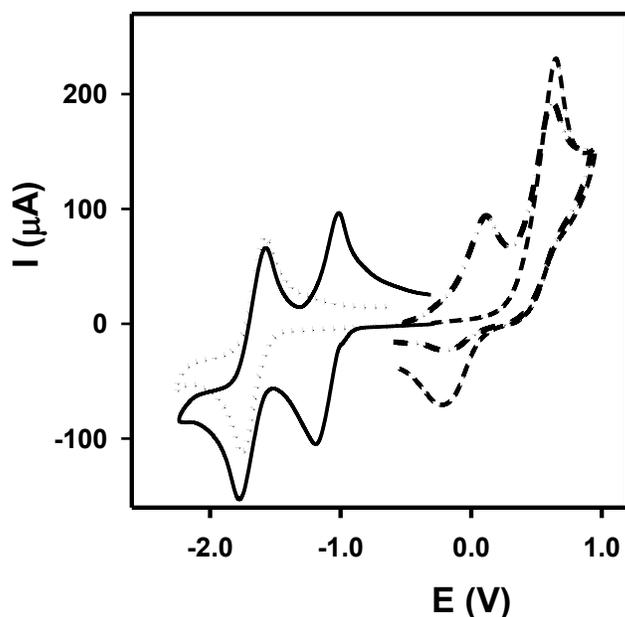
**Figura IV.2.** Espectro de EPR experimental de una muestra de la solución ALZ 5,53 mM en DMF/PTBA 0,05 M electrolizada (EPC:  $E_{\text{aplicado}} = -1,35\text{V}$ ), para un tiempo de electrólisis de 25 min (—).

En la **Figura IV.3** se muestran los  $V_s C_s$  medidos en el estudio del avance de la electrólisis llevada a cabo al potencial aplicado de  $-1,90\text{ V}$ , para diferentes tiempos de reacción. Es posible observar en el barrido inicial anódico en función del tiempo de electrólisis la aparición y posterior desaparición de los picos de oxidación a  $-1,1\text{ V}$  (**Figura IV. 3**, línea continua negra) y  $-1,27\text{ V}$  (**Figura IV.3**, línea de puntos negra).

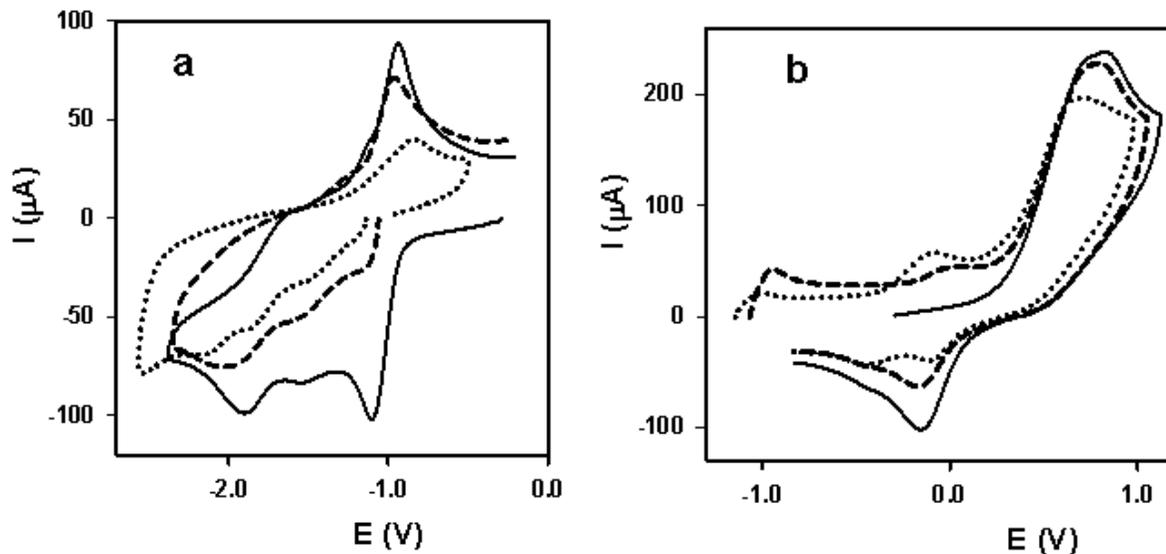


**Figura IV.3.**  $V_s C_s$  (barridos iniciales anódicos) para ALZ 5,58 mM/DMF/PTBA 0,05 M en una EPC ( $E_{\text{aplicado}} = -1,90\text{ V}$ ): 25 min (—), 85 min (— — —), 125 min (•••) y 225 min (—). Velocidad de barrido:  $0,2\text{ V/s}$ . Los barridos anódicos se llevaron a cabo desde el potencial de reposo de la solución.

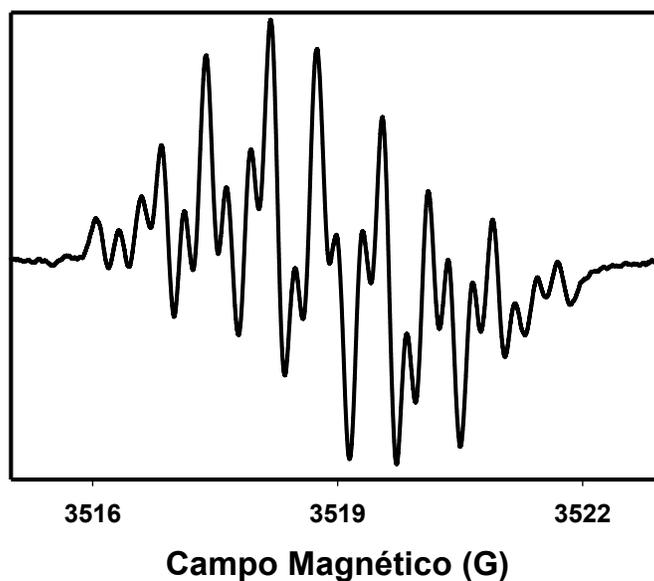
En las electrólisis de PP en DMF/PTBA para  $E_{\text{aplicado}} = -1,35 \text{ V}$  (Figura IV.4) y QZ en DMF/ $\text{NaClO}_4$  para un  $E_{\text{aplicado}} = -1,2 \text{ V}$  (Figura IV.5), se obtienen resultados similares a los obtenidos en la EPC de ALZ al potencial correspondiente a la primera transferencia de carga. Los espectros de EPR de las soluciones electrolizadas en los estadios iniciales se muestran en la Figuras IV.6 (PP, línea continua negra) y IV.7 (QZ, línea continua negra), respectivamente.



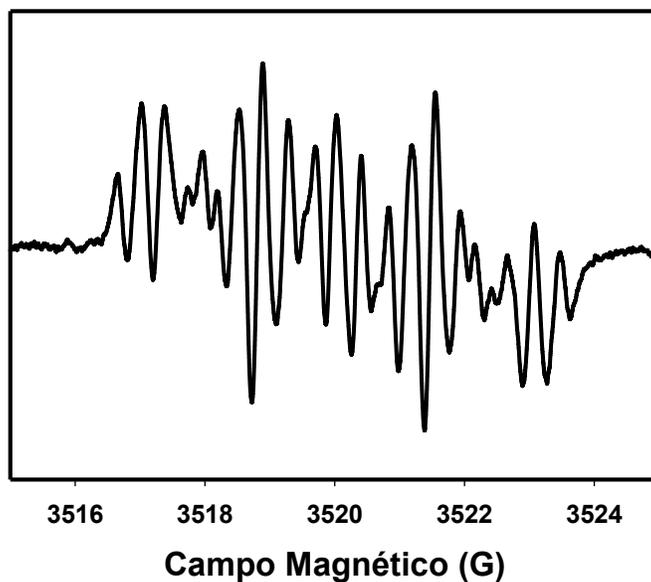
**Figura IV.4.**  $V_s C_s$  de PP 5,51 mM/DMF/PTBA 0,05 M, EPC ( $E_{\text{aplicado}} = -1,35 \text{ V}$ ) para diferentes tiempos de electrólisis. Barridos iniciales: catódico (—) y anódico (— — —): 0 min; catódico (•••) y anódico (— • —): 180 min. Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Los barridos catódicos y anódicos se realizaron desde el potencial de reposo de la solución.



**Figura IV.5.**  $V_s C_s$  de QZ 5,30 mM/  $\text{NaClO}_4$  0,05 M/DMF, EPC ( $E_{\text{aplicado}} = -1,20$  V): **a)** barrido catódico: 0 min (—), 25 min (— — —) y 245 min (•••). **b)** barrido anódico: 0 min (—), 25 min (— — —) y 245 min (•••). Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Los barridos catódicos y anódicos se realizaron desde el potencial de reposo de la solución.

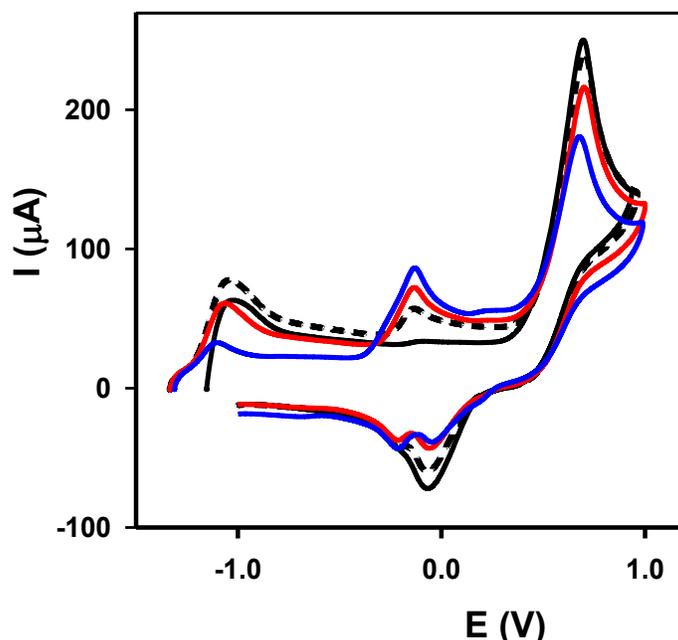


**Figura IV.6.** Espectro de EPR experimental registrado para una solución de PP 5,64 mM/DMF/PTBA 0,1 M, electrolizada (EPC) al  $E_{\text{aplicado}} = -1,35$  V para 15 min de electrólisis (—).



**Figura IV.7.** Espectro de EPR experimental QZ 5,62 mM/DMF/PTBA 0,1M; EPC ( $E_{\text{aplicado}} = -1,20$  V); registrado para 5 min de electrólisis (—).

Si la EPC se realiza al potencial aplicado de  $-1,35$  V correspondiente a la primera transferencia electrónica de ALZ/DMF pero utilizando  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte en lugar de PTBA, en los  $V_s C_s$  se observan algunos cambios con respecto a las sales de amonio (**Figura IV.8**). Por ejemplo, el primer pico que aparece en el barrido inicial anódico a  $-1,02$  V (**Figura IV.8**, línea continua negra) se observa hasta el final de la electrólisis aunque levemente desplazado hacia potenciales menos anódicos (**Figura IV.8**, línea continua azul).

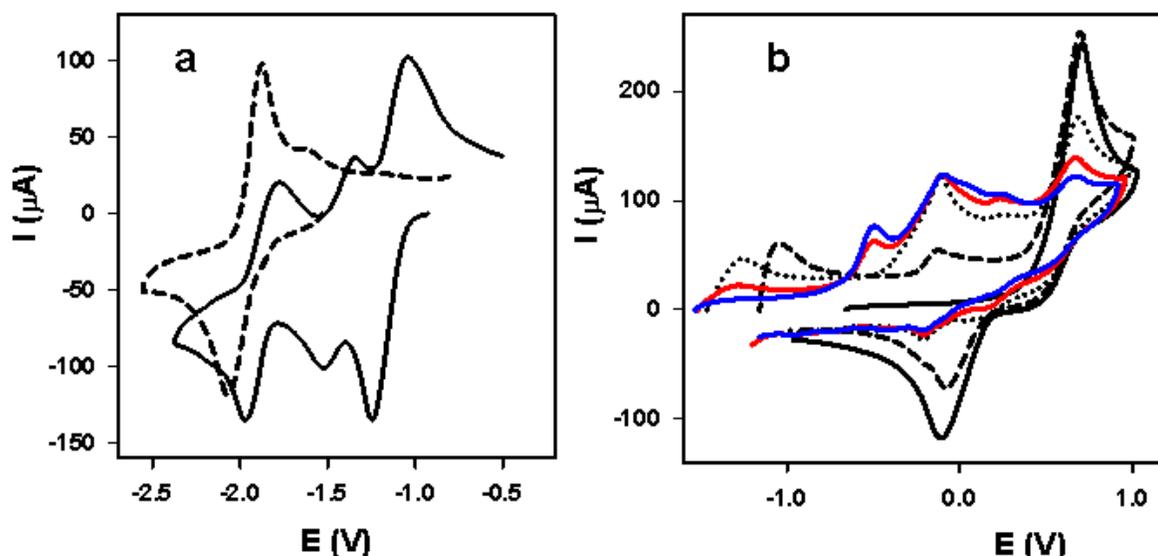


**Figura IV.8.**  $V_s C_s$  (barridos anódicos) para ALZ 5,58 mM /  $\text{NaClO}_4$  0,05 M / DMF en una EPC ( $E_{\text{aplicado}} = -1,35$  V): 25 min (—), 60 min (---), 105 min (—) y 210 min (—). Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Los barridos anódicos se llevaron a cabo desde el potencial de reposo de la solución.

Los resultados del estudio VC del avance de la reacción para la EPC al  $E_{\text{aplicado}} = -1,70$  V pasada la segunda transferencia de carga de una solución de ALZ/DMF/ $\text{NaClO}_4$ , se presentan en la **Figura IV.9** (VC previo a la EPC: línea continua negra). Al final de la EPC (tiempo de electrólisis 210 min) se observa en el voltamperograma (**Figura IV.9a**) un único pico reversible a -2,0 V en el barrido inicial catódico. Por otro lado, la respuesta voltamperométrica en un barrido inicial anódico en función del tiempo de electrólisis presenta las siguientes características destacables:

- La aparición y posterior desaparición de los picos a -1,04 V (**Figura IV.9b**, línea discontinua negra) y -1,27 V (**Figura IV.9b**, línea de puntos negra).
- La aparición y aumento de la intensidad de corriente del pico de oxidación a -0,50 V (**Figura IV.9b**, línea continua azul).
- La aparición y aumento de intensidad de corriente y la permanencia hasta el final de la electrólisis del pico a -0,12 V (**Figura IV.9b**, línea continua roja).
- La respuesta que corresponde a la electrooxidación del colorante inicial disminuye en función del tiempo de electrólisis, pero no desaparece completamente al final de la

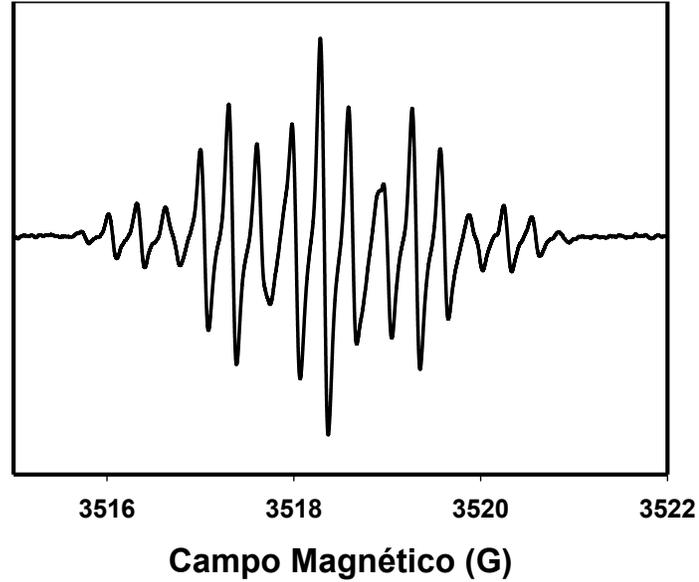
electrólisis, aunque no se observan los picos de reducción pc1 y pc2 en el barrido inicial catódico.



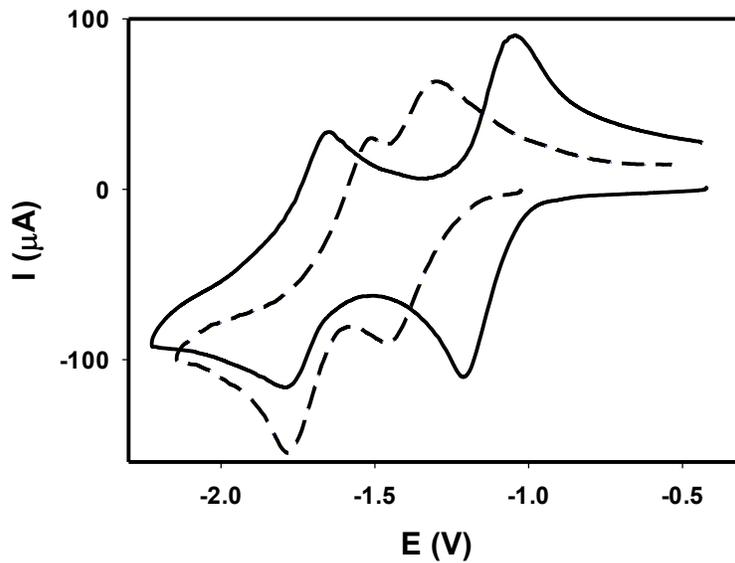
**Figura IV.9.**  $V_sC_s$  de ALZ 5,56 M/DMF/NaClO<sub>4</sub> 0,05 M en una EPC ( $E_{aplicado} = -1,70$  V) registrados para diferentes tiempos de electrólisis: **a)** barrido inicial catódico: 0 min (—) y 210 min (---). **b)** barrido inicial anódico: 0 min (—), 25 min (---), 105 min (•••), 165 min (—) y 210 min (—). Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Los barridos catódicos y anódicos se llevaron a cabo desde el potencial de reposo de la solución.

### b) En presencia de base

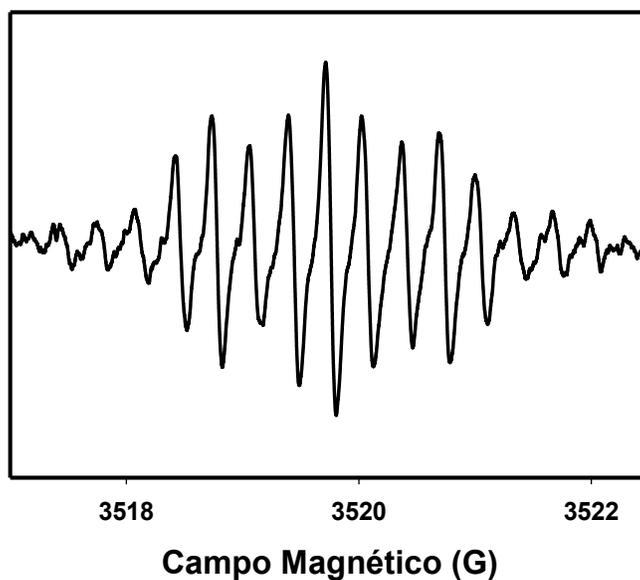
Cuando se lleva a cabo una EPC a  $E_{aplicado} = -1,80$  V de una solución de ALZ en DMF con PTBA como electrolito soporte con agregado de base ( $R_{base}$  ca. 1) durante un periodo corto de tiempo, la solución resultante muestra el espectro EPR de la **Figura IV.10** (línea continua negra). La **Figura IV.11** (línea discontinua negra) muestra el VC de la solución inicial de ALZ previo a la EPC. Para los colorantes PP y QZ, se obtienen resultados similares (**Figuras IV.12-IV.15**). En la **Figura IV.15** (línea continua negra) se observa el espectro de EPR de una especie radicalaria obtenido después de la electrólisis de QZ en presencia de base agregada ( $R_{base}$  ca. 2) a  $E_{aplicado} = -2,30$  V durante 1 minuto de electrólisis. El VC de la solución inicial de QZ en DMF/PTBA con agregado de KOH ( $R_{base}$  ca. 2) previo a la EPC se muestra en la **Figura IV.14** (línea discontinua negra).



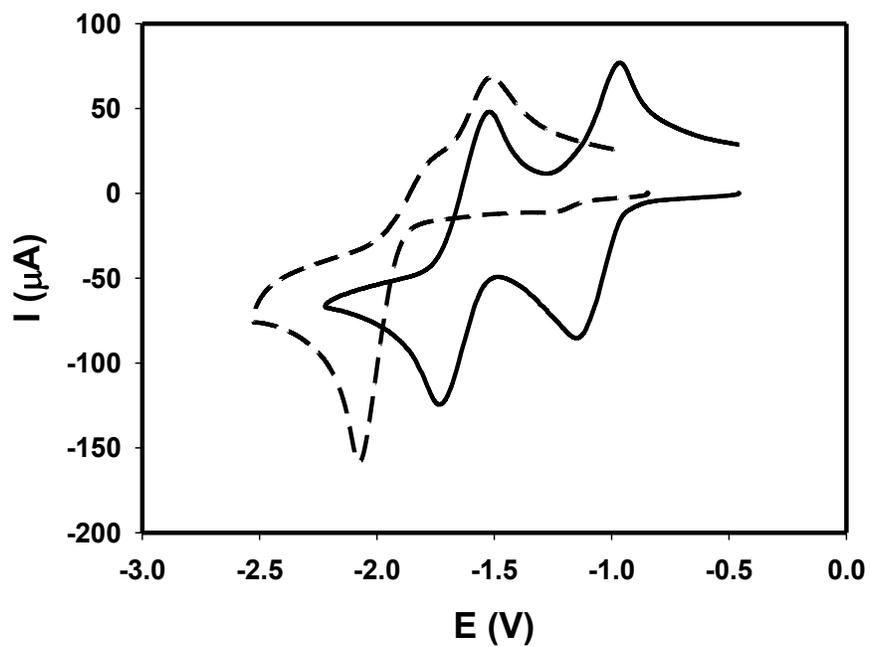
**Figura IV.10.** Espectro de EPR experimental medido para una solución de ALZ 5,78 mM/DMF/PTBA 0,05 M con agregado de KOH 6 mM electrolizada (EPC) durante un corto tiempo (5 min) a  $E_{\text{aplicado}} = -1,80\text{V}$  (—).



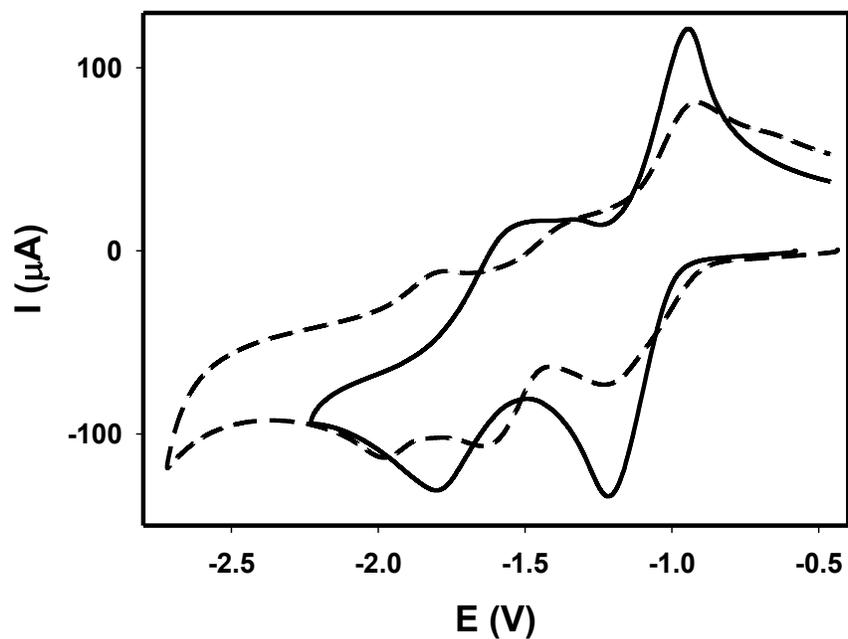
**Figura IV.11.**  $V_s C_s$  barridos iniciales catódicos de ALZ (5,78 mM) en DMF (—). Con agregado de KOH: 6 mM (- - -). Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Electrolito soporte: 0,1 M PTBA.



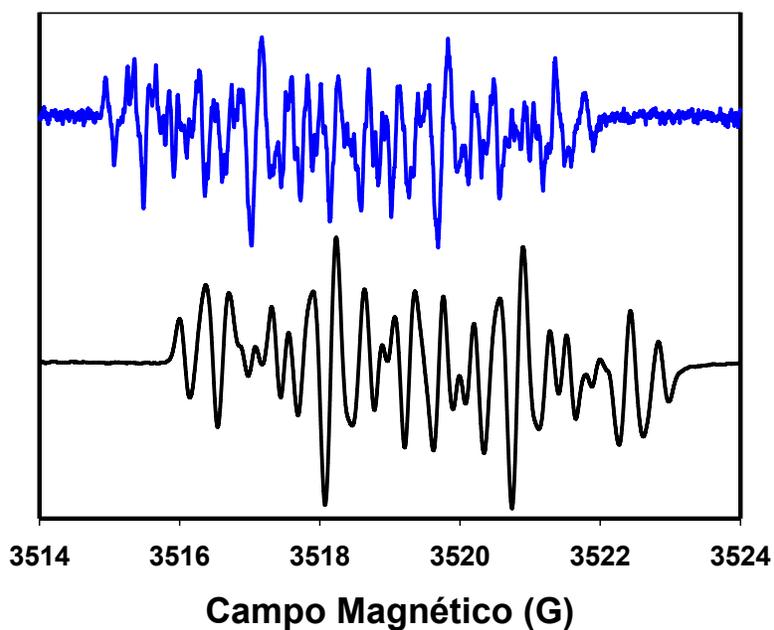
**Figura IV.12.** Espectro de EPR experimental PP 5,64 mM/0,1 PTBA/DMF con agregado de KOH 8 mM a EPC ( $E_{\text{aplicado}} = -2,10$  V) pasados 2 min (—).



**Figura IV.13.**  $V_s C_s$  barridos iniciales catódicos de PP (5,58 mM) en DMF (—). Con agregado de KOH: 8 mM (- - -). Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Electrolito soporte: PTBA 0,1 M.



**Figura IV.14.**  $V_s C_s$  barridos iniciales catódicos de QZ (5,62 mM) en DMF (—). Con agregado de KOH: 12 mM (---). Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Electrolito soporte: PTBA 0,1 M.



**Figura IV.15.** Espectro de EPR experimental de una solución de QZ 5,62 mM/DMF/PTBA 0,1 M con agregado de KOH 12 mM resultante de una EPC ( $E_{\text{aplicado}} = -2,30$  V) durante 1 min (—) y 5 min (—).

#### IV.3.1.4. Caracterización/identificación de los derivados O-metilados y sales de sodio de los colorantes ALZ, PP y QZ mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas (VC)

Las soluciones obtenidas después de terminadas las EPC en las condiciones experimentales de la **Tabla IV.1**, y el sólido depositado en el electrodo de trabajo en las condiciones experimentales de la **Tabla IV.2** se procesaron siguiendo procedimientos de aislamiento, purificación y control de pureza de uso frecuente en un laboratorio de química orgánica, convenientemente adaptados para cada sistema en particular (*ver Capítulo VI, Experimental: Reducción catódica de ALZ, PP y QZ*).

##### IV.3.1.4.1. Estudio espectroscópico FT-IR

Los espectros FT-IR de los sólidos aislados y purificados formados en las condiciones experimentales de las **Tablas IV.1** y **IV.2** se muestran en las **Figuras IV.16**, **IV.17** y **IV.18**. Las características más destacadas de estos espectros son:

- i) El derivado metilado de ALZ (denominado ALZ-CH<sub>3</sub>, **Figura IV.16**, línea continua roja) no presenta la banda ancha característica de ~OH asociado por puente de hidrógeno a ca. 3400 cm<sup>-1</sup> [159], [160] y tampoco la banda aguda correspondiente al ~OH libre a ca. 3560 cm<sup>-1</sup> [161]. Las bandas a 1664 y 1638 cm<sup>-1</sup> son características del enlace >C=O.
- ii) Para el derivado ALZ-Na (**Figura IV.16**, línea continua azul) se observa la banda ancha característica del estiramiento ~OH asociado pero poco intensa y una banda 1630 cm<sup>-1</sup> asignada a la vibración-estiramiento del enlace >C=O [161].
- iii) Los dos derivados del colorante PP (**Figura IV.17**) presentan resultados similares a los obtenidos para ALZ (**Figura IV.16**).
- iv) La banda a 2964 cm<sup>-1</sup> característica del enlace C<sub>sp3</sub>-H se observa para ALZ-CH<sub>3</sub>, PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub> (**Figuras IV.16**, **IV.17** y **IV.18**, líneas continuas rojas, respectivamente).
- v) Las sales de sodio de PP (PP-Na) y QZ (QZ-Na) presentan una nueva banda de absorción alrededor de 632 cm<sup>-1</sup> (**Figura IV.17** y **IV.18**, líneas continuas azules, respectivamente) que puede relacionarse con el enlace O-Na o O-Na-O [162].

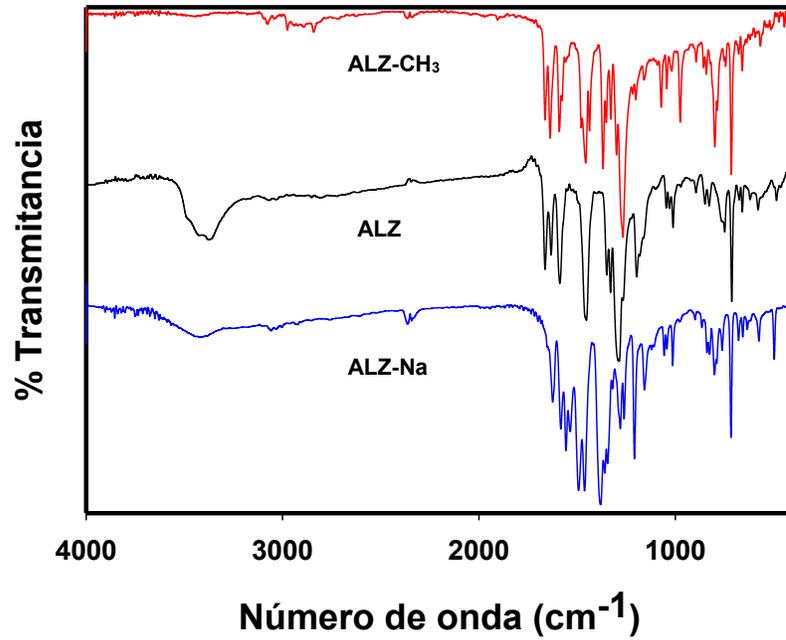


Figura IV.16. Espectro de FT-IR: ALZ-CH<sub>3</sub> (—), ALZ (—) y ALZ-Na (—).

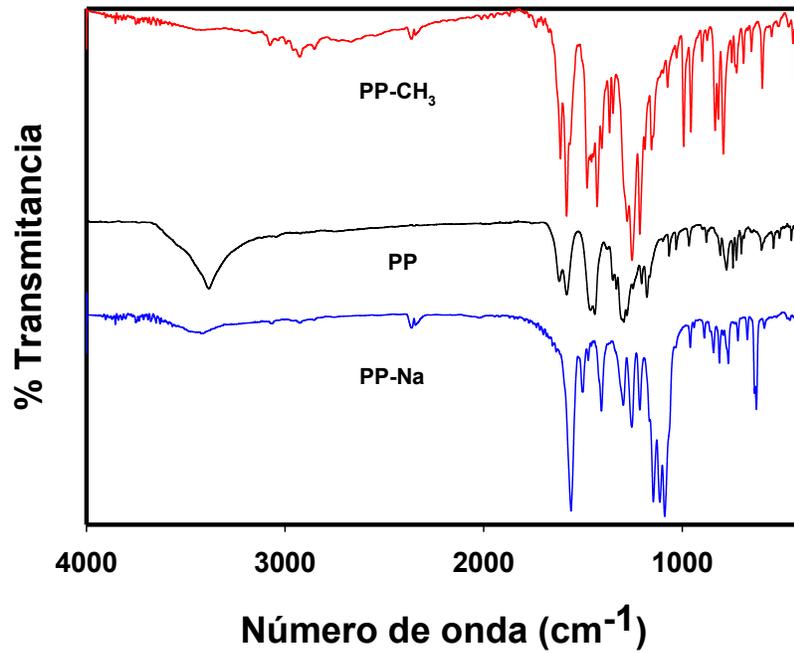
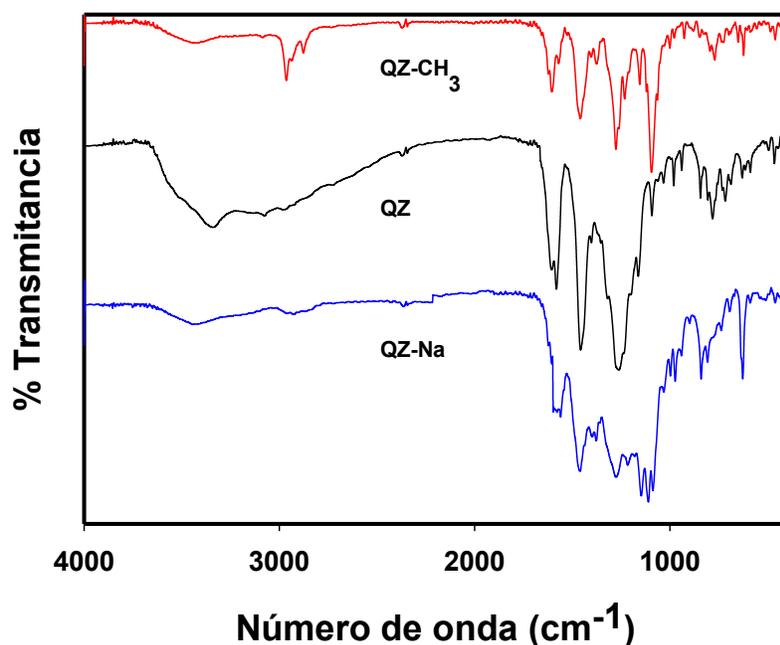


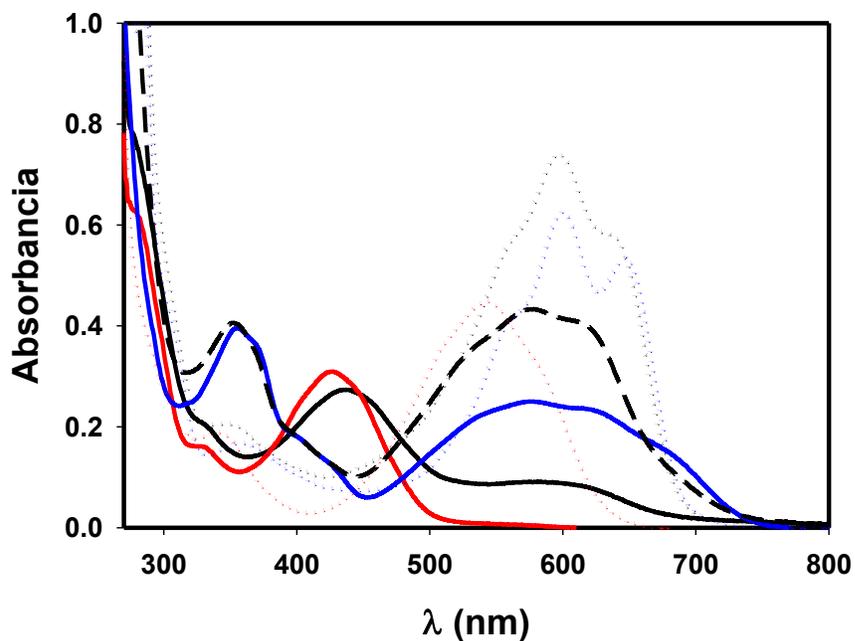
Figura IV.17. Espectro de FT-IR: PP-CH<sub>3</sub> (—), PP (—) y PP-Na (—).



**Figura IV.18.** Espectro de FT-IR: QZ-CH<sub>3</sub> (—), QZ (—) y QZ-Na (—)

#### IV.3.1.4.1. Estudio por espectroscopía de absorción molecular UV-Vis

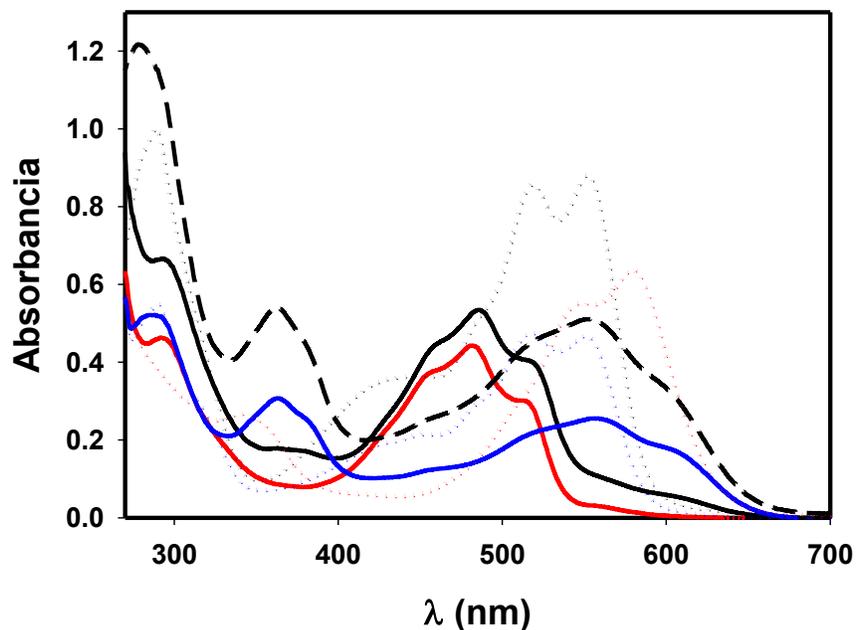
Los espectros UV-Vis se midieron para el colorante ALZ, y para los productos ALZ-CH<sub>3</sub> y ALZ-Na aislados de las electrólisis en solución DMF en ausencia y en presencia de agregados crecientes de base (**Figura IV.19**). En ausencia de base agregada, el máximo de absorción  $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$  para ALZ-CH<sub>3</sub> (**Figura IV.19**, línea continua roja) se encuentra levemente desplazado hacia el azul con respecto al máximo para ALZ ( $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$ ) (**Figura IV.19**, línea continua negra). Para relaciones intermedias de base agregada ( $R_{\text{base}}$  ca. 3) para ALZ el espectro UV-Vis presenta la misma forma que ALZ-Na, una banda de mayor energía a 355 nm y una banda ancha entre 466 a 726 nm (**Figura IV.19**, línea de puntos roja). Cuando se agrega base en exceso ( $R_{\text{base}}$  ca. 64) a una solución de ALZ-CH<sub>3</sub> en DMF se observa en el espectro una banda preponderante centrada a 543 nm (**Figura IV.19**, línea de puntos rojos). Por otro lado, una solución de ALZ o de ALZ-Na con base adicionada ( $R_{\text{base}}$  ca. 15) presenta un espectro UV-Vis con tres máximos de absorción a 558 (hombro), 599 y 645 nm, la banda de mayor energía (ca. 350 nm), se sigue observando, aunque con baja intensidad (**Figura IV.19**, líneas de puntos: negra y azul).



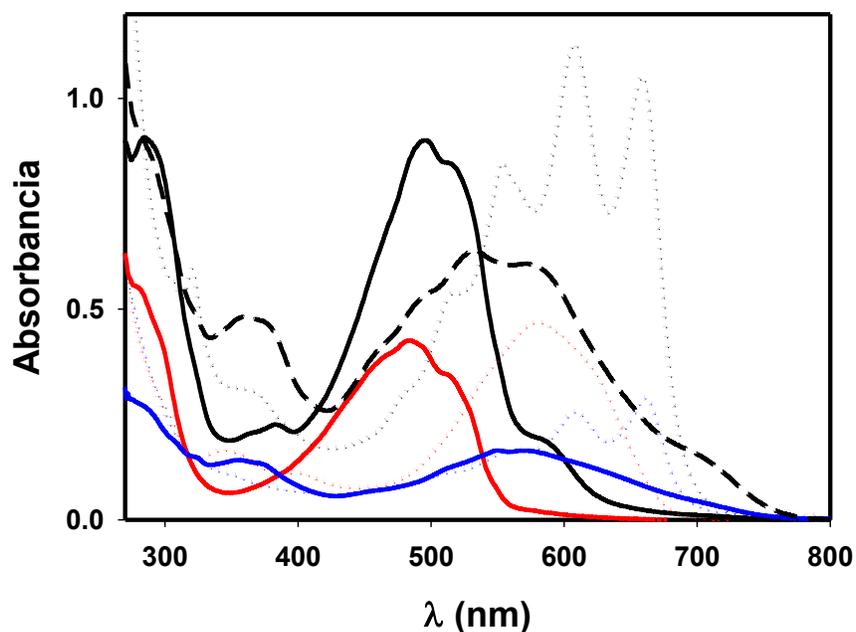
**Figura IV.19.** Espectros de UV-vis en solución de DMF: ALZ  $5,57 \times 10^{-5}$  M (—), ALZ-CH<sub>3</sub>  $5,42 \times 10^{-5}$  M (—) y ALZ-Na  $5,42 \times 10^{-5}$  M (—). Con agregado de KOH:  $17,4 \times 10^{-5}$  M (— — —) y  $38,7 \times 10^{-5}$  M (•••) para ALZ;  $3,5 \times 10^{-3}$  M (•••) para ALZ-CH<sub>3</sub> y  $8,3 \times 10^{-4}$  M (•••) para ALZ-Na.

Los espectros UV-Vis se midieron también para PP, PP-CH<sub>3</sub> y PP-Na en solución DMF en ausencia y en presencia de agregados crecientes de base (**Figura IV.20**). Los compuestos presentan un comportamiento espectrofotométrico similar al correspondiente para el colorante ALZ y sus derivados (ver arriba). Cuando se agrega base en exceso ( $R_{\text{base}} \text{ ca. } 33$ ) a una solución de PP-CH<sub>3</sub> en DMF se observan tres máximos de absorción a 348, 545 y 582 nm (**Figura IV.20**, línea de puntos roja) que se encuentran desplazados hacia el rojo con respecto a los medidos para PP en presencia de exceso de KOH (**Figura IV.20**, línea de puntos negra).

Para los derivados de QZ, los espectros UV-Vis (**Figura IV.21**) presentan características similares a las exhibidas por el colorante ALZ.



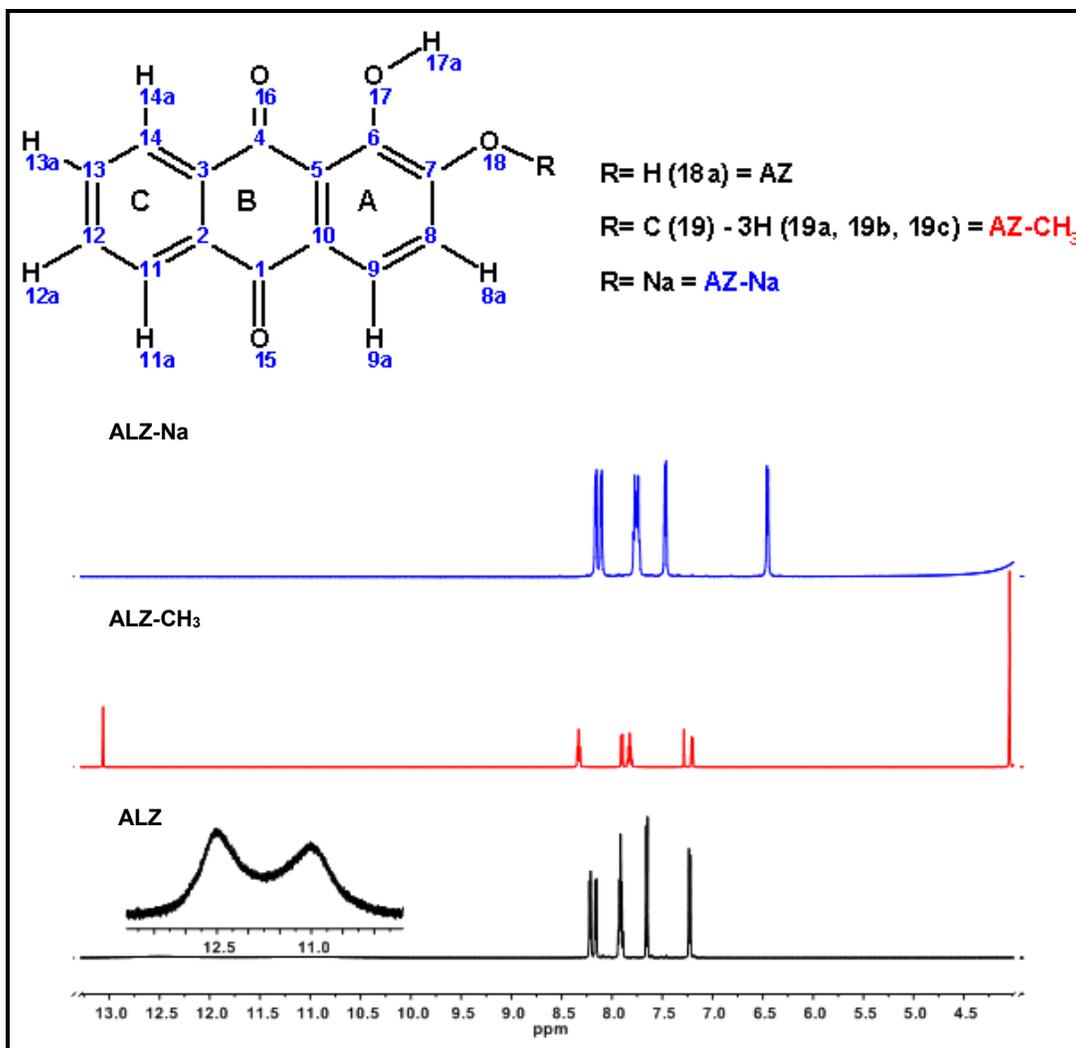
**Figura IV.20.** Espectros UV-Vis en solución de DMF: PP  $5,58 \times 10^{-5}$  M (—), PP-CH<sub>3</sub>  $5,47 \times 10^{-5}$  M (—) y PP-Na  $5,49 \times 10^{-5}$  M (—). Con agregado de KOH:  $25,13 \times 10^{-5}$  M (---) y  $38,66 \times 10^{-5}$  M (···) para PP;  $1,79 \times 10^{-3}$  M (···) para PP-CH<sub>3</sub> y  $1,08 \times 10^{-3}$  M (···) para PP-Na.



**Figura IV.21.** Espectros UV-Vis en solución de DMF: QZ  $5,65 \times 10^{-5}$  M (—), QZ-CH<sub>3</sub>  $5,55 \times 10^{-5}$  M (—) y QZ-Na  $5,44 \times 10^{-5}$  M (—). Con agregado de KOH:  $5,80 \times 10^{-5}$  M (---) y  $127,6 \times 10^{-5}$  M (···) para QZ;  $2,56 \times 10^{-3}$  M (···) para QZ-CH<sub>3</sub> y  $7,12 \times 10^{-4}$  M (···) para QZ-Na.

#### IV.3.1.4.2. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

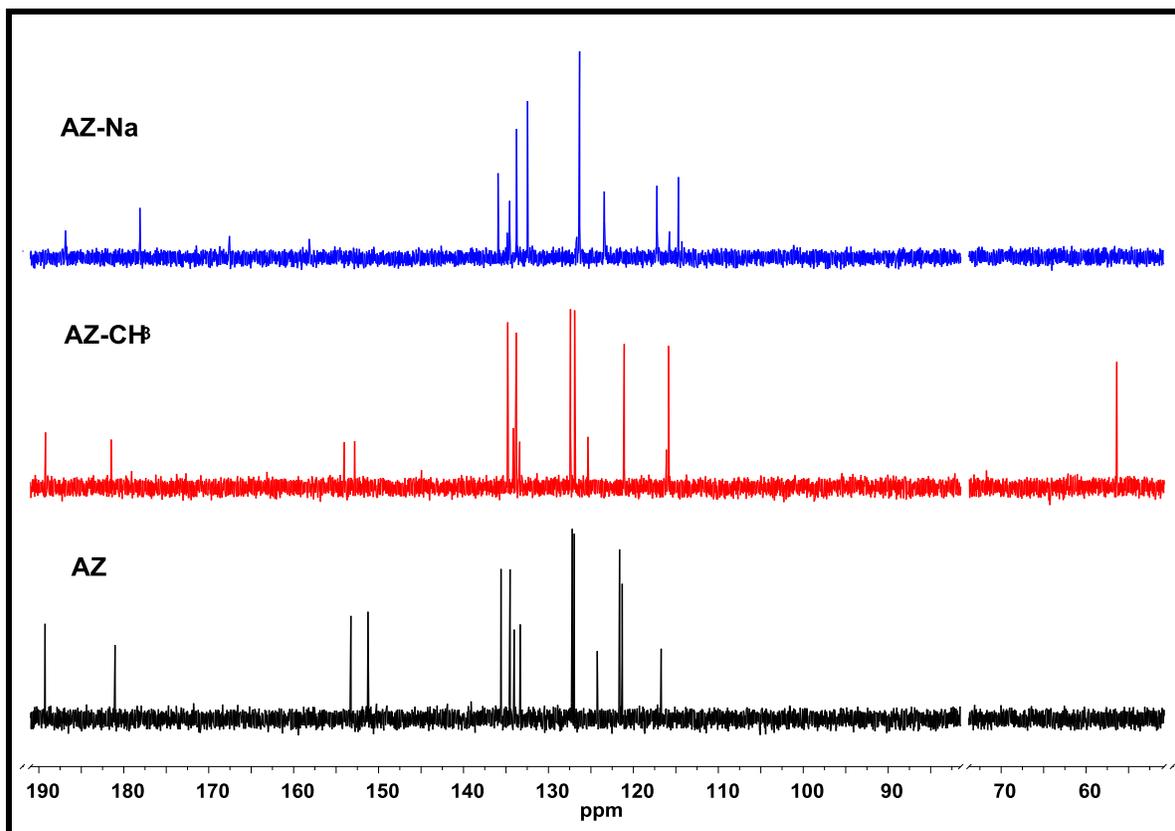
Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN para ALZ, ALZ-Na en solución de DMSO- $d_6$  y para ALZ- $\text{CH}_3$  en solución de  $\text{CDCl}_3$  se presentan en la **Figura IV.22**. ALZ presenta múltiples desplazamientos químicos ( $\delta$ ) entre 7,91-8,22 ppm asignados a los protones del anillo C, y dos dobletes a  $\delta$  7,65 y 7,23 ppm asignados a los protones 9a y 8a del anillo A, respectivamente. Los singletes para los grupos hidroxilo se encuentran 12,50 y 11,01 ppm. El singlete a  $\delta$  11,01 ppm se asigna al grupo hidroxilo fenólico (18a), por ser una señal ancha debido a la débil unión del enlace de hidrógeno intramolecular y al intercambio químico [163]. También es posible observar que la presencia del catión  $\text{Na}^+$  en ALZ-Na produce un desplazamiento hacia campos altos del protón 8a unido a  $\text{C}_{\text{sp}^2, \text{aromático}}$ , y no se observan señales de los grupos hidroxilo fenólicos (17a y 18a). Por otra parte, se verifica que el derivado ALZ- $\text{CH}_3$  presenta un singlete a  $\delta$  13,06 para el único HO- fenólico de la molécula y una señal  $\delta$  4,05 asignada a los protones del metilo.



**Figura IV.22.** Espectros  $^1H$ -RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos: ALZ-CH<sub>3</sub> (—), ALZ (—) y ALZ-Na (—).

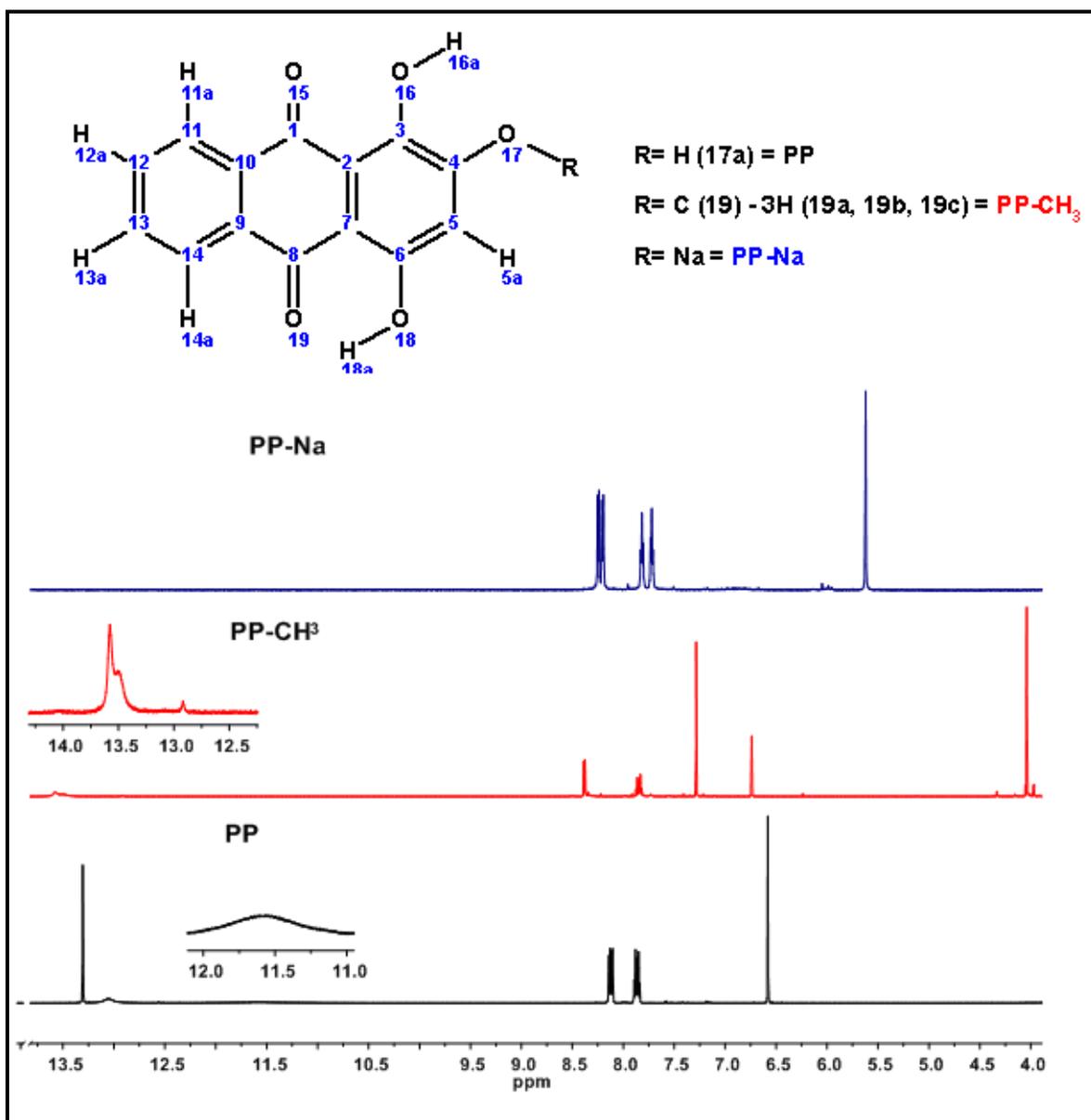
Los espectros  $^{13}C$  RMN para ALZ, ALZ-Na y ALZ-CH<sub>3</sub> se muestran en la **Figura IV.23**. El espectro correspondiente a ALZ exhibe dos señales a  $\delta$  189,26 (C-4) y 181,03 (C-1) ppm asignadas a los carbonos carbonílicos, mientras que los carbonos unidos a los grupos hidroxilo se observan a  $\delta$  153,26 (C-7) y 151,25 (C-6) ppm. La sal de sodio de ALZ muestra los carbonos de los carbonilos con un ligero desplazamiento a campos más altos, mientras que los carbonos aromáticos ( $C_{sp^2, \text{aromáticos}}$ ) unidos a los grupos hidroxilo se encuentran desplazados hacia campos más bajos. El derivado metilado (ALZ-CH<sub>3</sub>) no

presenta cambios significativos en el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN con respecto al correspondiente para ALZ, excepto la señal a campos bajos a  $\delta$  56,39 ppm asignada al  $\text{C}_{\text{sp}^3}$  del metilo.

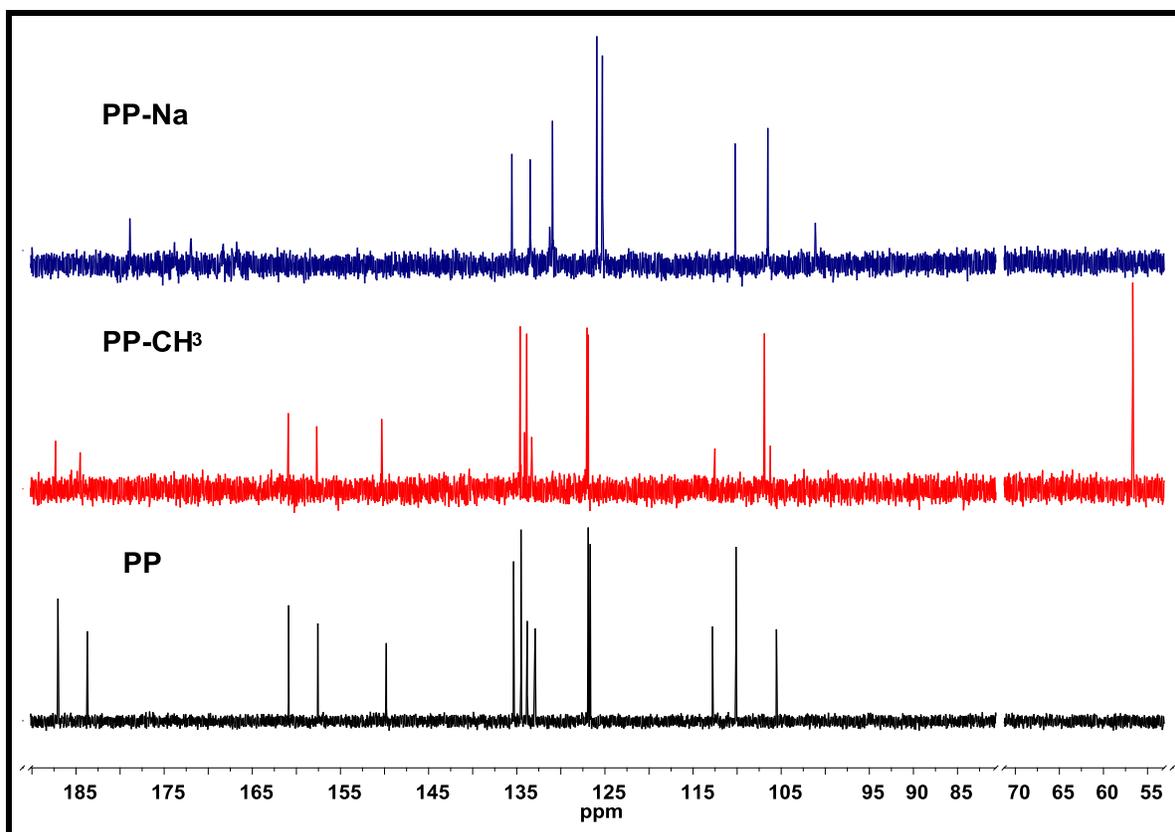


**Figura IV.23.** Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN: ALZ-CH<sub>3</sub> (—), ALZ (—) y ALZ-Na (—). Las estructuras moleculares y la asignación numérica de los carbonos se muestran en la [Figura IV.22](#).

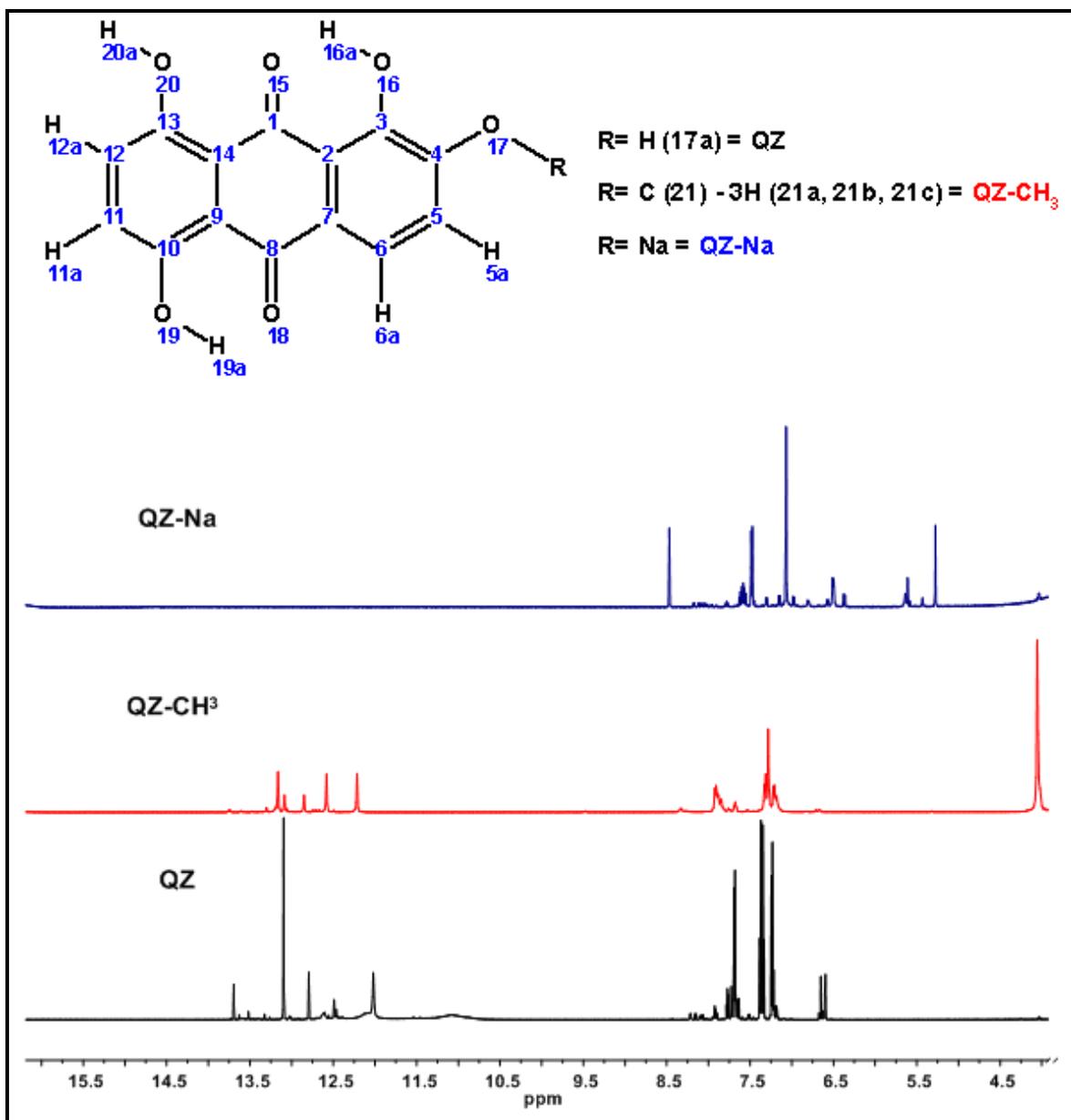
Los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN de los derivados de PP ([Figuras IV.24 y IV.25](#)) y QZ ([Figuras IV.26 y IV.27](#)), presentan características similares a los registrados para los dos derivados de ALZ.



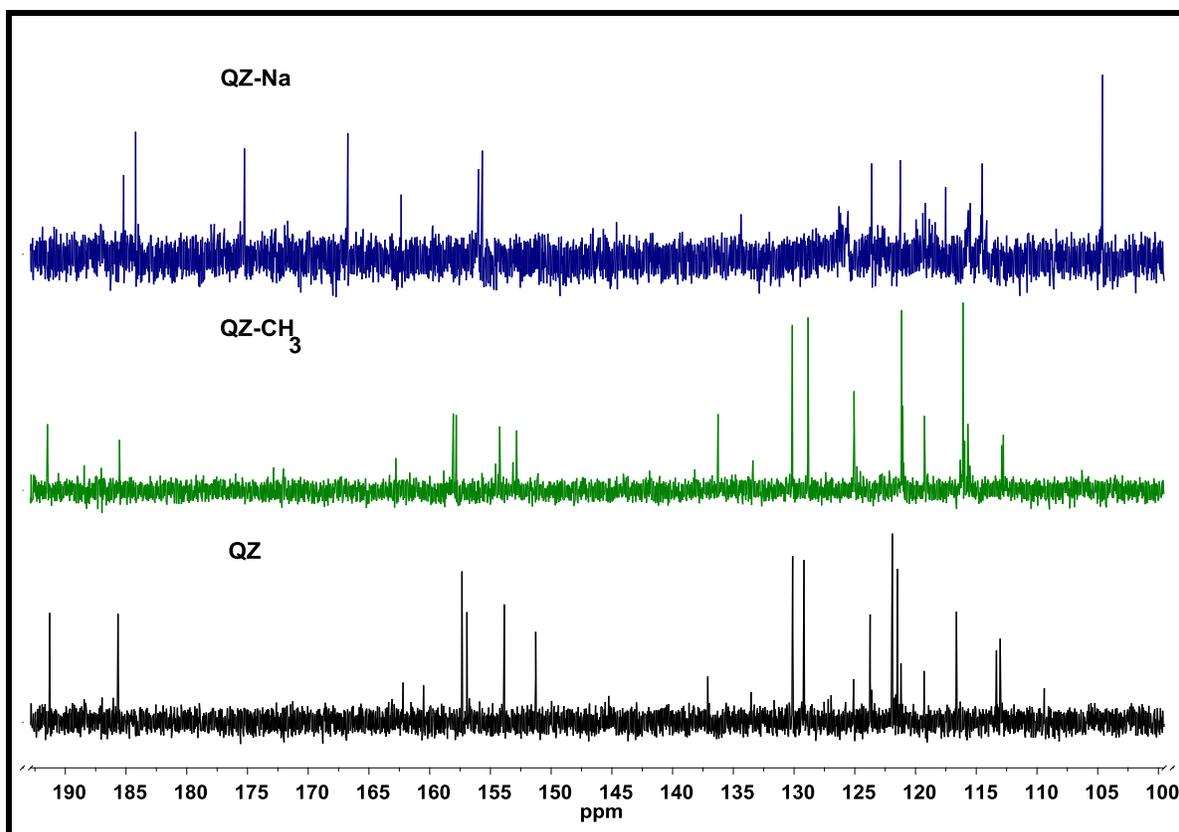
**Figura IV.24.** Espectro de  $^1H$ -RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos: PP-CH<sub>3</sub> (—), PP (—) y PP-Na (—).



**Figura IV.25.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN: PP-CH<sub>3</sub> (—), PP (—) y PP-Na (—). Las estructuras moleculares y asignación numérica de los carbonos se encuentran en la [Figura IV.24](#).



**Figura IV.26.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN y estructura molecular con asignación numérica de los hidrógenos: QZ-CH<sub>3</sub> (—), QZ (—) y QZ-Na (—).



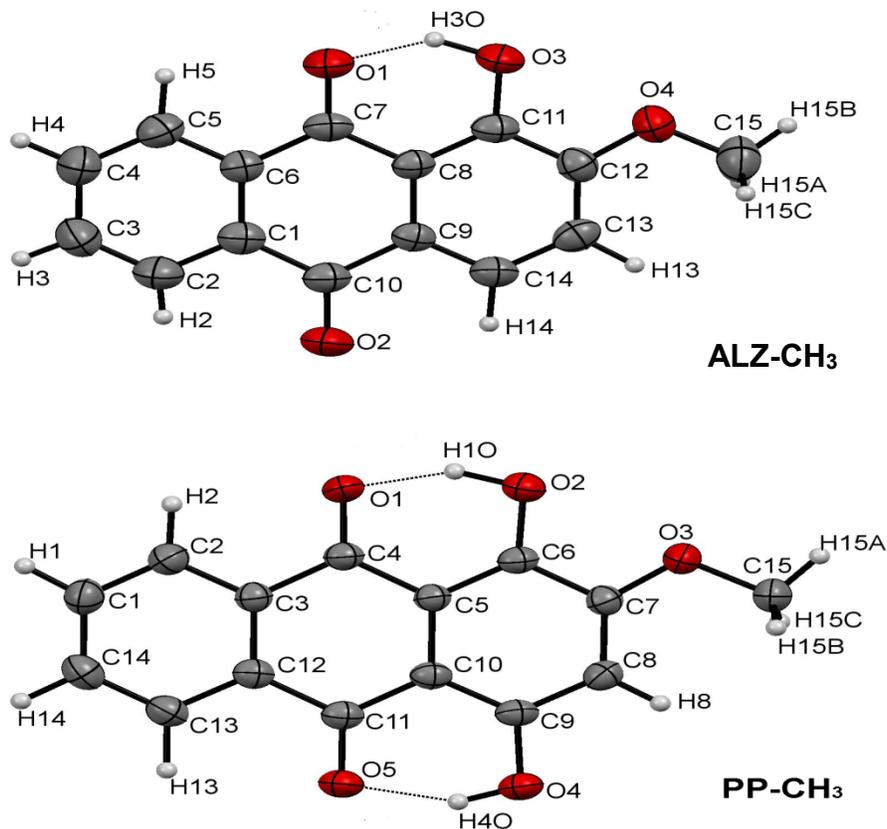
**Figura IV.27.** Espectro de <sup>13</sup>C-RMN: QZ-CH<sub>3</sub> (—), QZ (—) y QZ-Na (—). Las estructuras moleculares y asignación numérica de los carbonos se encuentran en la [Figura IV.26](#).

#### IV.3.1.4.3. Difracción de rayos-X de mono-cristales de ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub>

Los monocristales de ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub> se obtuvieron por evaporación lenta del solvente de una disolución diluida de estos compuestos en CH<sub>3</sub>Cl a temperatura ambiente. En la [Figura IV.28](#) se muestran los diagramas ORTEP [164] resultantes del análisis por difracción de rayos-X de los mismos. En la [Tabla IV.3](#) se resumen los datos correspondientes al refinamiento de la estructura cristalina de los dos monocristales.

**Tabla IV.3.** Parámetros cristalográficos de ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub>

	<b>ALZ-CH<sub>3</sub></b>	<b>PP-CH<sub>3</sub></b>
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	Cc
Celda unidad	a = 10,1308(8) Å b = 3,9324(4) Å c = 28,1493(17) Å α = 90° β = 91,488(7)° γ = 90°	a = 5,1665(3) Å b = 13,5623(8) Å c = 16,2943(10) Å α = 90° β = 97,292(6)° γ = 90°
V	1121,04(16) Å <sup>3</sup>	1132,50(12) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Densidad	1,5063(2) mg/m <sup>3</sup>	1,5849(2) mg/m <sup>3</sup>
R <sub>1</sub> (todos los datos)	0,1842	0,0545
wR <sub>2</sub> (todos los datos)	0,2265	0,1172
F <sup>2</sup>	1,053	1,048



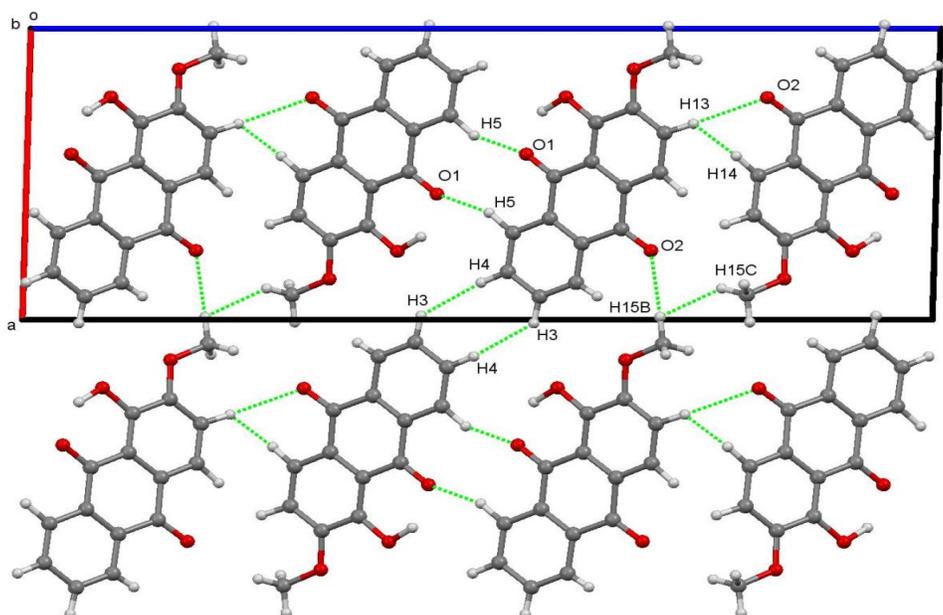
**Figura IV.28.** Diagramas ORTEP de la estructura cristalina para ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub>.

ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub> presentan un sistema cristalino monoclinico y cristalizaron en los grupos espaciales  $P2_1/c$  y  $Cc$ , respectivamente; contienen 4 moléculas por celda unidad (**Tabla IV.3**) y su red cristalina presenta múltiples enlaces de hidrógeno del tipo C-H $\cdots$ O y C-H $\cdots$ H (**Tabla IV.4**, **Figura IV.29** y **IV.30**). Por otro lado, el derivado O-metilado de ALZ (ALZ-CH<sub>3</sub>) presenta varias interacciones  $\pi - \pi$  (**Tabla IV.5** y **Figura IV.31**)

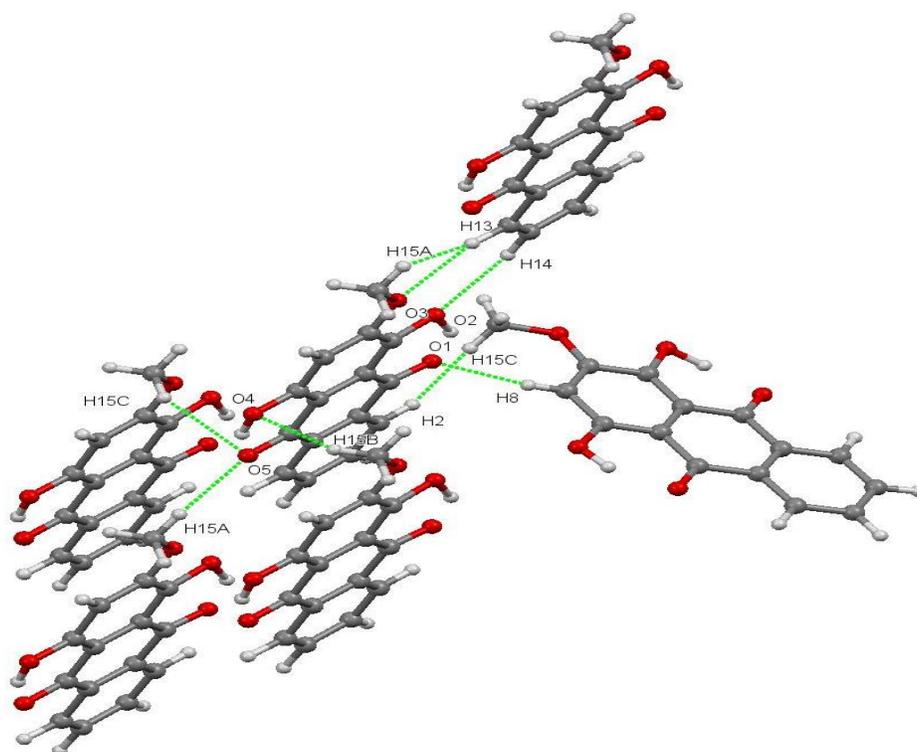
**Tabla IV.4.** Geometría del enlace hidrógeno para ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub> [d(Å), ∠ (°) ]

Compuesto	D-H...A	d(D-H)	d(D...A)	d(H...A)	∠(D-H...A)
ALZ-CH <sub>3</sub>	O(3) – H(3O) ··· O(1)	1,07	2,5437(3)	1,62	141
	C(2) – H(2) ··· O(2)	0,85	2,8192(3)	2,46	106
	C(5) – H(5) ··· O(1) <sup>(i)</sup>	1,05	3,3990(3)	2,50	144
	C(13) – H(13) ··· O(2) <sup>(ii)</sup>	1,02	3,6041(4)	2,58	175
	C(14) – H(14) ··· O(2)	1,01	2,7946(3)	2,42	101
PP-CH <sub>3</sub>	O(2) – H(10) ··· O(1)	1,05	2,5556(2)	1,62	146
	O(4) – H(4O) ··· O(5)	0,93	2,5407(2)	1,68	151
	C(8) – H(8) ··· O(1) <sup>(iii)</sup>	0,96	3,5142(2)	2,56	173
	C(13) – H(13) ··· O(3) <sup>(iv)</sup>	1,09	3,4370(2)	2,42	155
	C(14) – H(14) ··· O(2) <sup>(iv)</sup>	1,03	3,3984(2)	2,47	150
	C(15) – H(15A) ··· O(5) <sup>(v)</sup>	0,98	3,4348(2)	2,46	177

Códigos de simetría: <sup>(i)</sup>1-x,-1-y,-z; <sup>(ii)</sup>1-x,1/2+y,1/2-z; <sup>(iii)</sup>x,1-y,-1/2+z; <sup>(iv)</sup>-3/2+x,-1/2+y,z; <sup>(v)</sup>x,1-y,-1/2+z



**Figura IV.29.** Interacciones tipo puente de hidrógeno C-H...O y C-H...H (trazo discontinuo color verde) para el compuesto ALZ-CH<sub>3</sub>.

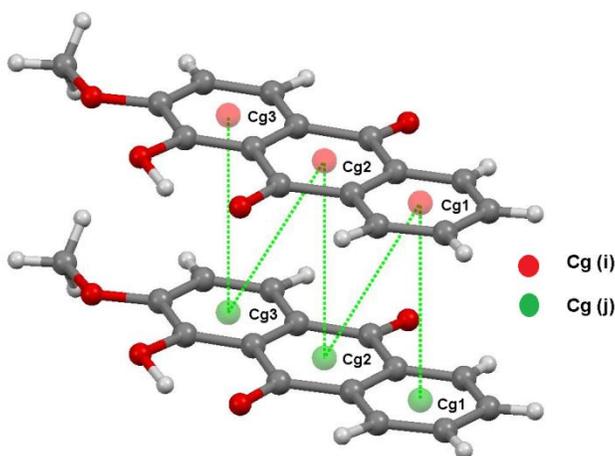


**Figura IV.30.** Interacciones a través de enlaces de hidrógeno C-H...O y C-H...H (trazo color verde discontinuo) para el compuesto PP-CH<sub>3</sub>

**Tabla IV.5.** Parámetros geométricos para el apilamiento- $\pi$ , que involucran interacciones  $\pi - \pi$  para el compuesto ALZ-CH<sub>3</sub> (Å, °)

Anillos i - j <sup>a</sup>	D <sub>c</sub> <sup>b</sup>	D1 <sub>v</sub> <sup>c</sup>	D2 <sub>v</sub> <sup>d</sup>	$\alpha$ <sup>e</sup>
Cg(1) ··· Cg(1) <sup>f</sup>	3,9324(4)	3,4999	3,4999	0,00
Cg(1) ··· Cg(2) <sup>f</sup>	3,8688(4)	3,5080	3,4526	3,00
Cg(2) ··· Cg(2) <sup>f</sup>	3,9324(4)	3,4475	3,4475	0,00
Cg(2) ··· Cg(3) <sup>f</sup>	3,8016(4)	3,4331	3,4273	0,00
Cg(3) ··· Cg(3) <sup>f</sup>	3,9324(4)	3,4414	3,4414	0,00

<sup>a</sup>Centroides de los anillos: Cg(1)= C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5)–C(6); Cg(2)= C(1)–C(6)–C(7)–C(8)–C(9)–C(10); Cg(3)= C(8)–C(9)–C(14)–C(13)–C(12)–C(11). <sup>b</sup>Distancias entre los centroides de los de los anillos i y anillo j. <sup>c</sup>Distancia vertical desde el centroide del anillo i hasta el anillo j. <sup>d</sup>Distancia vertical desde el centroide del anillo j hasta el anillo i. <sup>e</sup>Ángulos diedros entre los planos i y j. <sup>f</sup>Código de simetría x,-1+y,z



**Figura IV.31.** Interacciones  $\pi \cdots \pi$  de apilamiento- $\pi$  ( $\pi$ -stacking) entre centroides para ALZ-CH<sub>3</sub>.

#### IV.3.1.4.4. Cálculos computacionales (teoría del funcional densidad, DFT)

Los cálculos DFT (B3LYP/6-31 g (d)) se realizaron para las dos posibles estructuras de ALZ-Na (ALZ-1Na y ALZ-2Na, **Figura IV.32**), ALZ y ALZ-CH<sub>3</sub>. La optimización de la geometría a mínima energía fue realizada para todas las estructuras en fase gaseosa. Las isosuperficies de los orbitales moleculares de frontera para ALZ, ALZ-1Na, ALZ-2Na y ALZ-CH<sub>3</sub> se muestran en la **Figura IV.2A** (ver Anexo VI.A). Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para ALZ-1Na y ALZ-2Na se muestran en la **Tabla IV.1A** y **IV.2A** (ver Anexo VI.A), y se numeran de acuerdo a los átomos definidos en la **Figura IV.32**.

El catión Na en la estructura ALZ-1Na se encuentra enlazado en una estructura de complejo bidentado iónico intramolecular (**Figura IV.32**), a distancias de enlace 2,12 y 2,09 Å entre Na<sup>+</sup> y los oxígenos 220 y 230, respectivamente. Por otro lado, en ALZ-2Na el catión metálico se encuentra unido al átomo de oxígeno del grupo hidroxilo en la posición 2 de ALZ (**Figura IV.32**), con una distancia de enlace de 2,10 Å.

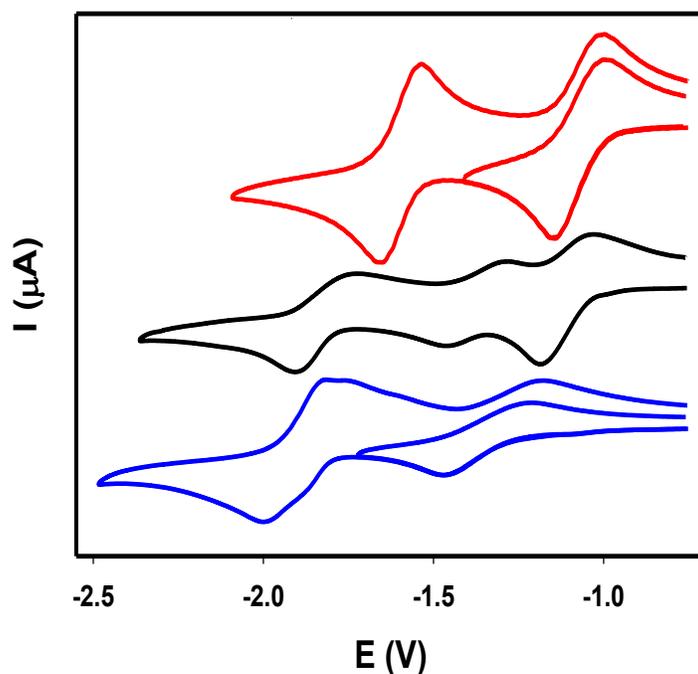
Los cálculos de los espectros de absorción UV-Vis se realizaron por medio de TD-DFT para ALZ y ambas posibles estructuras para la sal de sodio en el solvente DMF, y se muestran en la **Figura IV.33**. ALZ presenta dos bandas de absorción con máximos posicionados en 291 y 437 nm (**Figura IV.33**, línea continua negra). El espectro UV-Vis calculado para las sales de sodio de ALZ muestra una banda de absorción a 495 nm para ALZ-1Na (**Figura IV.33**, línea discontinua roja), y dos máximos de absorción a 345 y 581 nm en ALZ-2Na (**Figura IV.33**, línea continua roja).



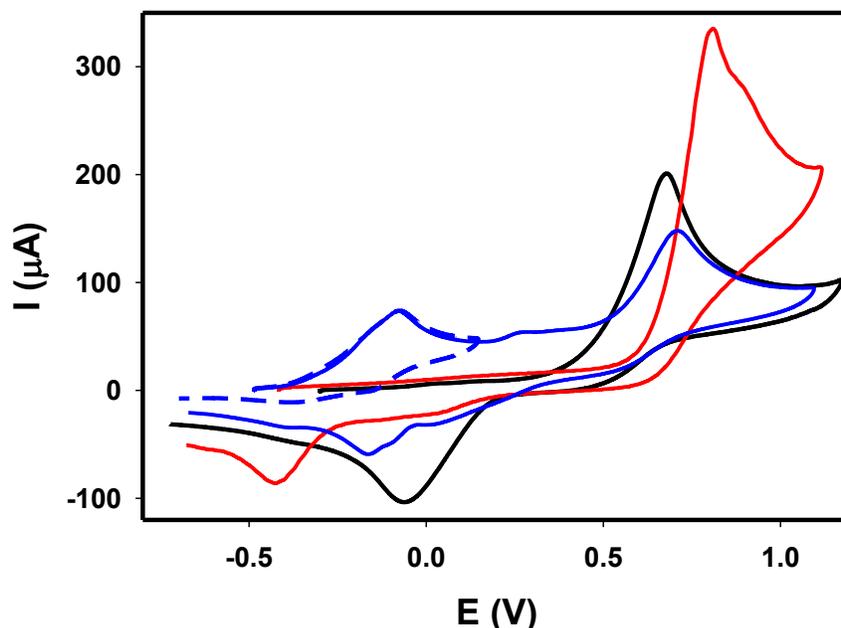
#### IV.3.1.4.5. Caracterización de ALZ-CH<sub>3</sub> y ALZ-Na: Comportamiento electroquímico (VC)

##### IV.3.1.4.5.1. ALZ-CH<sub>3</sub> y ALZ-Na en solución DMF

En las **Figuras IV.34** y **IV.35** se muestran los  $V_sC_s$  para ALZ-CH<sub>3</sub> y ALZ-Na en solución electrolítica NaClO<sub>4</sub>/DMF y con fines comparativos se incluye el VC para ALZ registrado en las mismas condiciones. ALZ-CH<sub>3</sub> se electroreduce en dos procesos separados cuasirreversibles a potenciales de -1,14 V y -1,65 V (**Figura IV.34**, línea continua roja, barrido inicial catódico) y se electrooxida en un único pico cuasirreversible a +0,80 V (**Figura IV.35**, línea continua roja, barrido inicial anódico). Por otro lado, ALZ-Na presenta tres procesos de electroreducción a -1,47 V, -1,91 (hombro) y -2,0 V en el barrido inicial catódico (**Figura IV.34**, línea continua azul) y dos procesos de electrooxidación a -0,07 V (irreversible) y +0,70 V (cuasi-reversible) en el barrido inicial anódico (**Figura IV.35**, línea continua azul).

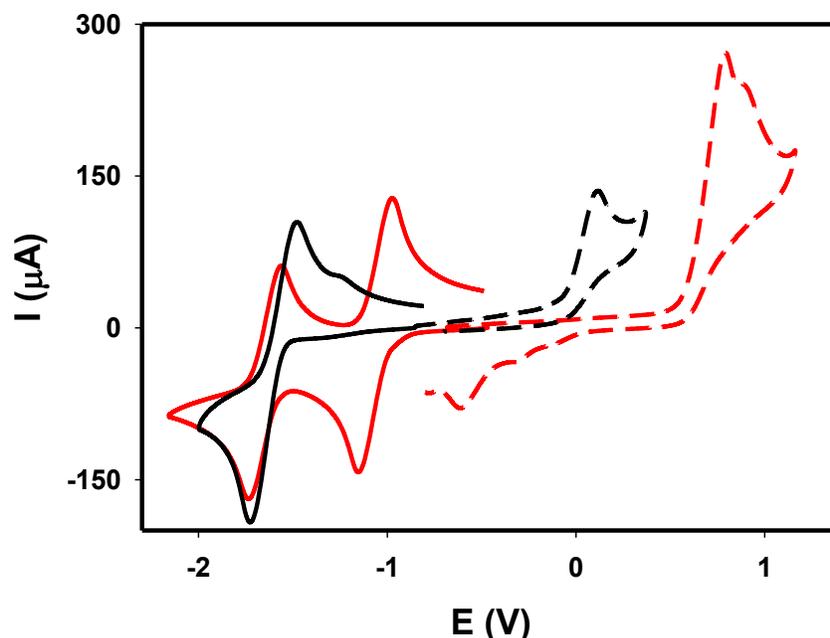


**Figura IV.34.**  $V_sC_s$  (barridos iniciales catódicos) para: ALZ 5,04 mM (—), ALZ-CH<sub>3</sub> 5,42 mM (—) y ALZ-Na 5,87 mM (—). Solvente: DMF. Electrolito soporte: 0,1 NaClO<sub>4</sub>. Velocidad de barrido: 0,2 V/s.



**Figura IV.35.**  $V_s C_s$  (barridos iniciales anódicos) para: ALZ 5,04 mM (—); ALZ-CH<sub>3</sub> 5,42 mM (—) y ALZ-Na 5,87 mM (—). Solvente: DMF. Electrolito soporte: 0,1 NaClO<sub>4</sub>. Velocidad de barrido: 0,2 V/s.

El VC medido para una solución de ALZ-CH<sub>3</sub> en solución de DMF con PTBA en lugar de NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte se muestra en la **Figura IV.36** (línea continua roja). La electroreducción de ALZ-CH<sub>3</sub> se produce en dos procesos cuasirreversibles a -1,14 V y -1,73 V en el barrido inicial catódico (**Figura IV.36**, línea continua roja). En el barrido anódico inicial se observa un único pico de electrooxidación irreversible a +0,80 V (**Figura IV.36**, línea discontinua roja). El comportamiento voltamperométrico VC de ALZ-CH<sub>3</sub> en solución de DMF con PTBA se modifica por el agregado de KOH (e.g.  $R_{base}$  ca. 11). En el barrido inicial anódico, el pico a +0,80 V se sustituye por nuevo y único pico a +0,12 V (**Figura IV.36**, línea discontinua negra). Cuando el barrido de potencial se lleva a cabo en la dirección catódica el VC muestra sólo un pico catódico a -1,73 V con un suave aumento de la intensidad de corriente con respecto a ALZ-CH<sub>3</sub> en ausencia de base agregada (**Figura IV.36**, línea continua negra).



**Figura IV.36.**  $V_s C_s$  de ALZ-CH<sub>3</sub> (5,42 mM)/PTBA (0,1 M)/DMF. Barrido inicial: catódico (—) y anódico (- - -). Con agregados de KOH 28,66 mM. Barrido inicial: catódico (—) y anódico (- - -). Velocidad de barrido: 0,2 V/s.

#### IV.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

##### IV.4.1. La electrólisis reductiva de ALZ, PP y QZ en solución de DMF con PTBA y con NaClO<sub>4</sub> como electrolitos soporte

Las electrólisis preparativas en diferentes condiciones experimentales se realizaron con el objetivo de caracterizar/identificar intermediarios y productos de las reacciones que permitan confirmar o rechazar alguna o varias de las etapas propuestas en el mecanismo general presentado para la reacción de electrodo (**Esquema III.5**, ver sección III.4.1. *Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF*).

El estudio analítico (VC) del comportamiento electroquímico de los colorantes bajo investigación se realizó con mayor profundidad para ALZ/DMF/NaClO<sub>4</sub>, aunque también se conoce el comportamiento VC en soluciones de diferentes solventes orgánicos, o en presencia de sales de amonio cuaternario como electrolito soporte (ver sección III.4.4. *Efecto del electrolito soporte*), y también para los otros colorantes investigados. Los estudios a escala preparativa se realizaron para ALZ, PP y QZ en solución de DMF empleando ambos electrolitos soporte (PTBA y NaClO<sub>4</sub>, **Tabla IV.1**). Se discuten abajo aquellos resultados obtenidos en solución de DMF con PTBA como ejemplo

representativo. En solución de ACN se trabajó con  $\text{NaClO}_4$  (**Tabla IV.2**). El mecanismo de la reacción de electrodo no se modifica al usar PTBA en lugar de  $\text{NaClO}_4$  como soporte, aunque los  $V_sC_s$  sean diferentes como consecuencia de los desplazamientos de los picos VC debidos a las interacciones de las especies negativamente cargadas con el catión  $\text{Na}^+$  del electrolito soporte. Se eligió el solvente ACN en lugar de DMF por dos motivos, uno de ellos es el menor punto de ebullición del ACN (p.e.  $82\text{ }^\circ\text{C}$ ) comparado con DMF (p.e.  $153\text{ }^\circ\text{C}$ ) lo que facilita la eliminación del solvente por evaporación (*ver Capítulo VI, Experimental: Reducción catódica de ALZ, PP y QZ*) y el otro es que en ACN el producto de la reacción de electrodo es insoluble, mientras que en DMF es soluble. El sólido insoluble queda depositado sobre el cátodo, y desde allí se puede solubilizar en etanol y avanzar con mayor facilidad con el procesamiento de la muestra (*ver Capítulo VI, Experimental: Reducción catódica de ALZ, PP y QZ*). Se observará que para este estudio se usó como electrodo de trabajo una malla de Pt (**Figura IV.37**, izquierda) en lugar de una malla de carbono vítreo (**Figura IV.37**, derecha). Debido a que sobre ambos materiales de electrodo ocurren los mismos procesos y se forma el mismo producto de reacción, las EPC se llevaron a cabo con Pt por los inconvenientes de la malla de carbono vítreo que incluyen: fragilidad, no puede soportar altas cargas mecánicas y requiere mayor cuidado al momento de la manipulación del electrodo [165].



**Figura IV.37.** Electrodo de malla: Pt (izquierda) y carbono vítreo (derecha)

Los derivados monometilados ( $\text{ALZ-CH}_3$ ,  $\text{PP-CH}_3$  y  $\text{QZ-CH}_3$ ) son los únicos productos de reacción que se aislaron, identificaron o caracterizaron ( $\text{QZ-CH}_3$ ) y cuantificaron cuando la EPC se realizó a un potencial aplicado establecido (**Tabla IV.1**) y al final de la misma se agregó un exceso del reactivo electrofílico  $\text{CH}_3$ .

Las sales de sodio (ALZ-Na, PP-Na y QZ-Na) de los colorantes ALZ, PP y QZ son los únicos productos que se aislaron, caracterizaron y cuantificaron cuando la EPC se realiza en las condiciones experimentales de la [Tabla IV.2](#).

#### IV.4.1.1. Sin agregado de base o ácido

Varios estudios [\[139\]](#), [\[148\]](#), [\[151\]](#), [\[166\]](#) han propuesto la formación del radical anión como una primera etapa en la electroreducción de los colorantes derivados de 9,10-antraquinona. Sin embargo, la detección de algunas de estas especies radicalarias (e.g.  $\text{AH}_2^{\bullet-}$  o  $\text{AH}_3^{\bullet}$ ) por EPR no está informada en la literatura. Cuando una electrólisis se lleva a cabo al potencial correspondiente al primer proceso de electroreducción de ALZ ( $\text{AH}_2$  por simplicidad, dos protones ácidos) en la solución electrolítica DMF/PTBA y el avance de la reacción se estudia por VC, en los voltamperogramas registrados para diferentes tiempos de electrólisis se observan varias características importantes ([Figura IV.1](#)). Es necesario recordar que se ha mostrado (*ver sección III.3. Discusión de los resultados*) que los HO-fenólicos en la molécula  $\text{AH}_2$  en solución de DMF se encuentran parcialmente disociados (*ver espectro UV-Vis en la Figura III.7*). Entonces, en la solución inicial de  $\text{AH}_2$  en DMF, están presentes las especies  $\text{AH}_2$  y  $\text{AH}^-$  (Q1, [Esquema III.2](#)). La reacción electroquímica genera inicialmente el anión radical  $\text{AH}_2^{\bullet-}$  por reducción de la especie sin disociar que, por transferencia de un protón desde  $\text{AH}_2$  origina el anión  $\text{AH}^-$  y el radical  $\text{AH}_3^{\bullet}$  que se reduce más fácilmente que el reactivo original al anión  $\text{AH}_3^-$ , mientras que  $\text{AH}^-$  se electroreduciría a un potencial más catódico que el potencial aplicado ([Esquema III.5](#), *ver sección III.4.1. Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF*). Al potencial aplicado de la primera transferencia de carga las etapas químicas y electroquímicas del [Esquema III.5](#) que tienen lugar son: E1, Q1+Q6, E2, Q7 y Q1, estando la ecuación global representada por la [Ecuación IV.4](#).



El anión  $\text{AH}^-$  es aparentemente electrooxidado a ca. -0,21 V ([Figura IV.1](#), línea de puntos negra). Sin embargo, esta especie cuando es generada por agregados de KOH

(Figura III.2, ver sección III.2.1. Resultados de las medidas por voltamperometría cíclica) se electrooxida a  $-0,10$  V. Este valor de potencial es el correspondiente al primer pico de oxidación de ALZ-Na en el mismo medio electrolítico (Figura IV.35). Probablemente, la presencia de los equilibrios químicos Q1 y Q6 (Esquema III.5) existentes en ausencia de base agregada causan el desplazamiento del potencial de pico de oxidación asignado a la especie  $AH^-$  desde  $-0,10$  a  $-0,21$  V medido después de la electrólisis (Figura IV.1, línea de puntos negra). Sin embargo, también podría explicarse el desplazamiento observado como resultado de la presencia de  $AH_3^-$  (E2, Esquema III.5) una especie más fácilmente oxidable.

El registro del espectro EPR (Figura IV.2) de una muestra electrolizada durante relativamente cortos tiempos (e.g. 25 min/ca. 200 min totales de electrólisis) indica la presencia de una especie radical. Las medidas VC muestran que esta especie es muy probablemente el anión radical  $AH_2^{\bullet -}$ . Esta especie anión radical no es estable, lentamente se transforma durante el transcurso de la electrólisis como se muestra por la desaparición del pico de oxidación de  $AH_2^{\bullet -}$  a medida que avanza el proceso de electrólisis (185 min de EPC, Figura IV.1, línea de puntos negra). La desaparición de esta especie puede probablemente explicarse por una transferencia de protones en fase homogénea (Q1+Q6, Esquema III.5 ver sección III.4.1. Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF).

La EPC de ALZ en la solución electrolítica de PTBA/DMF llevada a cabo a un potencial más catódico ( $E_{aplicado} = -1,90$  V), pasado el segundo proceso electroquímico produjo una solución violeta. El VC de la solución electrolizada a diferentes tiempos presenta la respuesta correspondiente a la electrooxidación de  $AH_2^{\bullet -}$  (Figura IV.3, línea discontinua negra) generado en la etapa E1 y en (Q1+Q2) (Esquema III.5, Figura IV.3, línea de puntos negra) y  $AH_2^{2-}$  generado en Q7 y en E3 (Esquema III.5, Figura IV.3, línea continua roja).

Los resultados de la Figura IV.3 muestran la presencia de una transferencia de protones etapa (Q1+Q6) en Esquema III.5. Esta etapa se deduce de los picos anódicos a  $-1,1$  y  $-1,27$  V (Figura IV.3, líneas de puntos y discontinua negras, respectivamente) a tiempos de electrólisis 85 y 125 min, respectivamente que no se detectan en el barrido anódico después de finalizada la EPC (Figura IV.3, línea continua roja). Finalmente,

cuando todo el  $AH_2$  inicial es consumido, las dos especies predominantes son  $AH_2^{2-}$  y  $AH^-$  (**Ecuación IV.4**), que se detectan en el barrido inicial anódico después de finalizada la EPC a -1,65 V y -0,16 V, respectivamente (**Figura IV.3**, línea continua roja).

Se obtuvieron resultados similares para la electrólisis de PP en PTBA/DMF a  $E_{aplicado} = -1,35$  V (**Figura IV.4**) y QZ en  $NaClO_4/DMF$  a  $E_{aplicado} = -1,20$  V (**Figura IV.5**). Los espectros EPR de los radicales, probablemente (VC) los aniones radicales correspondientes  $PPH_2^{\bullet-}$  y  $QZH_2^{\bullet-}$  se muestran en las **Figuras IV.6** y **IV.7**, respectivamente.

El cambio del electrolito soporte PTBA por  $NaClO_4$  en la electrólisis de ALZ en solución de DMF en las condiciones experimentales presentadas en la **Tabla IV.1** causa ciertas modificaciones en el comportamiento. La electrólisis a  $E_{aplicado} = -1,35$  V, correspondiente a la primera transferencia electrónica (**Figura IV.8**, línea discontinua negra) presenta una intensidad de corriente del pico ( $fc = 31 \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ M}^{-1} \cdot 10^{-3}$ ) de oxidación a -0,13 V mayor que la medida para la solución electrolítica ALZ/PTBA/DMF (**Figura IV.1**, línea discontinua negra,  $fc = 25 \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ M}^{-1} \cdot 10^{-3}$ ) para tiempos cortos de electrólisis (25 min). Para tiempos superiores a 25 min la respuesta VC fue similar para ambas condiciones, excepto que el radical anión  $AH_2^{\bullet-}$  en la solución electrolítica con  $NaClO_4$  permanece hasta la finalización de la EPC (**Figura IV.8**, línea continua azul). Probablemente, la diferencia en el comportamiento sea debida a la presencia del catión  $Na^+$  que estabiliza al radical anión con respecto al catión de amonio cuaternario.

Cuando la EPC de ALZ/DMF/ $NaClO_4$  se realiza al  $E_{aplicado} = -1,70$  V, correspondiente al segundo proceso electroquímico (**Esquema III.5**, ver sección III.4.1. *Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF*) en los  $V_s C_s$  medidos en el estudio del avance de la electrólisis, se detectan varios procesos de electrodo de oxidación (**Figura IV.9**) que generan especies intermediarias. En los barridos iniciales anódicos se visualizan la electrooxidación de especies como  $AH^{2-}$  a un potencial de -1,27 V (**Figura IV.9b**, línea continua roja),  $AH_2^{2-}$  a -1,04 V, (**Figura IV.9b**, línea discontinua negra),  $AH_2^{\bullet-}$  a un potencial de -0,5 V (**Figura IV.9b**, línea continua azul), y  $AH^-$  a un potencial de -0,12 V (**Figura IV.9b**, línea continua roja). Este orden de potenciales de oxidación está confeccionado considerando que las especies más reducidas (las que tienen más H), se oxidan más fácilmente y también que a mayor carga negativa la oxidación es más fácil. La

presencia del electrolito soporte  $\text{NaClO}_4$  permite la detección de este tipo de especies no observadas cuando se emplea PTBA. Probablemente, como consecuencia de la estabilización de las especies con carga negativa causada por el catión  $\text{Na}^+$ , que no ocurre con el catión amonio cuaternario. Los iones tetraalquilamonio en solución no causan interacciones químicas a través de enlaces de coordinación o hidrógeno ya que los números de coordinación de los elementos centrales de las especies (iones) están totalmente completos.

#### IV.4.1.2. En presencia de base

Se trabajó en la presencia de una base anhidra a fin de confirmar el pico de oxidación correspondiente a la especie  $\text{AH}^-$  y mostrar que en presencia de base se generan especies intermediarias diferentes. En el Capítulo III se mostró que ALZ y PP presentan varios procesos de electroreducción en presencia de KOH, los que dependen de la relación molar  $R_{\text{base}}$ . La EPC de una solución de ALZ/DMF/PTBA con una  $R_{\text{base}}$  ca. 1 (**Figura IV.11**, línea discontinua negra), aplicando un potencial de -1,8 V conduce a la formación de una especie radicalaria la cual se detecta por EPR (**Figura IV.10**). La especie generada es posiblemente  $\text{AH}^{2-}$  a través de la reacción E4 (**Esquema III.8**). Para los colorantes PP y QZ, se obtienen resultados similares en los EPR (**Figuras IV.12** y **IV.15**) y VC (**Figuras IV.13** y **IV.14**), respectivamente. En contraste, el espectro EPR **Figura IV.15** obtenido después de la electrólisis de QZ en medio básico ( $R_{\text{base}}$  ca. 2) a  $E_{\text{aplicado}} = -2,30$  V durante dos tiempos de electrólisis (1 y 5 min), indica la presencia de dos posibles especies diferentes  $\text{QZH}^{2-}$  y  $\text{QZ}^{3-}$  (**Figura IV.15**, líneas continuas: negra y azul, respectivamente), formados por un equilibrio similar al equilibrio Q5 en el **Esquema III.8**, postulado para ALZ en DMF en medio básico.

El trabajo en presencia de base ha permitido identificar el pico de oxidación de  $\text{AH}^-$  a -0,10 V (**Figura III.12**).

#### IV.4.2. Cálculos computacionales

La optimización de la geometría de mínima energía [167] fue realizada en fase gaseosa a través de cálculos de DFT (B3LYP/6-31 g (d)) para ALZ, ALZ- $\text{CH}_3$  y las dos posibles estructuras moleculares para ALZ-Na (**Figura IV.32**). Las **Tablas IV.1A** y **IV.2A**

(ver Anexo IV.A) muestran las principales distancias y ángulos de enlace. Las isosuperficies de los orbitales moleculares de frontera para ALZ, ALZ-1Na, ALZ-2Na y ALZ-CH<sub>3</sub> se muestran en la **Figura IV.2A** (ver Anexo IV.A).

Las estructuras moleculares para ALZ-1Na y ALZ-2Na son entre sí isómeros constitucionales [168]. ALZ-1Na (**Figura IV.32**) presenta una estructura de complejo orgánico [169] con un tipo de enlace de coordinación bidentado iónico intramolecular entre O···Na···O, formando un anillo de seis miembros. Mientras, que en la estructura ALZ-2Na (**Figura IV.32**) la interacción con Na<sup>+</sup> es un tipo de enlace unidentado iónico. La distancia del enlace C8-O22 (C=O) presenta una leve diferencia entre ambas sales de sodio de ALZ (**Tabla IV.1A**, ver Anexo IV.A), resultado que indica una mínima interacción del Na<sup>+</sup> con el oxígeno del carbonilo C8-O22 en ALZ-1Na. La distancia del enlace C-O (ca. 1,29 Å) donde se encuentra el catión Na<sup>+</sup> unido al oxígeno en ALZ-1Na (C15-O23) y ALZ-2Na (C14-O24) (**Figura IV.32** y **Tabla IV.1A** ver Anexo IV.A) presenta una distancia de enlace comprendidas entre un enlace simple C-O (ca. 1,34 Å) y un enlace doble C=O (ca. 1,23 Å), lo que indica una característica dual entre un enlace C-O y C=O debido al enlace iónico en la estructura molecular de las sales de ALZ. El ángulo de enlace C-O···Na es aproximadamente 14° mayor para ALZ-1Na que para ALZ-2Na, como consecuencia de una menor distancia entre Na<sup>+</sup> y el oxígeno carbonílico. Por otro lado, las distancias de enlace C=C (C9-C10 y C9-C15) y el ángulo comprendido entre ellos (C10-C9-C15) presentan resultados mayores para ALZ-1Na que para ALZ-2Na, indicando la coordinación bidentada O···Na···O en ALZ-1Na.

Los espectros de absorción UV-Vis para ALZ y las dos posibles estructuras moleculares de las sales de sodio (**Figura IV.32**) se calcularon haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad tiempo-dependiente (TD-DFT). Los resultados se presentan en la **Tabla IV.3A** (ver Anexo IV.A) y los espectros UV-Vis en el solvente DMF se muestran en la **Figura IV.33**. La banda de absorción principal de menor energía de ALZ se origina por una sola transición HOMO → LUMO calculada en el solvente DMF (**Tabla IV.3A**, ver Anexo IV.A). Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los datos experimentales (**Figura IV.33**, línea continua negra) y con cálculos teóricos previos [170]. El HOMO está localizado en el anillo aromático donde se encuentran los dos grupos hidroxilos unidos. El orbital LUMO responsable del estado excitado se extiende por toda la molécula (**Figura IV.2A**, ver Anexo IV.A). Cuando se consideran las sales de sodio del

colorante ALZ, hay que pensar que las transiciones electrónicas corresponden a la forma monoaniónica de ALZ. El espectro de absorción ALZ-1Na (**Figura IV.33**, línea discontinua roja), originado por una intensa transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO se encuentra desplazado hacia el azul con respecto a la especie neutra (ALZ). La isosuperficie del orbital HOMO (**Figura IV.2A**, ver Anexo IV.A) se encuentra ubicada principalmente en el anillo donde están los dos grupos HO~, con un desplazamiento en el enlace C8-C9 del carbonilo que interacciona con Na<sup>+</sup>. Por otro lado, el espectro UV-Vis de ALZ-2Na (**Figura IV.33**, línea continua roja) presenta dos transiciones electrónicas. La transición electrónica HOMO  $\rightarrow$  LUMO corresponde al máximo de absorción de menor energía (**Tabla IV.3A**, ver Anexo IV.A), y se desplaza hacia el rojo con respecto al máximo de absorción en el visible de ALZ. La banda de absorción de mayor energía corresponde a transiciones HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 y HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO. La isosuperficie del orbital molecular HOMO se encuentra ubicada en la misma posición que la especie no dissociada (ALZ). El LUMO se localiza en ambos isómeros ALZ-1Na y ALZ-2Na en toda la extensión de la molécula. Adicionalmente, el derivado metilado de ALZ (ALZ-CH<sub>3</sub>), no presenta cambio significativo cuando se calcula la isosuperficie del orbital HOMO y LUMO (**Figura IV.2A**, ver Anexo IV.A) al compararlo con ALZ.

#### IV.4.3. Electrosíntesis ALZ-CH<sub>3</sub>

Como se mencionó arriba (ver sección IV.3. Resultados) a la solución final de color violeta resultante de la EPC del sistema ALZ/DMF/PTBA se le adicionó un exceso del reactivo electrofílico metilante CH<sub>3</sub>I (**Tabla IV.1**) (ver Capítulo VI, Experimental: Reducción catódica de ALZ, PP y QZ). Lentamente el color de la solución cambió a amarillo. Aunque la mezcla de reacción final de electrólisis analizada por VC no mostró presencia de ALZ, el estudio por CCF del avance de la reacción con CH<sub>3</sub>I indicó la presencia del colorante original. Esta mezcla finalmente contenía ALZ y ALZ-CH<sub>3</sub>. Una vez finalizada la reacción con el electrófilo y procesada la mezcla se aisló el producto de reacción sólido denominado ALZ-CH<sub>3</sub> con bajo rendimiento molar (18%). Es indudable que durante el procesamiento de la mezcla de reacción al ambiente ocurre la oxidación de alguno(s) de los productos de reacción para regenerar el reactivo original ALZ. La determinación de la estructura del producto puro aislado ALZ-CH<sub>3</sub> se realiza por comparación de sus propiedades espectroscópicas con las del reactivo de partida, el colorante original ALZ

(ver sección IV.3.1.4. Caracterización e identificación de los derivados metilados y sales de sodio de los colorantes ALZ, PP y QZ mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas (VC)). La estructura propuesta se confirma por difracción de rayos X (ver sección IV.3.1.4.3. Difracción de rayos-X de mono-cristales de ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub>).

El resultado más destacable del espectro FT-IR medido para ALZ-CH<sub>3</sub> con respecto al de ALZ es la ausencia de la banda de ~OH (**Figura IV.16**). Aunque esta banda no se localizó experimentalmente por FT-IR, tal como ha sido observado para otros derivados hidroxilados de la 9,10-antraquinona [159], [160], la existencia de un grupo ~OH en la estructura de ALZ-CH<sub>3</sub> se pone de manifiesto en la estructura molecular resultante del estudio por difracción de Rayos-X (**Figura IV.28**). La geometría de la estructura cristalina de la molécula ALZ-CH<sub>3</sub> es consistente con la formación enlace por puente de hidrógeno intramolecular [171]. La distancia del enlace por puente de hidrógeno es bastante pequeña (**Tabla IV.4**) indicando una fuerte interacción entre el oxígeno del C=O y el ~OH (O(3) – H(3O) ••• O(1)) (**Figura IV.28**). Por otro lado, las bandas correspondientes a los grupo carbonilo (C=O) medidas para ALZ-CH<sub>3</sub> son prácticamente coincidentes con las correspondientes para ALZ (**Figura IV.16**).

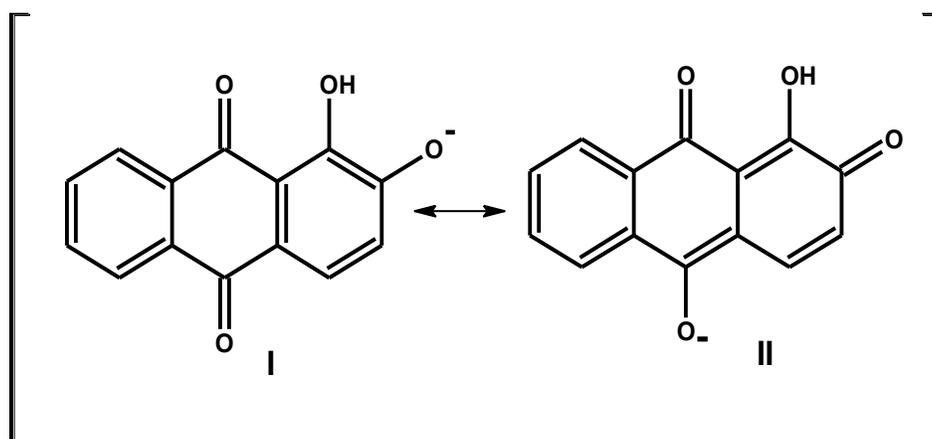
El espectro <sup>1</sup>H-RMN registrado para ALZ-CH<sub>3</sub> (**Figura IV.23**) no muestra cambios significativos en la posición de las señales correspondientes a los protones del anillo aromático con respecto al medido para ALZ (**Figura IV.23**). Sin embargo, se observa un desplazamiento químico hacia campos más altos para el protón del ~OH en ALZ-CH<sub>3</sub>, que indica que la densidad electrónica alrededor del hidrógeno aumentó por el efecto dador de electrones del grupo metilo (**Figura IV.23**).

La estructura determinada experimentalmente para el compuesto de reacción aislado ALZ-CH<sub>3</sub> (**Figura IV.28**), los resultados VC medidos en el estudio del avance de la electrólisis llevada a cabo al potencial correspondiente a la primera transferencia de carga (**Figuras IV.1, IV.8 y IV.9, y Tabla IV.1**), y los espectros EPR (**Figura IV.2**) permiten aceptar para la electrorreducción de ALZ al potencial correspondiente al primer proceso electroquímico como probable el mecanismo que incluye las etapas E1; Q1+Q6; E2, Q7 y Q1 del **Esquema III.5** (ver sección III.4.1. Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF), y la reacción catódica global descrita por la **Ecuación IV.4**. Los productos de la reacción  $AH^- \rightleftharpoons AH_2^{2-}$  estarán en equilibrio con las especies sin disociar AH<sub>2</sub>

y  $AH_4$  (**Esquema III.6**) y pueden estar en equilibrio entre ellos a través de la reacción descrita por la **Ecuación IV.5**.



Entonces, las especies que pueden reaccionar con el reactivo electrofílico  $CH_3I$  son  $AH^-$ ,  $AH_2^{2-}$  y  $AH^{3-}$ , que se encontrarán en equilibrio con las especies neutras correspondientes. Posiblemente,  $AH_4$ , sea la especie que se oxida por exposición al aire [172] durante el procesamiento de la muestra para originar ALZ. La reacción de  $AH^-$  con el reactivo electrofílico es lenta, posiblemente por la baja reactividad de este anión con su carga negativa deslocalizada (**Figura IV.38**), entonces la reacción de sustitución nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ) del tipo *síntesis de Williamson* [173] está poco favorecida. Para los derivados metilados de los colorantes QZ y PP, se obtienen resultados similares (**Tabla IV.1**).



**Figura IV.38.** Estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia para el monoanión de ALZ.

Los bajos rendimiento molares (**Tabla IV.1**) y la naturaleza del producto aislado ( $ALZ-CH_3$ ) fueron independientes del sistema electrolítico (electrolito soporte/DMF) y del potencial aplicado en la EPC.

#### IV.4.4. Electrosíntesis ALZ-Na

La ALZ en solución electrolítica  $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$  se electrolizó a potencial constante bajo las condiciones experimentales de la **Tabla IV.2**. De la solución de electrólisis final se aisló el producto de reacción denominado ALZ-Na.

El espectro de FT-IR medido para ALZ-Na presenta una banda ancha característica de  $\sim\text{OH}$  asociado por puente de hidrógeno a ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$  de baja intensidad (**Figura IV.16**). Por otro lado, ALZ-Na presenta una única banda de enlace carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) a  $1630\text{ cm}^{-1}$  comparado con las dos bandas de grupo carbonilo a  $1666\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) y  $1633\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}$ ) para ALZ (**Figura IV.16**), esto sugiere una interacción intramolecular del tipo efecto resonante [174]–[176] de la siguiente estructura contribuyente al híbrido de resonancia (II, **Figura IV.38**) que aporta significativamente al describir el estado fundamental [177] de ALZ-Na. Por lo tanto la estructura en estado sólido de ALZ-Na corresponde a la fórmula  $\text{ALZ-2Na}$  (**Figura IV.32**). Este resultado es coincidente con aquellos obtenidos de los cálculos computacionales (espectros UV-Vis, **Figura IV.33**, ver discusión abajo).

Un examen de los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  indica la incorporación de sodio en ALZ.

El  $^1\text{H}$ -RMN de ALZ-Na (**Figura IV.22**) presenta un desplazamiento químico a campo más alto del protón 8a con respecto a ALZ. El HO-fenólico no pudo ser detectado en ALZ-Na, debido a que algunos HO-fenólicos pueden aparecer a desplazamientos mayores de 16 ppm, especialmente en solventes como DMSO en un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN [21]. Los espectros en este trabajo de Tesis se midieron hasta 13,5 ppm.

El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la sal de sodio de ALZ presenta dos señales a  $\delta$  186,51 (C-4) y 178,10 (C-1) (**Figura IV.23**, ver fórmula estructural con átomos numerados en **Figura IV.22**) correspondiente a los dos carbonilos y se encuentran desplazados a campos altos con respecto a ALZ. Por otro lado, los carbonos aromáticos C-7 y C-6 se desplazan a campos más bajos con respecto al colorante ALZ (**Figura IV.23**). La incorporación de sodio en ALZ se deduce del desplazamiento químico de los  $\text{C}_{\text{sp}2}$ , aromáticos C-7 y C-6 unidos a los grupos hidroxilo. El mayor desplazamiento químico en C-7 ( $\delta$  167,48 ppm) con respecto a C-6 ( $\delta$  158,33 ppm) en ALZ-Na indica que el ion  $\text{Na}^+$  se localiza en el C-7 y se confirma por el valor de  $\delta$  a campo más alto del protón 8a (117,22

ppm) con respecto a ALZ, y que también se observa para el derivado metilado ALZ-CH<sub>3</sub> (8a,  $\delta$  121,07 ppm).

En base a los resultados del estudio estructural por RMN no se puede inferir de manera concluyente la estructura para ALZ-Na. Esto se debe en parte a que los espectros se midieron en solución en la cual esta molécula se encuentra total/parcialmente disociada (dependiendo de la naturaleza del solvente) y el anión es un híbrido de resonancia (e.g. **Figura IV.38**), además de presentar el fenómeno de tautomería (prototopía).

El espectro UV-Vis medido para una solución de ALZ en DMF, y el posterior agregado de cantidades crecientes de KOH (**Figura IV.19**) indica la presencia de tres posibles diferentes especies según la cantidad de base agregada. La especie neutra de ALZ, con los HO-fenólicos sin disociar es la que predomina en ausencia de KOH agregado (**Figura IV.19**, línea continua negra), mientras que las especies monodisociada (con un único HO-fenólico) y el dianión (con ambos HO-fenólicos disociados) son las predominantes en presencia de relaciones molares  $R_{base}$  crecientes de base (**Figura IV.19**, líneas discontinua y de puntos negras, respectivamente). En este contexto, el espectro de absorción de la sal de sodio en DMF (**Figura IV.19**, línea continua azul), y el posterior agregado de KOH (**Figura IV.19**, línea azul de puntos) indica con certeza la presencia de un único sodio en la estructura molecular de la sal de ALZ. En la **Figura IV.33** se presentan los espectros UV-Vis experimental y calculado teóricamente para ALZ-Na en solución de DMF con fines comparativos y para facilitar la observación de los mismos.

La determinación de la posición del metal Na<sup>+</sup> en la sal de ALZ se comparo a través de cálculos químico-cuánticos moleculares de las dos opciones estructurales posibles (**Figura IV.32**). Los espectros UV-Vis calculados por medio de TD-DFT para ambos isómeros en el solvente DMF se muestran en la **Figura IV.33**. Si la sal monosódica aislada de la reacción de electrólisis fuese ALZ-1Na el espectro experimental debería presentar una banda de absorción a 497 nm, que no está presente en el espectro experimental. Este comportamiento permite descartar la estructura ALZ-1Na para la sal producto de reacción (**Figura IV.33**, línea discontinua roja, correspondiente al espectro calculado para ALZ-1Na). El espectro de absorción electrónico experimental (**Figura IV.33**, línea continua azul), muestra de manera consistente que el Na<sup>+</sup> se encuentra

localizado en el HO-fenólico más alejado del carbonilo. Los dos  $\lambda_{\text{máximo}}$  de absorción (345 y 581 nm) espectro UV-Vis correspondiente a la estructura molecular ALZ-2Na (**Figura IV.33**, línea continua roja), se encuentran en buen acuerdo con los datos experimentales 355 y 576 nm (**Figura IV.33**, línea continua azul).

A partir de los resultados de las EPC (**Tabla IV.2**), el análisis FT-IR (**Figura IV.16**),  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN (**Figura IV.22** y **IV.23**, respectivamente) y UV-Vis (**Figura IV.19**), y cálculos TD-DFT (**Figura IV.33**) de la sal de sodio del colorante ALZ se propone un mecanismo de reacción electroquímica similar al descrito arriba (*ver sección IV.4.3. Electrosíntesis ALZ-CH<sub>3</sub>*). El mayor rendimiento molar para ALZ-2Na (**Tabla IV.2**) que para ALZ-CH<sub>3</sub> (**Tabla IV.1**) debe ser consecuencia del cambio de solvente (ALZ-CH<sub>3</sub> en DMF; ALZ-2Na en ACN). La sal de sodio es insoluble en ACN, y la separación del producto en otra fase probablemente desplace los equilibrios de disociación ácida hacia la forma disociada.

La naturaleza del producto aislado (ALZ-Na) resulta independiente del potencial aplicado ( $E_{\text{aplicado}}$ ) para una solución de ALZ en NaClO<sub>4</sub>/ACN (**Tabla IV.2**). Los resultados permiten aceptar para la electroreducción de ALZ como probable mecanismo el que incluye las etapas E1; Q1+Q6 y E2 del **Esquema III.9** (*ver sección III.4.1.4. Alizarina en otros solventes*) y la reacción catódica global descrita por la **Ecuación IV.6**. Los productos de la reacción son AH<sup>-</sup> y AH<sub>3</sub><sup>-</sup>. La especie AH<sub>3</sub><sup>-</sup> es soluble en NaClO<sub>4</sub>/ACN estará en equilibrio a través de la reacción Q7 (**Esquema III.9**) con la especie AH<sub>2</sub><sup>2-</sup> y puede experimentar una reacción de transferencia protónica en fase homogénea con el colorante sin disociar para producir el tetrahidroxiderivado y AH<sup>-</sup> (III.1 *ver sección III.4.1.4. Alizarina en otros solventes*). Mientras que la especie AH<sup>-</sup> (sal sódica de ALZ) es insoluble en medio electrolítico y se aísla como ALZ-Na



#### IV.4.5. Difracción de rayos-X de monocristales

Las estructuras moleculares de los compuestos ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub> se muestran en la **Figura IV.28**. Los derivados metilados de ALZ y PP son esencialmente planos, y presentan enlaces por puente de hidrógeno O-H ··· O intramolecular, formando un ciclo de 6 miembros [178], uno en el caso de ALZ-CH<sub>3</sub> y dos para PP-CH<sub>3</sub> (**Figura IV.28**). La

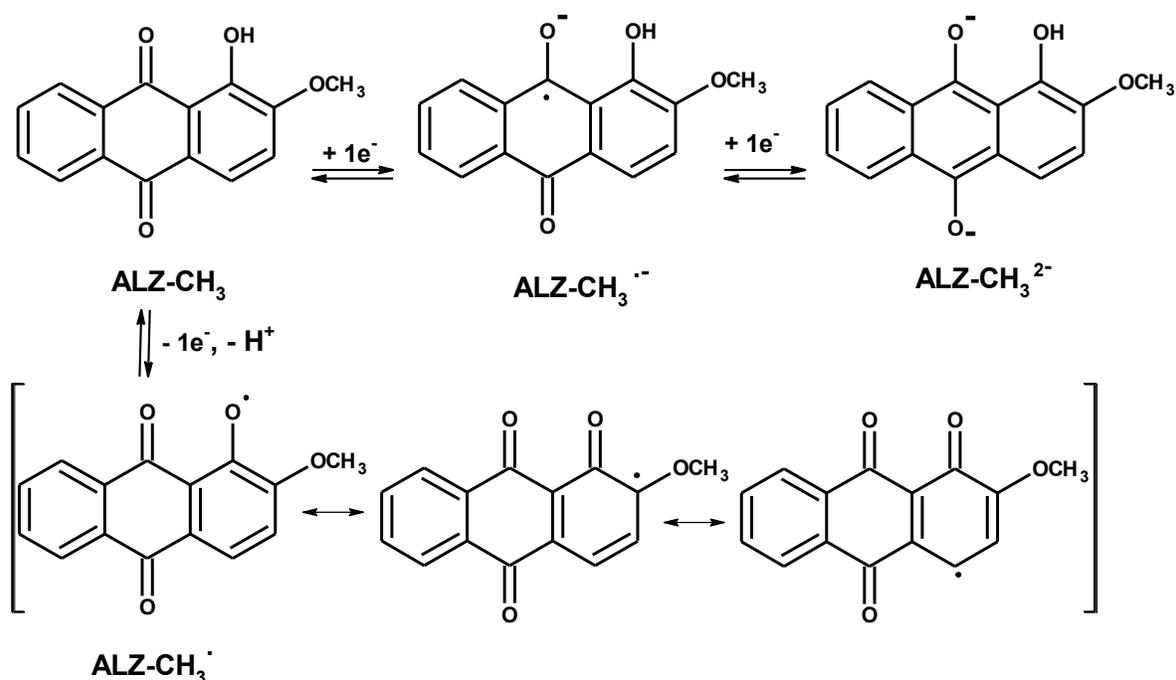
configuración de la geometría en la estructura cristalina presenta un desplazamiento paralelo para ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub> [179] (**Figura IV.1A**, ver Anexo IV.A). ALZ-CH<sub>3</sub> presenta interacciones de enlace corto intramoleculares del tipo C-H···O (**Tabla IV.4**). Además de interacciones intermoleculares a través del plano b del tipo C-O···H (C(10) – O(2)···H(15B) = 2,61 Å; código de simetría 1+x,y,z) y de tipo C-H···H (C(14) – H(14)···H(13) = 2,41 Å; C(4) – H(4)···H(3) = 2,58 Å; C(15) – H(15B)···H(15C) = 2,56 Å; código de simetría 1-x,-1/2+y,1/2-z; 2-x,-1-y,-z; -x,1/2+y,1/2-z, respectivamente) en el cristal (**Figura IV.29**). ALZ-CH<sub>3</sub> presenta interacciones  $\pi - \pi$  [180] a través de un apilamiento- $\pi$  ( $\pi$ -stacking) entre centroides (**Tabla IV.5**) entre los anillos de la antraquinónicos (**Figura IV.31**).

El derivado metilado de PP (PP-CH<sub>3</sub>) presenta una estructura supramolecular de red tridimensional [181] a través de contactos intermoleculares del tipo C-H···O (C(15) – H(15C)···O(5) = 2,60 Å; C(15) – H(15B)···O(4) = 2,64 Å código de simetría 1/2+x,1/2+y,z; 1+x,y,z, respectivamente) y C-H···H (C(2) – H(2)···H(15C) = 2,38 Å; C(15) – H(15A)···H(13) = 2,33 Å código de simetría x,1-y,1/2+z; 3/2+x,1/2+y,z; respectivamente) (**Figura IV.30**). No se observaron interacciones de apilamiento- $\pi$  para PP-CH<sub>3</sub>.

#### IV.4.4. Caracterización electroquímica de ALZ-CH<sub>3</sub> y ALZ-2Na

##### IV.4.4.1. ALZ-CH<sub>3</sub> y ALZ-2Na en solución DMF

El VC de ALZ-CH<sub>3</sub> en NaClO<sub>4</sub>/DMF (**Figura IV.34**) muestra en el primer barrido catódico dos etapas separadas de reducción. La primera etapa es reversible y controlada por difusión (**Figura IV.34**, línea continua roja) a través de un proceso de un electrón. Las intensidades de corriente de las dos ondas voltamperométricas catódicas son similares, indicando que el segundo paso debe implicar una reducción por un segundo electrón. La ALZ-CH<sub>3</sub> posee un grupo HO-fenólico que se oxida fácilmente sobre el electrodo C-vítreo (**Figura IV.35**, línea discontinua roja). El mecanismo redox de ALZ-CH<sub>3</sub> se muestra en el **Esquema IV.2**.

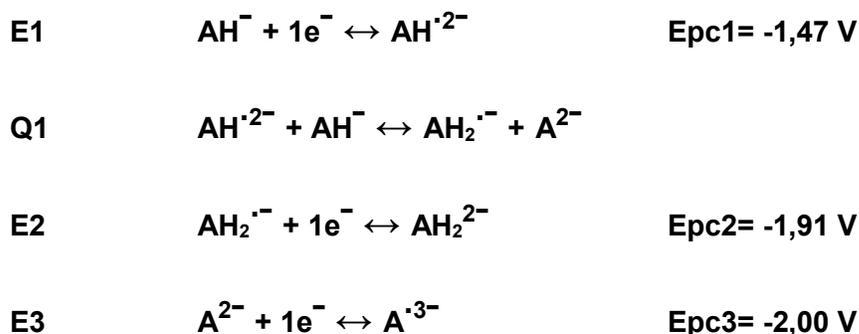


**Esquema IV.2.** Mecanismo redox de ALZ-CH<sub>3</sub>

La ALZ-CH<sub>3</sub> experimenta dos procesos de electroreducción en ausencia de agregados de base. El primer proceso es la transferencia de un electrón y la formación del anión radical ALZ-CH<sub>3</sub><sup>•-</sup>. El segundo proceso de reducción involucra la generación del dianión [ALZ-CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> formado a través de la transferencia de un segundo electrón (**Esquema IV.2**). El comportamiento electroquímico de ALZ-CH<sub>3</sub> indica que el grupo HO-fenólico sobre el carbono- $\alpha$  de la molécula de ALZ no es lo suficientemente ácido como para protonar las especies de ALZ-CH<sub>3</sub><sup>•-</sup> o ALZ-CH<sub>3</sub><sup>2-</sup> como se ha observado en  $\beta$ -hidroxinaftoquinonas en medios no acuosos [182]. La ALZ-CH<sub>3</sub> tiene menos picos catódicos con respecto a ALZ (2 y 3, respectivamente) en la solución electrolítica DMF/NaClO<sub>4</sub> (**Figura IV.34**, líneas continuas roja y negra, respectivamente). La estabilidad del anión radical en ALZ-CH<sub>3</sub> y ALZ a través del enlace de hidrógeno intramolecular como se ha demostrado en diferentes  $\beta$ -hidroxi-naftoquinonas y antraquinonas [183], [184] no se encuentra afectada, porque el primer pico de reducción en ALZ-CH<sub>3</sub> cambia muy ligeramente (0,05 V) y se encuentra desplazado a potenciales menos catódicos con respecto a ALZ posiblemente por la introducción del grupo ~CH<sub>3</sub> donador de electrones. Como se ha mencionado arriba (*ver sección III.3. RESULTADOS*) el segundo proceso de electrodo en ALZ es la electroreducción de la especie monodisociada (AH<sup>-</sup>), no fue

observada en ALZ-CH<sub>3</sub> por VC (**Figura IV.34**, líneas continuas negra y roja, respectivamente) y UV-Vis (**Figura IV.19**, líneas continuas negra y roja, respectivamente) en el solvente DMF en ausencia de base agregada. El último pico catódico en ALZ-CH<sub>3</sub> se encuentra desplazado a potenciales menos catódicos (0,26 V) con respecto a ALZ, esto es posiblemente causado por el hecho de que el dianión de ALZ-CH<sub>3</sub> no presenta sucesivos equilibrios químicos hasta su formación, como si se ha demostrado en ALZ en la solución electrolítica NaClO<sub>4</sub>/DMF (**Esquema III.5**, ver sección III.4.1. *Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF*). El más probable proceso en el barrido anódico de ALZ-CH<sub>3</sub> en la solución de DMF empleando NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte (**Figura IV.35**, línea discontinua roja) es la electrooxidación del C unido al grupo hidroxilo como se ha relacionado para el colorante ALZ (ver sección III.4.3. *Comportamiento anódico de ALZ y los otros colorantes*) y formación del radical ALZ-CH<sub>3</sub><sup>•</sup> por pérdida de un protón. La especie radicalaria es un híbrido de resonancia (**Esquema IV.2**) estable en el medio electrolítico y en la escala de tiempo de los experimentos VC, como se ha observado en β-hidroxi-antraquinonas [185].

Por otro lado, el VC de ALZ-Na (equivalente a tener la especie AH<sup>-</sup>) en la solución electrolítica DMF/NaClO<sub>4</sub> se muestra en la **Figura IV.34** (línea continua azul). La primera etapa de reducción es cuasirreversible, controlada por difusión y monoelectrónica. Las etapas de electroreducción segunda (-1,91; hombro) y tercera y (-2,0 V) se observan superpuestas formando casi un único pico catódico (**Figura IV.34**, línea continua azul). La intensidad de corriente de los dos picos voltamperométricos en el barrido inicial catódico es diferente, indicando que el segundo más el tercer proceso corresponden a la reducción con transferencia de dos electrones. El mecanismo de electroreducción de ALZ-Na se muestra en el **Esquema IV.3** (comparar con **Esquemas III.5** y **III.8**).



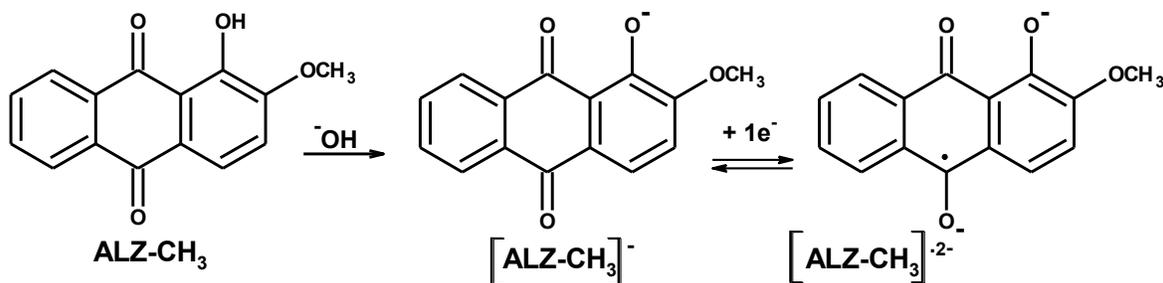
**Esquema IV.3.** Mecanismo de electroreducción de ALZ-Na/DMF/NaClO<sub>4</sub>

La sal de sodio de ALZ (ALZ-Na) presenta tres etapas de electroreducción. La primera comprende la transferencia de un electrón y la formación de la especie  $AH^{2-}$  (E1, **Esquema IV.3**), como se ha propuesto (*Ruta 3, ver sección III.4.1.1. En ausencia de ácido o base agregados*) para la electroreducción de ALZ en el mismo medio electrolítico en ausencia de agregado de ácido o base (**Esquema III.5, ver sección III.4.1. Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF**). La concentración de las especies  $AH_2^{\cdot-}$  y  $A^{2-}$ , que son el origen de la segunda (Epc2) y tercera (Epc2) onda catódica, esta proporcionada por la etapa Q1 a través de un equilibrio homogéneo de transferencia de protónica. El tercer proceso de transferencia de carga origina la especie  $A^{3-}$  como se ha planteado en el **Esquema III.8** en el mecanismo de electroreducción de ALZ en presencia agregados de base en relación molar  $R_{base}$  intermedia (*ver sección III.4.1.3. Efecto de la base agregada*). Las estructuras formales para las especies  $AH_2^{\cdot-}$ ,  $AH_2^{\cdot-}$ ,  $A^{2-}$ ,  $AH_2^{2-}$ ,  $A^{2-}$  y  $A^{3-}$  se pueden observar en el **Esquema III.3** (*ver sección III.4.1. Comportamiento catódico de alizarina en solución de DMF*).

La ALZ-Na se electrooxida en una solución de NaClO<sub>4</sub>/DMF a través de dos procesos como se observa en el VC (**Figura IV.35**, línea continua azul). El mecanismo de electrooxidación de ALZ-Na es similar al propuesto para ALZ en NMF en ausencia de agregado de ácido o base (**Esquema III.13, ver sección III.4.3. Comportamiento anódico de ALZ y los otros colorantes**).

#### IV.4.4.2. Efecto de la base agregada en ALZ-CH<sub>3</sub>

La adición de KOH en una relación molar  $R_{\text{base}}$  ca. 11 a una solución de ALZ-CH<sub>3</sub> en DMF/PTBA da como resultado una cupla redox reversible en el barrido catódico (**Figura IV.36**, línea continua negra). A partir del cambio obtenido en el VC en presencia de base agregada se postula el mecanismo del **Esquema IV.4**.



**Esquema IV.4.** Mecanismo de electroreducción de ALZ-CH<sub>3</sub> en presencia agregados de base en relación molar  $R_{\text{base}}$  ca. 11.

El anión  $[\text{ALZ-CH}_3]^-$  es la especie predominante para valores de  $R_{\text{base}}$  ca. 11 y la única reacción detectada es su electroreducción reversible a  $[\text{ALZ-CH}_3]^{•2-}$ . La ausencia de protones hace que la reacción se detenga en esta etapa. La electroreducción del anión radical es menos probable y posiblemente se produce fuera de la ventana de potencial utilizable del solvente. La función corriente para del único pico en presencia de KOH a -1,72 V (**Figura IV.36**, línea continua negra) es  $48 \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ M}^{-1} 10^{-3}$ . Este valor es similar al correspondiente al pc1 en ausencia de base, y en la **Figura IV.36** se observa claramente. Por lo tanto, la ALZ-CH<sub>3</sub> intercambia un electrón por molécula para  $R_{\text{base}}$  ca. 11.

#### IV.4.5. Otros derivados de colorantes de la antraquinona (PP-CH<sub>3</sub>, PP-Na, QZ-CH<sub>3</sub> y QZ-Na)

Los resultados de los  $V_s C_s$  para PP-CH<sub>3</sub>, PP-Na, QZ-CH<sub>3</sub> y QZ-Na en la solución DMF/NaClO<sub>4</sub> se muestran en las **Figura IV.3A** y **IV.4A** (ver Anexo IV.A). Estas medidas se realizaron con la única finalidad de caracterizar electroquímicamente los productos resultantes de las reacciones. No se pretende la descripción completa del comportamiento electroquímico. Las observaciones experimentales se resumen a continuación.

- a) Los  $V_s C_s$  medidos para los derivados metilados de PP y QZ en solución electrolítica de  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  en ausencia base agregada (**Figura IV.3Aa** y **IV.4Aa**, ver Anexo IV.A), muestran dos cuplas reversibles, monoeléctricas, separadas y controladas por difusión en el barrido catódico, como se ha informado en la literatura para las antraquinonas más comunes [183]. El primer pico corresponde a la reducción con transferencia de un electrón de los derivados metilados ( $\text{PP-CH}_3$  y  $\text{QZ-CH}_3$ ) al anión radical ( $\text{PP-CH}_3^{\bullet-}$  y  $\text{QZ-CH}_3^{\bullet-}$ ) y el segundo pico corresponde a un proceso de electroreducción del anión radical al dianión ( $\text{PP-CH}_3^{2-}$  y  $\text{QZ-CH}_3^{2-}$ ), con un mecanismo de reacción similar al propuesto para  $\text{ALZ-CH}_3$  (**Esquema IV.2**). Los potenciales de pico para los dos procesos de electroreducción  $\text{PP-CH}_3$  y  $\text{QZ-CH}_3$  se encuentran desplazados hacia valores menos catódicos con respecto PP y QZ. La magnitud del desplazamiento en el primer pico catódico es menor (0,06 V y 0,1 V, respectivamente para  $\text{PP-CH}_3$  y  $\text{QZ-CH}_3$ ) que la correspondiente al segundo proceso (0,38 V y 0,40 V, respectivamente  $\text{PP-CH}_3$  y  $\text{QZ-CH}_3$ ). El leve desplazamiento del primer proceso de electrodo en los derivados metilados de PP y QZ con respecto a los colorantes de partida posiblemente se debe en parte a las características electrón-donoras del grupo  $\sim\text{CH}_3$ . Por otro lado, el desplazamiento a potenciales menos catódicos del segundo proceso de electrodo en  $\text{PP-CH}_3$  y  $\text{QZ-CH}_3$  con relación a PP y QZ se puede relacionar con el hecho que el dianión de los derivados metilados presenta mayor dificultad para las reacciones de transferencia, como se propone para PP y QZ (**Figura IV.3Aa** y **IV.4Aa**, línea continua negra, ver Anexo IV.A). Estos resultados están en concordancia con el hecho conocido que el protón del HO-fenólico (posición 17a, PP **Figura IV.24** y QZ **Figura IV.26**) que no interacciona por enlace de hidrógeno intramolecular con el grupo carbonilo, es el más ácido y está involucrado en los equilibrios de disociación ácido-base y las posibles transferencias de protones en los colorantes de partida.
- b) La reacción de electrooxidación de  $\text{PP-CH}_3$  y  $\text{QZ-CH}_3$  en el solvente DMF es cuasirreversible y se presenta a potenciales levemente menos anódicos con respecto a PP y QZ (**Figura IV.3Ab** y **IV.4Ab**, ver Anexo IV.A), y está relacionado con la oxidación de grupo fenólico en la molécula del derivado metilado del colorante.

- c) El VC de la sal de sodio de PP (PP-Na) presenta dos procesos de electroreducción cuasirreversibles (**Figura IV.3Aa**, ver Anexo IV.A) y dos etapas de electrooxidación irreversibles (**Figura IV.3Ab**, ver Anexo IV.A). Los procesos de electroreducción se encuentran desplazados a potenciales más catódicos con respecto a PP en la solución electrolítica DMF/NaClO<sub>4</sub>. Los resultados indican un mecanismo de electroreducción similar al postulado para ALZ-Na. (**Esquema IV.3**).
- d) QZ-Na (sal de sodio de QZ) en la solución electrolítica DMF/NaClO<sub>4</sub> resulta prácticamente insoluble, motivo por el cual presenta escasa actividad electroquímica (**Figura IV.4A** ver Anexo IV.A).
- e) PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub> en la solución electrolítica DMF/NaClO<sub>4</sub> precipitan en presencia de base agregada (**Figura IV.5A** y **IV.6A**, respectivamente, ver Anexo IV.A). Probablemente debido a la formación de un complejo intramolecular estable e insoluble en el medio electrolítico, como se ha observado para sales de litio de PP en solución de una mezcla de carbonato de etileno/carbonato de dimetilo [21] o quinizarina en medio acuoso [186].

#### IV. 5. CONCLUSIONES

- Los nuevos resultados obtenidos en este Capítulo IV permiten detectar, caracterizar/identificar/cuantificar intermediarios y productos de las reacciones, y ayudar a confirmar los mecanismos de reacción postulados en el Capítulo III.
- Las EPC de los colorantes ALZ, PP y QZ en solución electrolítica de DMF/PTBA sobre en el primer proceso catódico permite la acumulación del anión radical derivado del colorante en estudio, el cual se detectó por VC y EPR. Este anión radical resultó ser inestable químicamente en los tiempos del experimento de electrólisis, debido a procesos de transferencia de protones en etapas lentas subsiguientes a su generación. El cambio del electrolito soporte PTBA por NaClO<sub>4</sub> causa ciertas modificaciones en el comportamiento VC durante la EPC de ALZ. Para tiempos cortos de electrólisis la intensidad de corriente del pico del anión radical es mayor en NaClO<sub>4</sub> que en PTBA, mientras que para tiempos largos la respuesta por VC es similar para ambos electrolitos, excepto que el anión radical en la solución electrolítica con NaClO<sub>4</sub>

presenta mayor estabilidad en el tiempo. Al potencial aplicado de la primera transferencia de carga las etapas químicas y electroquímicas del **Esquema III.5** que tienen lugar son: E1, Q1+Q6, E2, Q7 y Q1, estando la ecuación global representada por la **Ecuación IV.4**. y se confirma a través de la detección del pico de electrooxidación (ca. -0,1 V) del anión  $AH^-$  por VC. Por otro lado, cuando la EPC se realiza a un potencial más catódico ( $E_{aplicado} = -1,90$  V (DMF/PTBA) y -1,70 V (DMF/NaClO<sub>4</sub>) correspondiente al segundo proceso electroquímico conduce a la reacción global  $4AH_2 + 3e \rightleftharpoons 2AH^- + 2AH_2^{2-} + 2H^+$  que corresponde con el **Esquema III.5** y se confirma por medio de la detección por VC de las dos especies predominantes  $AH_2^{2-}$  y  $AH^-$  en el barrido inicial anódico después de finalizada la EPC. La presencia del electrolito soporte NaClO<sub>4</sub> permite la detección de un mayor número de especies no observadas cuando se emplea PTBA. Probablemente, como consecuencia de la estabilización de las especies con carga negativa causada por el catión Na<sup>+</sup>, que no ocurre con el catión amonio cuaternario.

- Los derivados metilados de los colorantes ALZ, PP y QZ obtenidos a partir de un agregado en exceso de CH<sub>3</sub>I al finalizar las EPC, resultan con bajos rendimientos y son independientes del potencial aplicado. Los bajos rendimientos se relacionan posiblemente con la presencia de otros productos en el medio electrolítico no aislados.
- Los productos de las reacciones EPC de los colorantes ALZ, PP y QZ en solución electrolítica de ACN/NaClO<sub>4</sub> se depositan sobre la malla del electrodo de Pt para los dos potenciales investigados. Los resultados permiten aceptar para la electrorreducción de ALZ como probable mecanismo el que incluye las etapas E1; Q1+Q6 y E2 del **Esquema III.9** y la reacción catódica global descrita por la **Ecuación IV.6**. Los productos son las respectivas sales de sodio de los colorantes ALZ, PP y QZ que se obtienen con altos rendimientos molares, y se caracterizan/identifican. El comportamiento electrónico de la sal de sodio ALZ-Na ( $AH^-$ ) en solución electrolítica NaClO<sub>4</sub>/DMF confirma los mecanismo de electrodo **Esquemas III.5** y **III.8** a través del **Esquema IV.3** por medio de los potenciales de reducción de las especies  $AH^-$  (-1,47 V),  $AH_2^{2-}$  (-1,91 V) y  $AH^{2-}$  (-2,0 V), y el potencial de oxidación de la especie  $AH^-$  (-0,1 V).
- Los espectros FT-IR medidos para todos los derivados metilados ALZ, PP y QZ no presentan la banda de estiramiento característica del grupo ~OH. Sin embargo, su

presencia se confirmó por medio de difracción de Rayos-X para ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub> (monocristales). Las dos bandas características del enlace >C=O no presentan modificación con respecto a los colorantes de partida para los derivados metilados.

- La asignación de la estructura para las sales sódicas de ALZ, PP y QZ se lleva a cabo por la combinación de métodos experimentales (VC, RMN, FT-IR, UV-Vis) y cálculos computacionales.
- Los espectros UV-Vis para ALZ-CH<sub>3</sub>, PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub> no presentan equilibrios de disociación en solución de DMF y sus  $\lambda_{\max}$  de absorción se encuentran muy levemente desplazados hacia el rojo con respecto a ALZ, PP y QZ, respectivamente. El agregado de base en todos los casos causa un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción de menor energía de la(s) especie(s) anionica(s) para los derivados metilados y un cambio de color de las soluciones. Por otro lado, el espectro de las sales de sodio en solución de DMF es comparable con el espectro registrado para los colorantes padres con agregado de base hasta la primera ionización.
- Los espectros <sup>1</sup>H-RMN de los derivados metilados presentan un desplazamiento químico a campos alto (ca. 4 ppm) característico del grupo ~CH<sub>3</sub>, mientras que los  $\delta$  entre 7-9 ppm fueron asignados a los C<sub>sp<sup>2</sup>,aromaticos</sub> y no presentaron cambio significativos con respecto a los colorantes originales. El desplazamiento químico asociado a grupo hidroxilo fenólico se estableció a partir de las señales observadas en la región comprendida entre 11-14 ppm. Por otro las sales de sodio presentaron un marcado desplazamiento químico a campos altos del protón (8a) más cercano a la posición donde se incorporo el sodio, un hecho similar se observo para los derivados metilados pero con una menor relación en el desplazamiento químico. No fue posible identificar a través de la asignación del desplazamiento químico los HO-fenólicos en las sales de sodio, debido a que algunos HO-fenólicos pueden aparecer a desplazamientos mayores de 13,5 ppm, especialmente en solventes como DMSO en un espectro de <sup>1</sup>H-RMN y los espectros medidos en este trabajo de Tesis no han incluido mayores esa zona.
- Los espectros <sup>13</sup>C-RMN de los derivados metilados presentaron un desplazamiento químico a campos alto (ca. 55 ppm) característico del grupo ~CH<sub>3</sub>, mientras que los  $\delta$  de los carbonos C=O y C<sub>sp<sup>2</sup>,aromaticos</sub> libres (sin sustitución, por ejemplo ~OH) no

presentaron cambio significativos con respecto a los colorantes originales. El desplazamiento químico asociado a los carbonos unidos a los grupos hidroxilo se encontraron a campos más bajos en los derivados (metilados y sales) con respecto a los colorantes de partida. El mayor desplazamiento químico en C-7 con respecto a C-6 en los derivados (metilados y sales) indica la localización de la sustitución en el colorante original y se confirma por  $\delta$  a campos más alto del protón 8a en los derivados (metilados y sales) de los colorantes de partida.

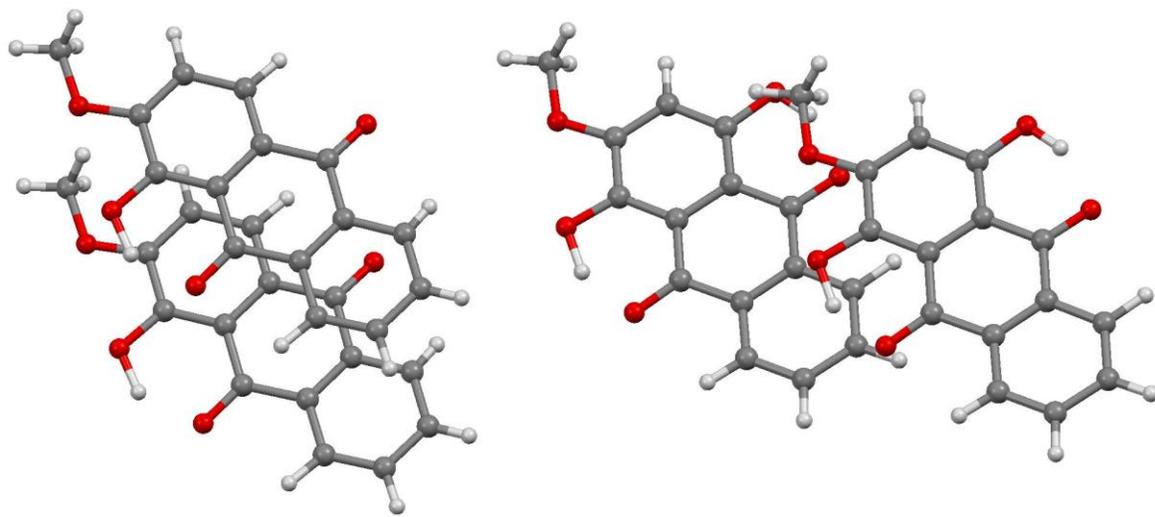
- Las estructuras cristalinas de ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub> son esencialmente planas, y presentan enlaces por puente de hidrógeno O-H ··· O intramolecular, formando ciclos de 6 miembros. Además de interacciones de enlace corto intramoleculares del tipo C-H ··· O e interacciones intermoleculares de tipo C-O ··· H y C-H ··· H, presentando estructuras supramoleculares complejas. Únicamente para el derivado ALZ-CH<sub>3</sub> se observaron interacciones  $\pi - \pi$  entre las moléculas en la red cristalina.
- Los derivados O-metilados de los colorantes ALZ, PP y QZ, presentan en VC dos cuplas redox sucesivas, reversibles y monoelectrónicas en el barrido inicial catódico, y un único proceso de electrooxidación en el barrido inicial anódico. La respuesta de electroreducción es similar a la informada en la literatura para la antraquinona, aun en presencia de NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte. No se deduce la existencia de procesos de transferencia de protones inter- o intra-moleculares por voltamperometría cíclica en la escala de tiempo de las medidas, lo que sugiere que el grupo HO-fenólico sobre el (los) carbono- $\alpha$  de los derivados metilados no es lo suficientemente ácido como para protonar las especies radicalarias (anión radical y dianión). Por otro lado, el proceso de electrooxidación se encuentra relacionado con la oxidación del grupo fenólico en la molécula del derivado metilado del colorante.
- El agregado de exceso de base anhidra al medio electrolítico del derivado metilado del colorante ALZ (ALZ-CH<sub>3</sub>) origina un marcado cambio en la respuesta electroquímica. Se establece el origen mecanístico de los cambios observados a partir del anión, la única especie predominante para valores altos de  $R_{\text{base}}$  (ca. 11) y se demuestra que el proceso de electroreducción se presenta a través de un electrón por molécula. Por otro lado, los derivados metilados PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub> precipitan desde la solución electrolítica por agregado en exceso de KOH debido a la formación de complejos orgánicos intramoleculares estables e insolubles en el medio electrolítico.

— Los cálculos químico-cuánticos (DFT) permiten la optimización de la geometría de mínima energía para ALZ, ALZ-CH<sub>3</sub> y las dos posibles estructuras moleculares para ALZ-Na, y conocer de manera gráfica (isosuperficies) los orbitales moleculares de frontera. El HOMO para todas moléculas está localizado en el anillo aromático donde se encuentran los dos grupos hidroxilos unidos. Por otro lado, el orbital LUMO responsable del estado excitado se extiende por toda la molécula en todas las estructuras optimizadas. Además, el cálculo de teoría del funcional de la densidad tiempo-dependiente (TD-DFT) permite la confirmación inequívoca de la estructura molecular para ALZ-Na a través de la comparación del espectro de absorción UV-Vis teórico y experimental.

## ANEXO IV.A

### Capítulo IV. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS EN SOLVENTES NO ACUOSOS

#### Electrólisis a potencial controlado



**Figura IV.1A.** Configuración del desplazamiento paralelo de la estructura cristalina de ALZ-CH<sub>3</sub> y PP-CH<sub>3</sub>.

**Tabla IV.1A.** Distancia de enlace calculada para ALZ-1Na y ALZ-2Na (Å) de las estructuras optimizadas B3LYP/6-31 g (d)

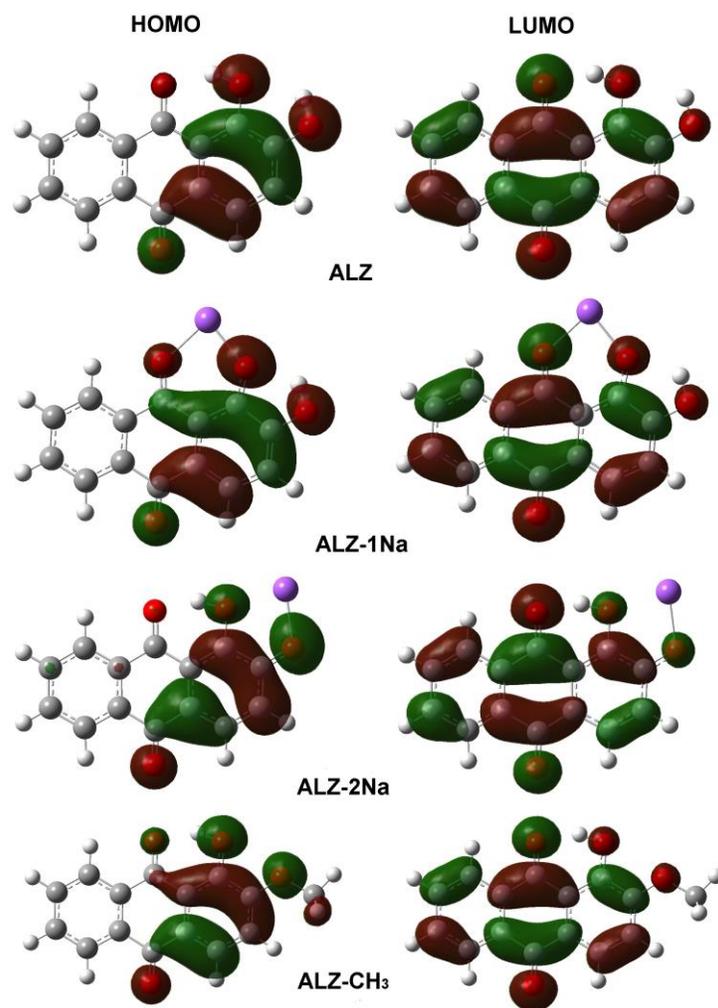
Enlace	ALZ-1Na	ALZ-2Na
	distancia (Å)	
(C1-C2)	1,39134	1,39320
(C1-C6)	1,40017	1,39989
(C1-H16)	1,08680	1,08688
(C2-C3)	1,39939	1,39774
(C2-H17)	1,08505	1,08503
(C3-C4)	1,40583	1,40897
(C3-C7)	1,49011	1,50167
(C4-C5)	1,40272	1,40180
(C4-C8)	1,49269	1,47974
(C5-C6)	1,39131	1,39158
(C5-H18)	1,08433	1,08495
(C6-H19)	1,08688	1,08658
(C7-O21)	1,23220	1,23371
(C7-C10)	1,47735	1,46284
(C8-O22)	1,25870	1,25422
(C8-C9)	1,45151	1,46419
(C9-C10)	1,44424	1,42746
(C9-C15)	1,43336	1,39948
(C10-C11)	1,38552	1,39917
(C11-C13)	1,40458	1,38836
(C11-H12)	1,08455	1,08571
(C13-C14)	1,37597	1,42028
(C13-H20)	1,08584	1,08644
(C14-C15)	1,45511	1,44692
(C14-O24)	1,34753	1,28845
(C15-O23)	1,29447	1,37674
(O24-H25)	0,98789	1,01056 (O23-H25)
(O23-Na26)	2,09809	2,10575 (O24-Na26)
(O22-Na26)	2,12193	2.20920 (O23-Na26)

**Tabla IV.2A.** Ángulos de enlace seleccionados para ALZ-1Na y ALZ-2Na (°) de la estructuras optimizadas B3LYP/6-31 g (d)

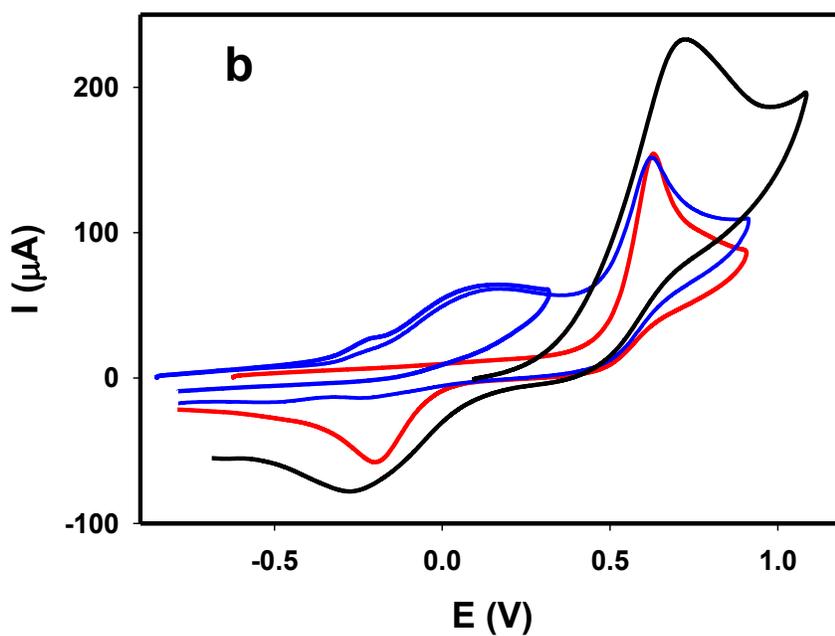
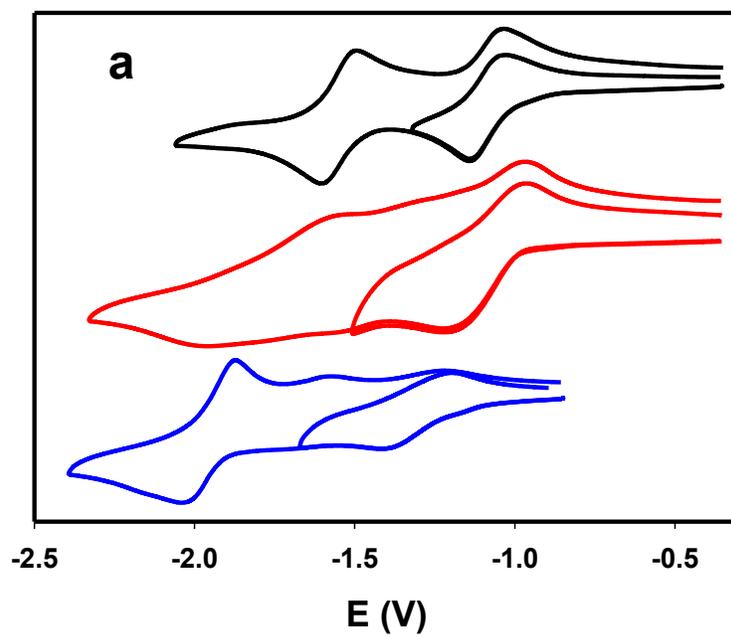
Ángulo	ALZ-1Na	ALZ-2Na
	Ángulo (°)	
C(8) -C(9) -C(15)	122,01090	119,55728
O(22) -C(8) -C(9)	124,46170	121,56560
O(23) -C(15) -C(9)	128,38131	120,70366
O(22) -Na(26) -O(23)	85,12246	151,57135 O(22) -H(25) -O(23)
C(15) -C(14) -O(24)	114,95005	121,21036
C(14) -O(24) -H(25)	102,29438	113,97506
O(23) - H(25) - O(24)	122,89956	78,48119 O(23) - Na(26) - O(24)
C(15)-O(23)-Na(26)	128,09617	113,97506 C(14)-O(24)-Na(26)

**Tabla IV.3A.** Cálculos de TD-DFT [b3lyp/6-31g(d)] para ALZ, ALZ-1Na y ALZ-2Na en solvente DMF

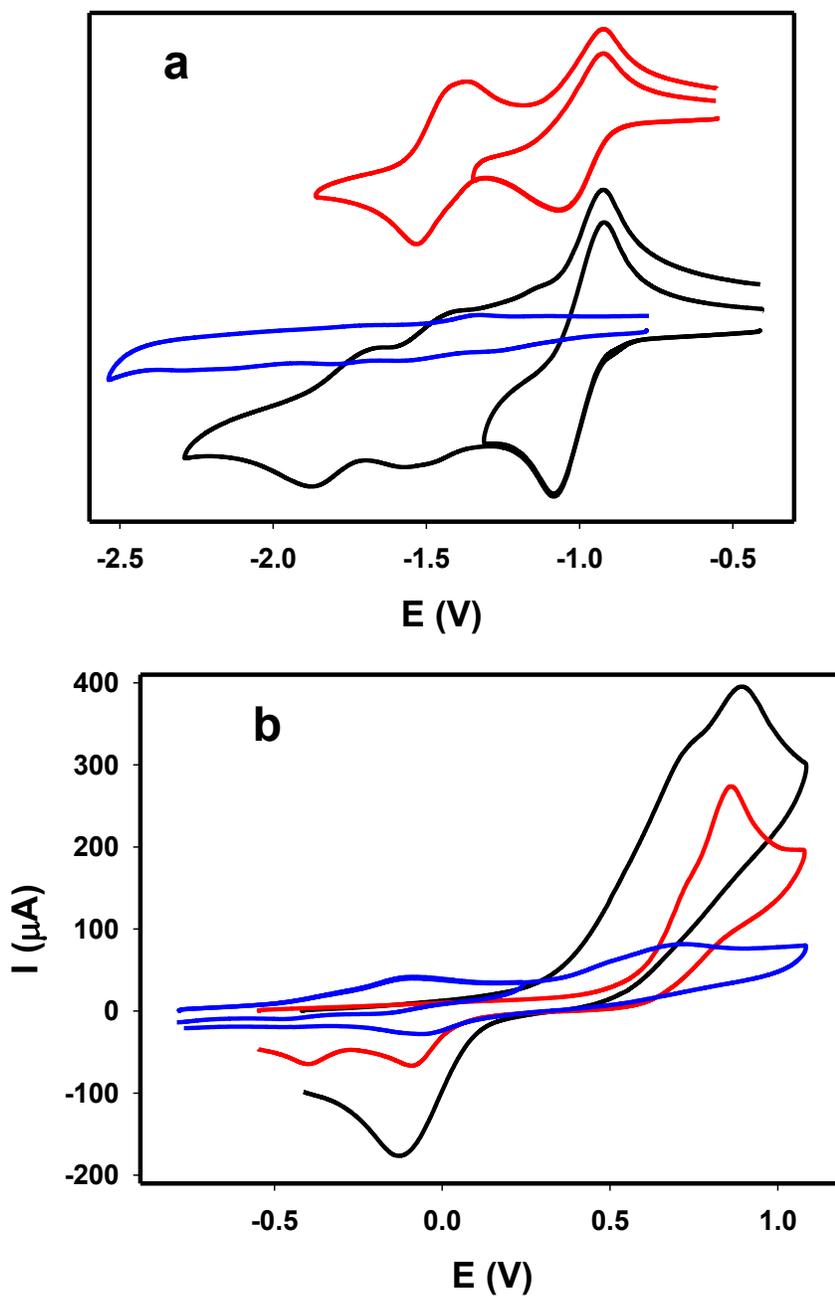
Compuesto	$\lambda_{\text{calculado}}$ (nm)	$f_{\text{oscilador}}$ (unidades atómicas)	Transición electrónica (% contribución)
<b>ALZ</b>	437	0,140	HOMO->LUMO (97%)
	294	0,093	HOMO->L+1 (90%), H-4->LUMO (5%), H-1->LUMO (2%)
<b>ALZ-1Na</b>	493	0,232	HOMO->LUMO (99%)
<b>ALZ-2Na</b>	580	0,108	HOMO->LUMO (98%)
	345	0,352	HOMO->L+1 (68%) H-2->LUMO (28%)



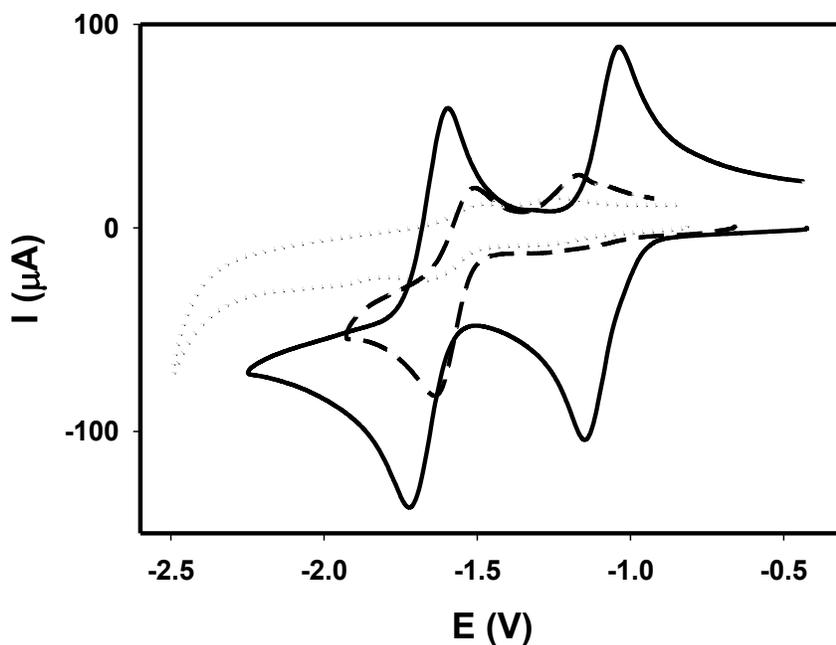
**Figura IV.2A.** Isosuperficies de los orbitales moleculares de frontera para ALZ, ALZ-1Na, ALZ-2Na y ALZ-CH<sub>3</sub>



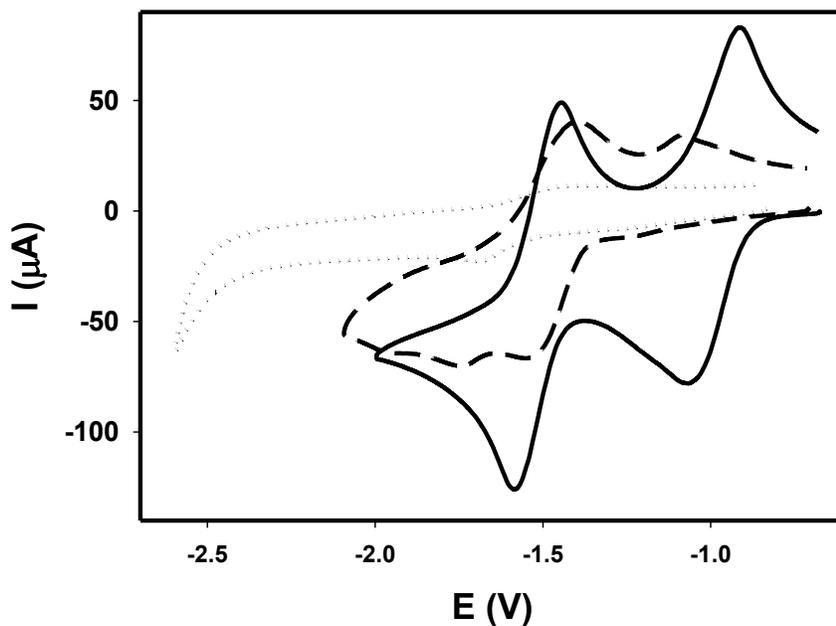
**Figura IV.3A.**  $V_s C_s$  barridos iniciales: a) catódico y b) anódico de: PP 7,18 mM (—), PP-CH<sub>3</sub> 5,47 mM (—) y PP-Na 5,73 mM (—). Solvente: DMF. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,1M. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.



**Figura IV.4A.**  $V_s C_s$  barridos iniciales: a) catódico y b) anódico de: QZ 5,14 mM (—), QZ-CH<sub>3</sub> 4,82 mM (—) y QZ-Na 5,32 mM (—). Solvente: DMF. Electrolito soporte: 0,1 NaClO<sub>4</sub>. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.



**Figura IV.5A.**  $V_s C_s$  barridos iniciales catódicos de PP-CH<sub>3</sub> 5,47 mM (—). Con agregados de KOH: 6 mM (---) y 11,50 mM (•••). Solvente: DMF. Electrolito soporte: PTBA 0,1 M. Velocidad de barrido: 0,2 V/s.



**Figura IV.6A.**  $V_s C_s$  barridos iniciales catódicos de QZ-CH<sub>3</sub> 5,47 mM (—). Con agregados de KOH: 6,04 mM (---) y 15,34 mM (•••). Solvente: DMF. Electrolito soporte: PTBA 0,1 M. Velocidad de barrido de potencial: 0,2V/s.

# CAPÍTULO V

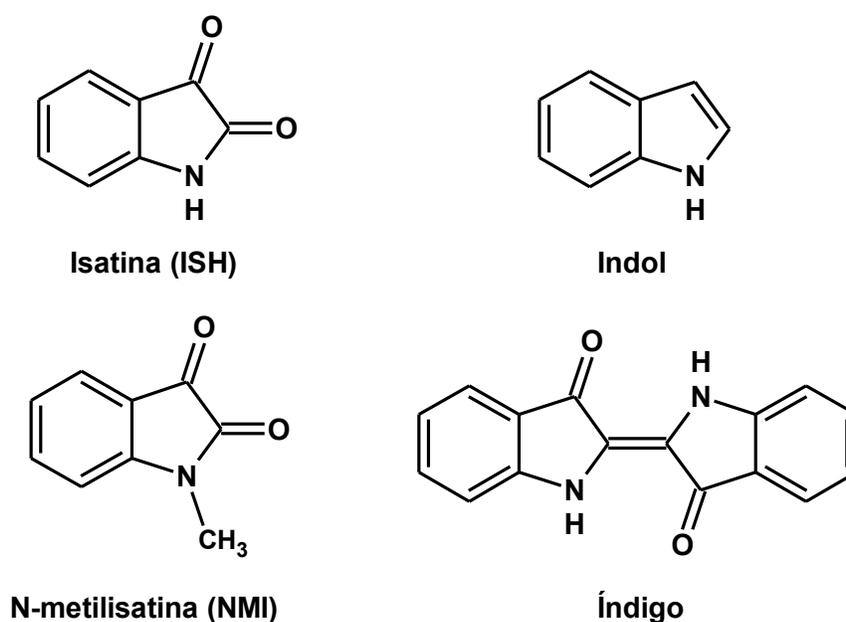
## COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ISATINA EN SOLVENTES DMF

### V.1. RESUMEN

El comportamiento electroquímico de la isatina (ISH) en solución de solventes no acuosos en diferentes condiciones experimentales se estudia mediante voltamperometría cíclica (VC). ISH presenta dos procesos principales de electroreducción separados con transferencia de carga de un electrón para producir un anión radical en el primer proceso y un dianión en la segunda transferencia electrónica, para velocidades de barrido de potencial  $\geq$  ca. 200 mVs<sup>-1</sup>. La N-metilación de ISH obtenida por electrólisis a potencial controlado se logra con buen rendimiento molar y elevada eficiencia de corriente. Se proponen esquemas de reacción para explicar los resultados obtenidos para la electroreducción de ISH a escala analítica y preparativa. La N-metilisatina se presenta como un material orgánico con probable aplicación en la construcción de dispositivos electrónicos orgánicos. Por esta razón se estudian además algunas de sus propiedades ópticas.

## V.1. INTRODUCCIÓN

La isatina (1H-indol-2,3-diona, ISH, **Figura V.1**) es un derivado del indol (2,3-benzopirrol, **Figura V.1**). El compuesto ISH fue obtenido por primera vez por Erdman [187] y Laurent [188] como producto de la oxidación de índigo ((2E)-2,2'-biindole-3,3'-(1H,1'H)-dione) (**Figura V.1**) en presencia de ácido nítrico y ácido crómico. En la naturaleza la ISH se encuentra en muchas plantas del género *Isatis* [189], *Calanthe discolor* [190] y *Couroupita guianensis* [191]. Además, es un componente de la secreción de la glándula parótida del Bufo [192], y en los seres humanos se encuentra como derivado metabólico de la adrenalina [193].



**Figura V.1.** Fórmulas estructurales de isatina, indol, N-metilisatina e índigo.

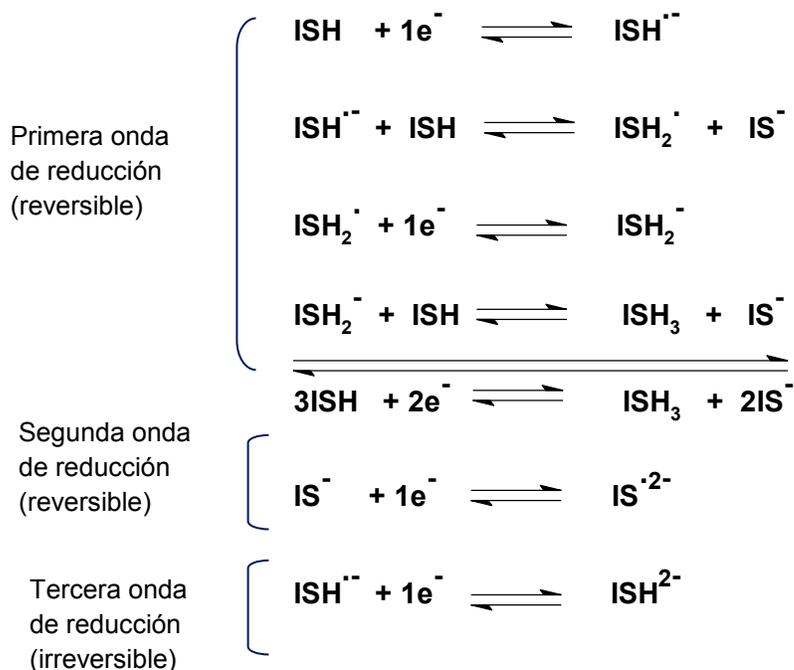
Como puede observarse en las fórmulas de estos compuestos, ISH está estructuralmente relacionada con el colorante Índigo. Y por esta razón, como cabría de esperar, las reacciones químicas que pueden experimentar ambos también están intrínsecamente relacionadas. La ISH ha sido empleada en la síntesis de compuestos orgánicos como precursor en la preparación de compuestos heterocíclicos (índoles, quinoleínas, quinoxalinas [194], espiro-indol [195]–[197], bases de Schiff [198], reacción de Mannich [199]), y como materia prima para la síntesis de drogas y colorantes indigoides [200].

El comportamiento electroquímico de ISH [201]–[207] y sus derivados en soluciones acuosas han sido objeto de varias investigaciones [201], [204], [208]–[210], pero en solución de solventes orgánicos ha sido escasamente estudiado [211], [212].

A manera de ejemplo de los conocimientos existentes sobre el comportamiento electroquímico de ISH en solución de solventes no acuosos, puede mencionarse el trabajo de Gupta [212] en el cual se muestra que la respuesta electroquímica de ISH en solución de DMF con LiCl como electrolito soporte, utilizando un electrodo de gota suspendida de mercurio (*Hanging Mercury Drop Electrode*, HMDE). En estas condiciones se encuentra que el VC presenta dos ondas de reducción separadas y definidas de transferencia de un electrón cada una; además una electrólisis llevada a cabo al potencial de la primera transferencia de carga produce principalmente dioxindol. Los autores proponen que en la primera etapa electroquímica de reducción se genera el radical anión ( $\text{ISH}^{\bullet -}$ ), que es inestable, y puede reaccionar con una molécula de ISH en una reacción de transferencia protónica para formar el radical neutro ( $\text{ISH}_2^{\bullet}$ ) el cual se reduce al anión ( $\text{ISH}_2^-$ ) al mismo potencial de la primera onda, como generalmente ocurre con los compuestos carbonílicos [147], [213]. Este anión sufre a su vez, una nueva reacción de protonación por ISH generando el producto dioxindol ( $\text{ISH}_3$ ). Por lo tanto, la ecuación global del proceso de electrodo en la primera onda de reducción es:  $3 \text{ISH} + 2e = \text{ISH}_3 + 2 \text{IS}^-$ . Los protones requeridos son tomados del reactivo inicial ISH, con formación de la base conjugada no reducible al potencial de la primera onda. La segunda onda se atribuye a la reducción del anión  $\text{IS}^-$  que es estable en DMF y se reduce al dianión radical ( $\text{IS}^{\bullet 2-}$ ).

Cuando se emplea PTBA como electrolito soporte en el VC se observan tres ondas catódicas, y la electrólisis al potencial de la primera onda catódica llevada a cabo en la cavidad del espectrómetro EPR muestra por la formación del radical anión  $\text{ISH}^{\bullet -}$ , mientras que si se trabaja al potencial de la onda más catódica el sistema se torna electroinactivo y la espectroscopía EPR parece mostrar la formación del dianión radical  $\text{ISH}^{\bullet 2-}$  [201]. El **Esquema V.1** ilustra los procesos de electrodo propuestos para el sistema ISH/PTBA/DMF. En la primera etapa electroquímica de reducción se genera el radical anión ( $\text{ISH}^{\bullet -}$ ), que es inestable, y puede reaccionar con una molécula de ISH en una reacción de transferencia protónica para formar el radical neutro ( $\text{ISH}_2^{\bullet}$ ) el cual se reduce

al anión ( $\text{ISH}_2^-$ ) al mismo potencial de la primera onda, como generalmente ocurre con los compuestos carbonílicos [147], [213]. Este anión sufre a su vez, una nueva reacción de protonación por ISH generando el producto dioxindol ( $\text{ISH}_3$ ). La segunda onda se atribuye a la reducción del anión  $\text{IS}^-$  que es estable en DMF y se reduce al dianión radical ( $\text{IS}^{2-}$ ). Finalmente, la tercera onda se asigna a la reducción del anión radical inicialmente formado ( $\text{ISH}^{\cdot-}$ ) para originar el dianión ( $\text{ISH}^{2-}$ ).



**Esquema V.1.** Procesos de electrodo para la electroreducción de ISH en medio no acuoso [211].

El objetivo inicial de esta etapa del trabajo de Tesis doctoral fue la obtención de índigo (**Figura V.1**) por electroreducción de ISH, pues es bien conocido que el índigo se oxida a ISH por vía química [187], [214], [215], fotoquímica [216]–[219], enzimática [220] y condiciones ambientales. Los resultados preliminares obtenidos no condujeron a este objetivo inicial pero surgió la posibilidad de electrosintetizar derivados N-metilados (o N-alquilados en general) de la ISH. Esta metodología no ha sido implementada hasta el momento por otros autores. Esta propuesta de trabajo resultó de interés porque se conoce que estos derivados presentan importantes propiedades biológicas y

farmacológicas [221]. En particular la N-metilisatina (NMI) presenta actividad citotóxica para células cancerígenas [222], además de emplearse como citoprotector de radicales libres en la apoptosis inducida de células PC12 [223]. Se conoce también que los derivados  $\beta$ -tiosemicarbazona y  $\beta$ -tiocarbohidrazona presentan capacidad de inhibición del virus de la leucemia de Moloney [224], actividad antimicrobial y/o antioxidante en ensayos *in vitro* [225], respectivamente. Adicionalmente, el derivado N-CH<sub>3</sub> puede ser propuesto como material orgánico enfocado hacia la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos [226]–[229] pues es conocido que la NMI presenta características propias de un semiconductor tipo n [230] que indican su capacidad para el transporte de electrones. En base a estas consideraciones, esta parte del trabajo de Tesis se centró en la investigación del comportamiento electroquímico analítico de ISH, en la preparación (electrosíntesis) de NMI en solución del solvente DMF y en la caracterización estructural, espectroscópica y por cálculos teóricos de estos compuestos.

La N-alkilación de ISH reduce la labilidad del núcleo de ISH hacia las bases, mientras que mantiene su reactividad típica. Los procedimientos de síntesis de N-alkilisatinas informados en la literatura pueden agruparse en dos clases: a) síntesis directa a partir de N-alkilanilinas y b) N-alkilación de ISH. La síntesis directa es un proceso tedioso de varias etapas que frecuentemente da como resultado N-alkilisatinas con rendimientos finales que varían de bajos a moderados [231], [232]. La N-alkilación de ISH generalmente se realiza formando el anión de ISH (IS<sup>-</sup>) altamente conjugado [233] con diferentes bases (NaEtO, NaOH, NaH, CaH<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) en distintos solventes, y luego el tratamiento con el reactivo alkilante adecuado, generalmente haluros o sulfatos de alkilo [200], [234]–[244]. Aunque algunos de estos procedimientos conducen a buenos rendimientos de N-alkilisatinas, generalmente presentan ciertos inconvenientes: i) la labilidad del heterociclo de ISH [245]; ii) el uso de reactivos peligrosos como el CaH<sub>2</sub>, que requieren del empleo de solventes anhidros [223]; iii) existencia de reacciones secundarias debidas a la presencia de grupos ceto-carbonílicos (e.g. reducciones cuando se emplean hidruros metálicos, aldolizaciones con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en acetona). Además, los tiempos de reacción son generalmente largos, con la consiguiente formación de productos secundarios y por lo tanto bajos rendimientos y dificultad en el aislamiento del producto deseado [246].

El estudio del comportamiento electroquímico analítico de ISH se lleva a cabo en el solvente aprótico DMF con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte, tanto en ausencia como en presencia de ácido o base anhidros.

La electrosíntesis de NMI se realiza por EPC de soluciones de ISH en DMF con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte en ausencia y en presencia de  $\text{CH}_3\text{I}$  y/o  $\text{H}_2\text{O}$ . La caracterización del producto NMI se realiza por medidas UV-Vis, VC, difracción de rayos X de monocristales y cálculos teóricos DFT.

Los cálculos teóricos computacionales están basados en diferentes formalismos matemáticos y representan un valioso recurso para extraer información complementaria que sirve de apoyo para interpretar los resultados experimentales. Con este objetivo, se utilizan los cálculos de DFT (*Density Functional Theory*) [247], [248] para examinar los orbitales moleculares de NMI. Se calcula la energía de los orbitales moleculares HOMO (*highest occupied molecular orbital*) y LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) para NMI a partir de medidas electroquímicas (VC) y medidas espectrofotométricas (UV-Vis). Las técnicas electroquímicas posibilitan un método sencillo para la estimación de la energía de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO. El proceso de oxidación corresponde a la extracción de un electrón desde el HOMO, mientras que la reducción se asocia a la ganancia de un electrón en el LUMO [249]. La diferencia de energía entre los orbitales moleculares HOMO y LUMO (el *gap* HOMO-LUMO,  $E_{\text{opt}}$ ) [250] se obtiene en base a la aproximación: la primera transición electrónica desde el estado fundamental  $S_0$  al estado excitado  $S_1$  corresponde con la promoción de un electrón desde el HOMO hasta el LUMO del compuesto excitado. Mediante espectroscopía de absorción, es posible estimar el valor del  $E_{\text{opt}}$ , que se atribuye a la transición de menor energía que tiene lugar por absorción de un fotón.

Los resultados obtenidos muestran que existe un claro efecto de las condiciones experimentales sobre el comportamiento electroquímico de ISH y en la electrosíntesis de NMI. Se proponen esquemas de reacción generales para explicar los resultados obtenidos en las condiciones investigadas.

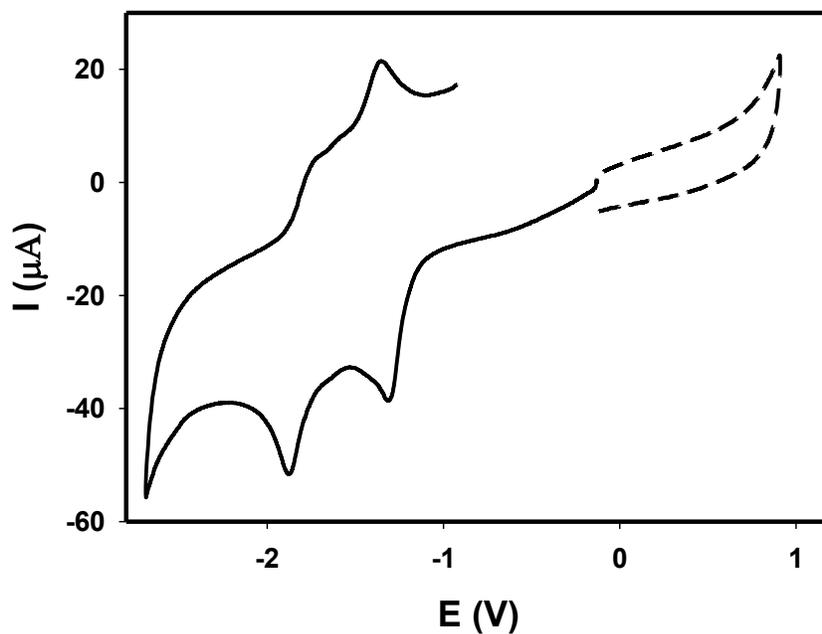
### V.3. RESULTADOS

#### V.3.1. Comportamiento electroquímico y espectrofotométrico de ISH

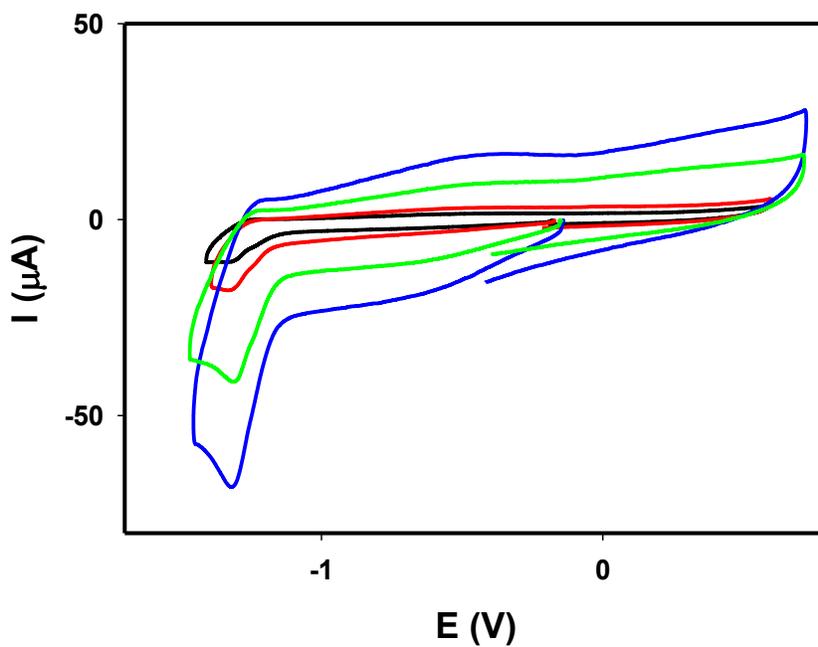
##### V.3.1.1. Estudio analítico

##### V.3.1.1.1. ISH en solución DMF

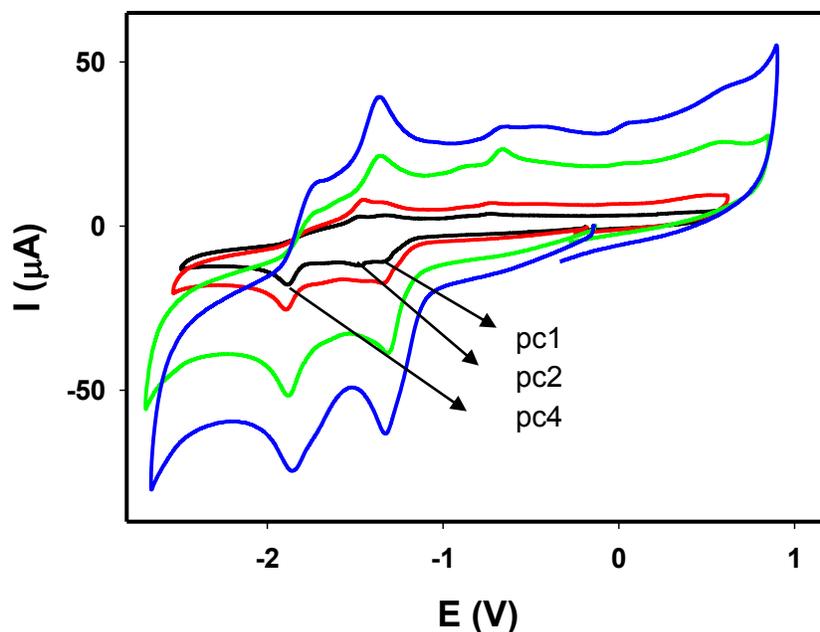
ISH en solución de DMF (1 mM) con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte presenta actividad catódica, y en un VC registrado a 0,2 V/s se observan dos picos principales de reducción a -1,31 V y -1,87 V (ambos cuasireversibles). Cuando los  $V_s C_s$  se miden a velocidades de barrido inferiores que 0,2 V/s (0,02 y 0,05 V/s) se observa un nuevo pico de reducción a -1,47 V. No se observan picos en los barridos anódicos hasta +1,0V (**Figuras V.2-V.4**) el cual es el límite útil del sistema solvente-soporte empleado. Por otro lado, cuando los experimentos VC se realizan con diferentes concentraciones de ISH en el intervalo comprendido entre 1,00 y 51,6 mM a una velocidad de barrido de 0,2 V/s (**Figura V.6**), para la concentración menor se observan dos procesos de electrodo a -1,31 V y -1,87 V (**Figura V.6**, línea continua negra), mientras que para la concentración de 6,45 mM se observan tres procesos de reducción a -1,31 V, -1,47 V y -1,87 V (**Figura V.6**, línea continua roja). Un nuevo proceso de electrodo se detecta a -1,70 V para una concentración superior (12,9 mM, **Figura V.6**, línea continua verde). Luego, a medida que la concentración de ISH en el medio electrolítico aumenta, los dos procesos menos catódicos se solapan en un único pico, mientras el pico más catódico (pc4) va desapareciendo, hasta no observarse más para la mayor concentración investigada (**Figura V.6**, líneas continuas amarilla y azul).



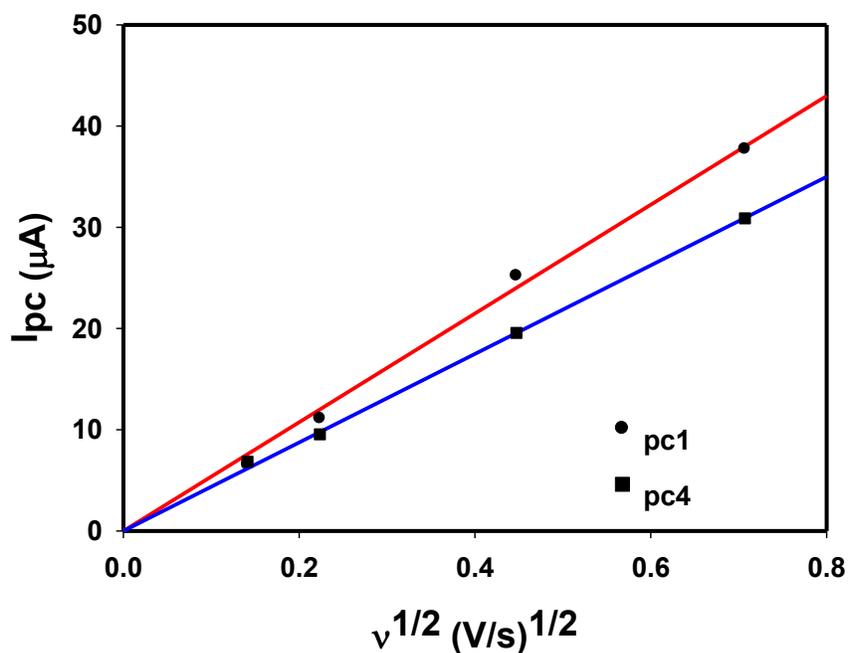
**Figura V.2.** VC de ISH 1,0 mM en DMF. Barrido inicial: catódico (—) y anódico (---). Velocidad de barrido: 0,2 V/s. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,1 M.



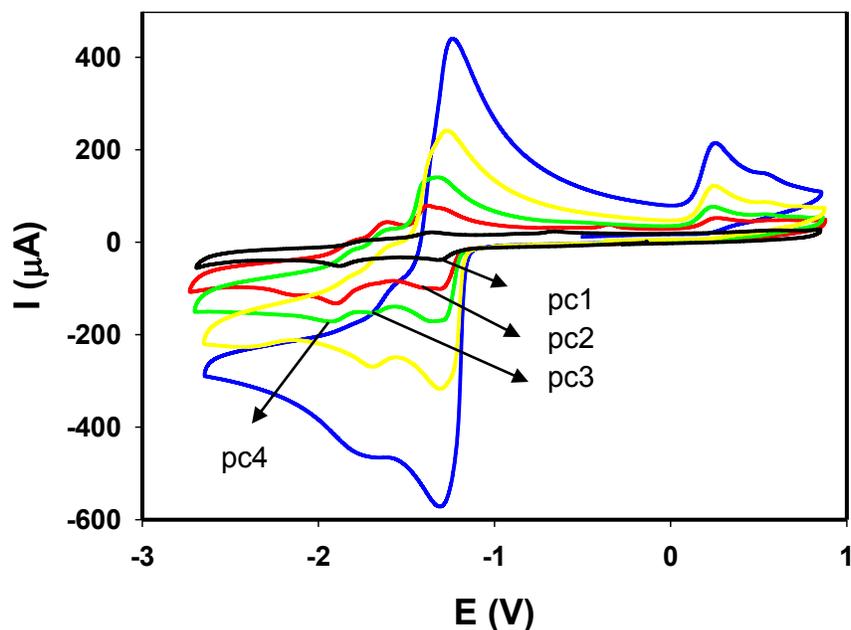
**Figura V.3.** V<sub>s</sub>C<sub>s</sub> de ISH 1,0 mM en DMF que incluyen únicamente el primer pico catódico, a diferentes velocidades de barrido de potencial: 0,02 V/s (—); 0,05 V/s (—); 0,2 V/s (—) y 0,5 (—). Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,1 M.



**Figura V.4.**  $V_s C_s$  barridos iniciales catódicos de ISH 1,0 mM en DMF a diferentes velocidades de barrido de potencial: 0,02 V/s (—); 0,05 V/s (—); 0,2 V/s (—) y 0,5 (—). Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,1 M.



**Figura V.5.** Representación del valor de las intensidades de pico catódico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial correspondiente a la solución ISH (1,0 mM)/ $\text{NaClO}_4$  (0,1M)/DMF.



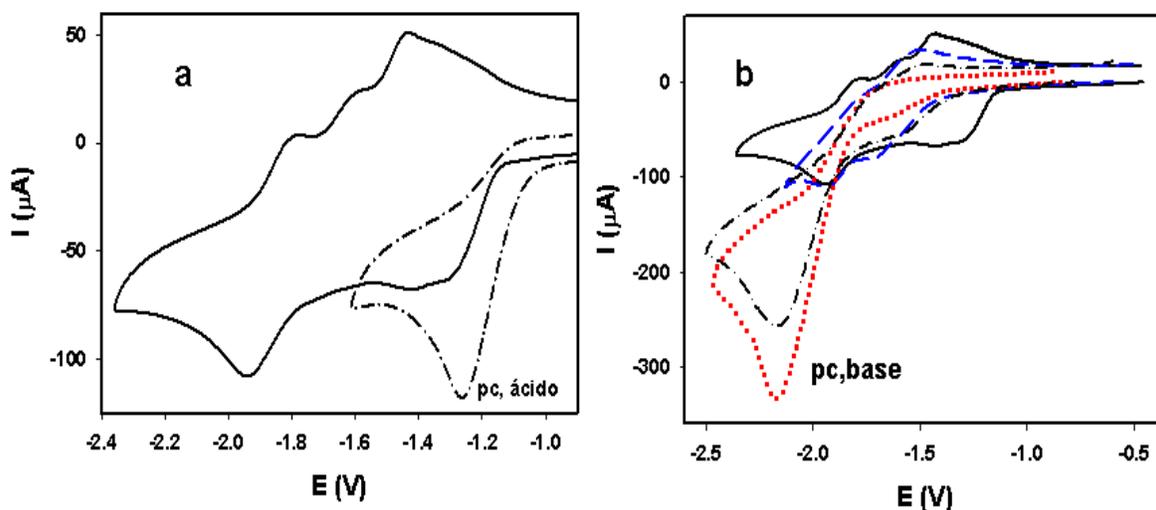
**Figura V.6.**  $V_sC_s$ , barridos iniciales catódicos de soluciones con diferentes concentraciones de ISH en solución de DMF: 1,00 mM (—); 6,45 mM (—); 12,9 mM (—); 25,8 mM (—) y 51,6 mM (—). Las soluciones se prepararon por dilución con DMF de una solución más concentrada. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,1 M.

Cuando la electroreducción de ISH se mide en una solución de DMF (5 mM) con  $\text{NaClO}_4$  en presencia de ácido (TFA) o base (KOH) anhidros adicionados al medio electrolítico (**Figura V.7a y b**) se observan cambios en la respuesta VC.

En presencia de TFA el VC (**Figura V.7a**) muestra un pico de electroreducción irreversible a un potencial menos catódico ( $E_{pc,\text{ácido}}$ ) que el medido en ausencia de ácido. La intensidad de corriente de este pico ( $I_{pc,\text{ácido}}$ ) aumenta con la concentración de ácido hasta alcanzar un valor máximo. Simultáneamente el  $E_{pc,\text{ácido}}$  se desplaza hacia potenciales levemente más positivos. Tanto  $E_{pc,\text{ácido}}$  (-1,26 V) como  $I_{pc,\text{ácido}}$  alcanzan un valor estable para una relación molar  $R_{\text{ácido}} = [\text{TFA}]/[\text{ISH}]_0$  ca. 2. Agregados posteriores de ácido no modifican sustancialmente la respuesta.

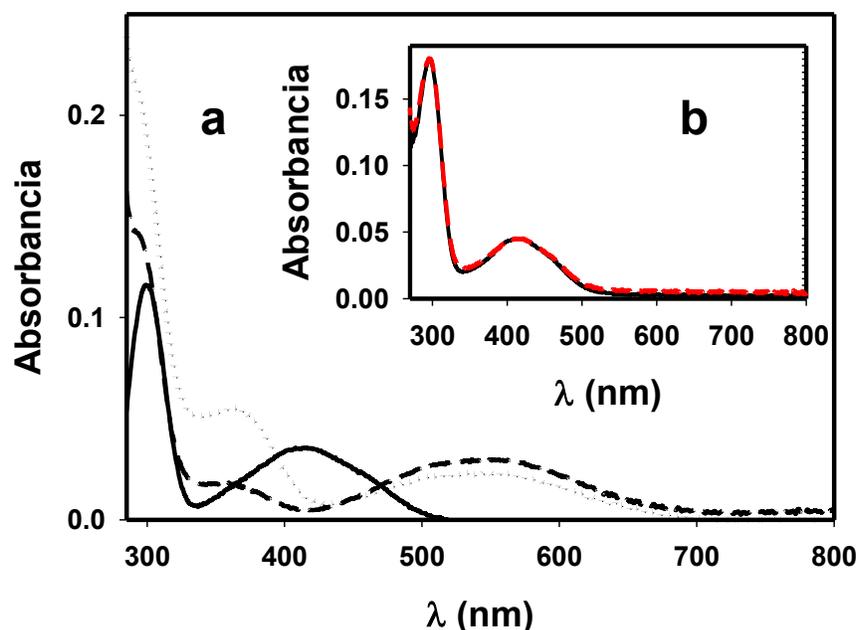
En presencia de KOH agregado en relaciones molares  $R_{\text{base}} = [\text{KOH}]/[\text{IS}]_0$  crecientes los  $V_sC_s$  (**Figura 7b**) muestran la desaparición gradual de dos de los tres picos originales (pc1 y pc2 a -1,31 y -1,47 V, respectivamente) y la aparición de un nuevo pico catódico cuasireversible a -1,70 V (**Figura 7b**, línea de discontinua azul) para  $R_{\text{base}} =$  ca. 1. Para adiciones mayores de KOH ( $R_{\text{base}} >$  ca. 2) el VC muestra único pico a potenciales más catódicos ( $E_{pc,\text{base}}$ ) cuya intensidad de corriente ( $I_{pc,\text{base}}$ ) aumenta con la concentración

de base agregada ( $R_{\text{base}} = \text{ca. } 2$ ) (**Figura 7b**, línea de puntos roja). Esta respuesta electroquímica no se modifica por agregados mayores de KOH.



**Figura V.7.** a) VC barrido inicial catódico de ISH (5,02 mM) en DMF (—); la misma solución con agregado de TFA 10 mM (— • —). b) VC de ISH (5,02 mM) en DMF (—). Con agregado de KOH 5,10 mM (— — —), 9,96 mM (— • —) y 20,7 mM (• • •). Velocidad de barrido: 0,20 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,1 M.

Los espectros UV-Vis se midieron para ISH en solución DMF sin  $\text{NaClO}_4$  y en presencia de agregados crecientes de base y ácido. Los espectros (**Figura V.8a**, línea continua) muestran que la posición de los máximos de las bandas de absorción ( $\lambda_{\text{max}} = 300$  y  $414$  nm) se modifican en presencia de base ( $R_{\text{base}} = [\text{KOH}]/[\text{ISH}]_0 = 12,3$  y  $27,7$ ). Los cambios que se observan son: la banda de  $300$  nm sufre un leve desplazamiento a una longitud onda menor ( $290$ nm), la absorción a  $414$ nm desaparece y es reemplazada por dos nuevas bandas a  $364$  y  $543$ nm (**Figura 8a**, línea discontinua y línea de puntos). En presencia de TFA ( $R_{\text{ácido}} \text{ ca. } 15$ ) el espectro UV-Vis no presenta ningún cambio en los máximos de absorción ni en las intensidades de la absorción (**Figura 8b**, línea discontinua roja).



**Figura V.8.** Espectros UV-Vis de ISH ( $4,80 \times 10^{-5}$  M) en DMF (—). a) Con agregado de KOH:  $5,89 \times 10^{-4}$  M (---) y  $1,33 \times 10^{-3}$  M (•••). b) Con agregado de TFA:  $7,23 \times 10^{-4}$  M (— — —).

### V.3.1.2. Estudios a escala preparativa

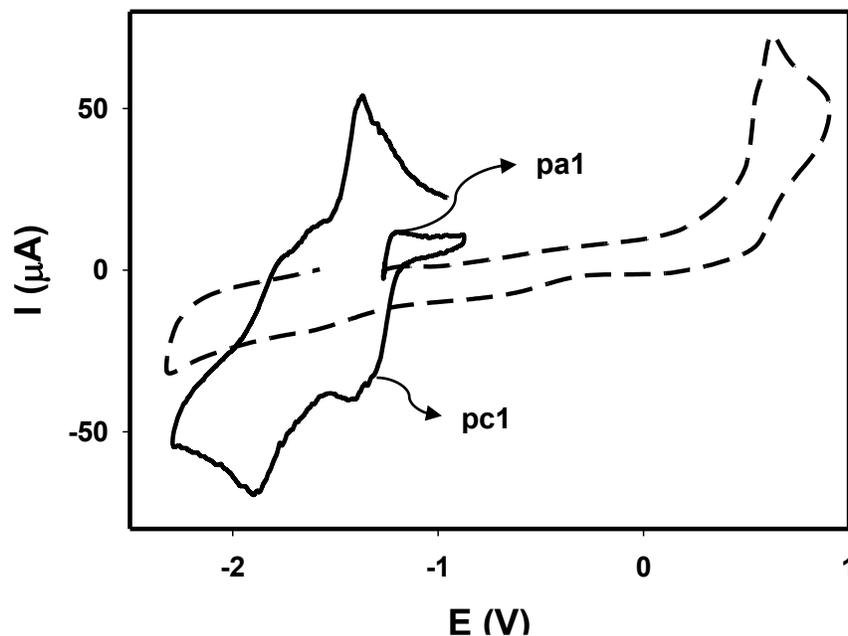
Las condiciones experimentales en las cuales se llevó a cabo la reducción catódica de ISH (9,66 mM) en  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  mediante la técnica EPC se muestran en la **Tabla V.1**. Estas electrólisis se realizaron aplicando el potencial  $E_{\text{aplicado}} = -1,35$  V dando por finalizada la electrólisis cuando la intensidad corriente ( $I_{\text{final}}$ ) llegó 1% de la corriente inicial. En la **Tabla V.1** se observa además que cuando la EPC se realiza en presencia de  $\text{CH}_3\text{I}$ , resulta NMI como único producto de la reacción. En cambio cuando el agregado de un exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  se hace al finalizar la electrólisis, se resultan los productos NMI y anhídrido N-metilatoico (ANMI) (**Esquema V.8** y **Tabla V.1**) ver sección V.4.2. *Reducción catódica de ISH y electrosíntesis de NMI.*

Cuando la EPC se lleva a cabo con menor concentración inicial de ISH (4,3 mM/ $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$ , sin agregado de  $\text{CH}_3\text{I}$ ), también a  $E_{\text{aplicado}} = -1,35\text{V}$ , se observa en un VC barrido inicial anódico a partir del potencial de reposo, para 15 min de electrólisis, un pico de oxidación (**Figura V.9**, línea continua negra, pa1). Si una muestra de esta solución electrolizada durante este corto tiempo se transfiere a un tubo de EPR se obtiene el espectro de la **Figura V.10**.

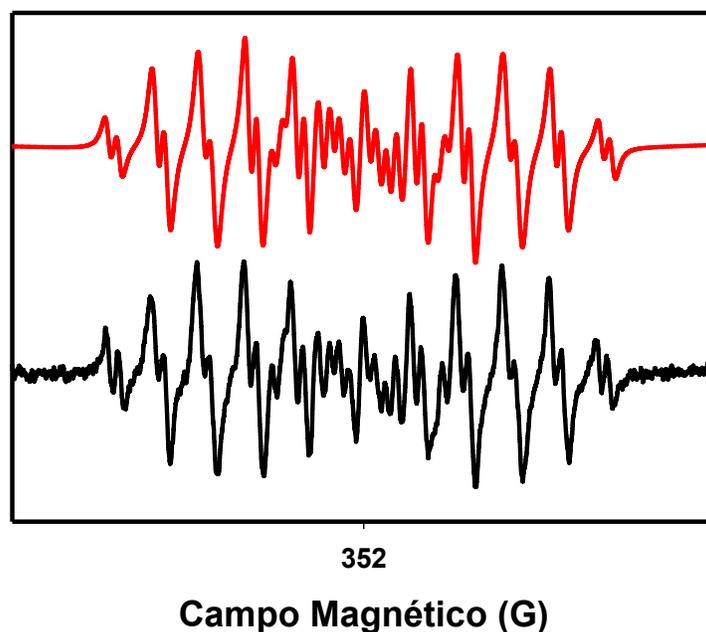
**Tabla V.1.** Condiciones experimentales de las EPC de ISH (9,66 mM) en DMF con NaClO<sub>4</sub> (0,1M) como electrolito soporte, productos de electrólisis, rendimientos molares y eficiencia de corriente. E<sub>aplicado</sub>: -1,35 V.

Condición experimental			Tiempo de electrólisis (min)	No. Electrones transferidos	Productos detectados o aislados	NMI	
						Eficiencia de corriente <sup>a</sup> (%)	Rendimiento molar NMI (%)
1	Electrólisis en presencia de CH <sub>3</sub> I (15,1 mM)	Sin H <sub>2</sub> O	115	1,3	NMI	100	100
		Con H <sub>2</sub> O (50,3 mM)	515	0,9	NMI	49,3	100
2	Electrólisis y posterior agregado de CH <sub>3</sub> I (15,1 mM)	Sin H <sub>2</sub> O	165	1,2	NMI; ANMI	61,5	59,8
		Con H <sub>2</sub> O (50,3 mM)	330	0,9	NMI; ANMI	78,0	46,5

<sup>a</sup> La eficiencia de corriente (%) se calculó en base al número de mmoles de ISH electrolizados.



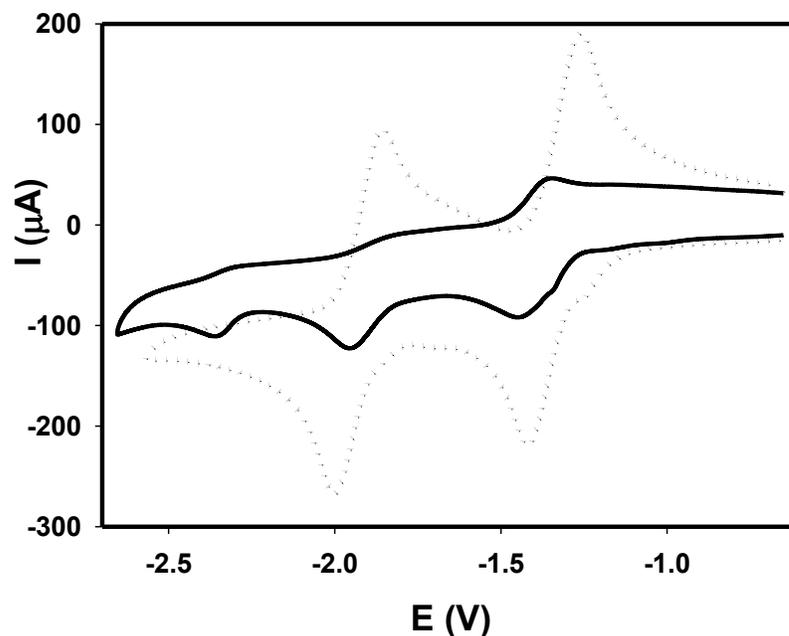
**Figura V.9.** V<sub>s</sub>C<sub>s</sub> barridos iniciales anódicos de ISH 4,3 mM / NaClO<sub>4</sub> 0,1 M / DMF en una EPC (E<sub>aplicado</sub>= -1,35V): 15 min (—) y 175 min (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s.



**Figura V.10.** Espectro de EPR experimental de la solución de ISH 4,3 mM / DMF / NaClO<sub>4</sub> 0,1 M para 15 min de electrólisis a  $E_{\text{aplicado}} = -1,35\text{V}$  (—). Espectro simulado (—).

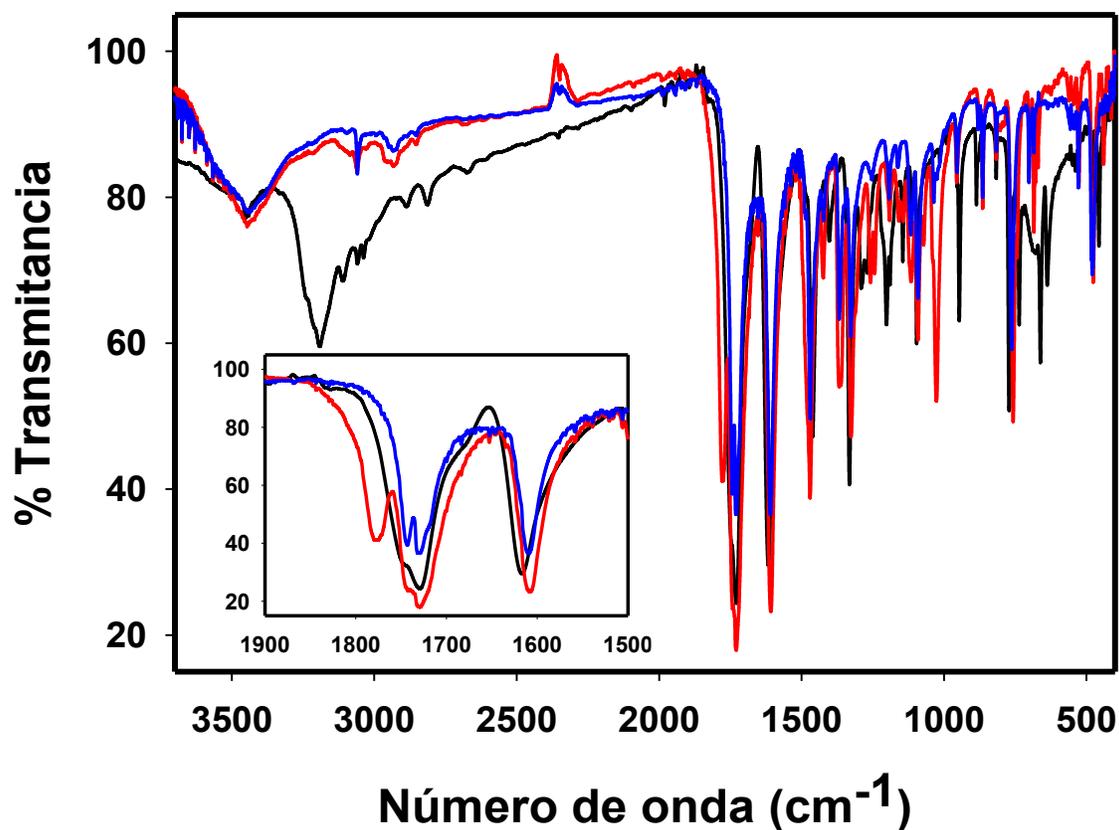
Las soluciones de electrólisis obtenidas después de finalizadas las EPC en las condiciones experimentales 1 y 2 mostradas en la **Tabla V.1**, se procesaron empleando técnicas experimentales convencionales de la química orgánica adaptadas para el caso particular (ver sección VI.4. *Técnicas empleadas para el aislamiento, purificación, control de pureza, análisis, caracterización e identificación de los compuestos orgánicos*). En las **Figuras V.11** (VC), **V.12** (FT-IR) y en la **Tabla V.2** se muestran los resultados de los sólidos aislados en las condiciones experimentales 1 y 2 mostradas en la **Tabla V.1**

El VC del sólido aislado inicialmente en el medio electrolítico de NaClO<sub>4</sub>/DMF presenta tres picos catódicos cuasireversibles a -1,44; -1,95 y -2,35 V para la EPC realizadas bajo la condición experimental 2 (electrólisis y posterior agregado de CH<sub>3</sub>I) (**Figura V.11**, línea continua). En cambio, cuando la EPC fue desarrollada en la condición experimental 1 (electrólisis en presencia de exceso de CH<sub>3</sub>I) se observan dos procesos catódicos reversibles a -1,42 y -2,0 V (**Figura V.11**, línea de puntos).



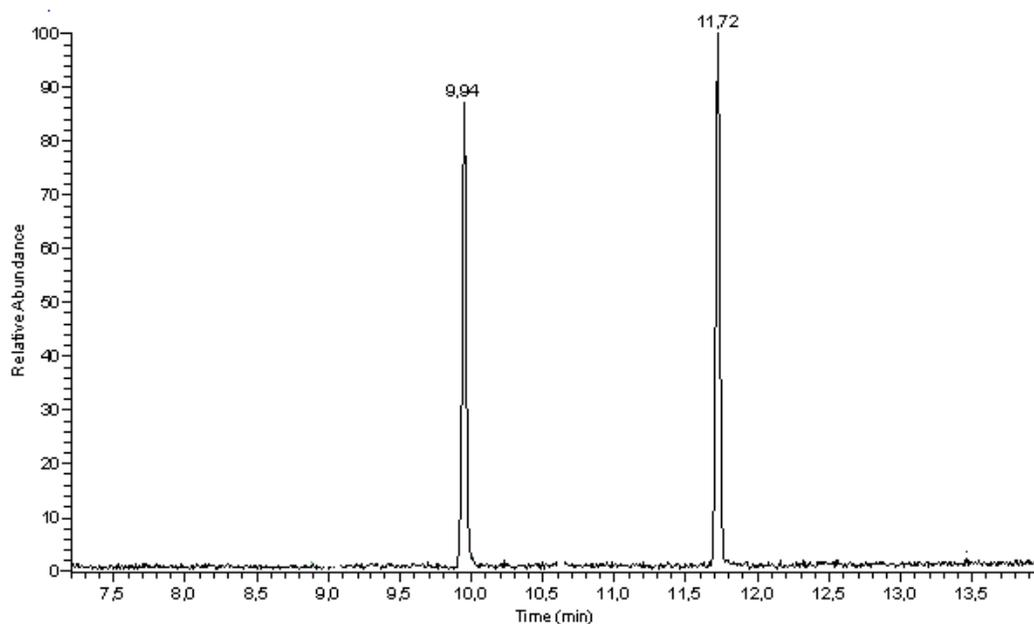
**Figura V.11.** VsCs del sólido aislado en la condición experimental 2 (Electrólisis y posterior agregado de  $\text{CH}_3\text{I}$ ) (—) y condición experimental 1 (Electrólisis en presencia de  $\text{CH}_3\text{I}$ ) (•••). Velocidad de barrido: 0,2 V/s.

El análisis por FT-IR de los sólidos obtenidos en las condiciones experimentales 1 y 2 (**Tabla V.1**) muestra la ausencia de la banda aguda en la región 3100-3300 (atribuida a la vibración de estiramiento N-H presente en el reactivo original a  $3195\text{ cm}^{-1}$ ) y la presencia de una nueva banda a  $3495\text{ cm}^{-1}$  (**Figura V.12**, líneas continuas azul y roja). Sin embargo, el sólido proveniente de la EPC en la condición experimental 2 presenta una banda adicional de absorción de carbonilo (estiramiento) a  $1777\text{ cm}^{-1}$  ausente en el reactivo original (**Figura V.12**, recuadro, línea continua roja).



**Figura V.12.** Espectro (KBr) de FT-IR: ISH (—), sólido aislado de las EPC realizadas en la condición experimental 1 (—) y condición experimental 2 (—)

En la **Figura V.13** se observa el cromatograma del análisis por CG del sólido residual aislado de la EPC realizada en la condición experimental 2 (**Tabla V.1**). Dos picos bien resueltos que corresponden a los productos aislados de la EPC (tiempos de retención (tr) aproximados 9,94 y 11,72 min.) fueron identificados por espectrometría de masas (MS) como NMI y ANMI (**Tabla V.2**) mediante comparación con sus estándar (**Figura V.4A**, ver Anexo V.A).



**Figura V.13.** Cromatograma del sólido residual para la condición experimental 2. Área: 7152,676 de NMI y 8518,151 de ANMI

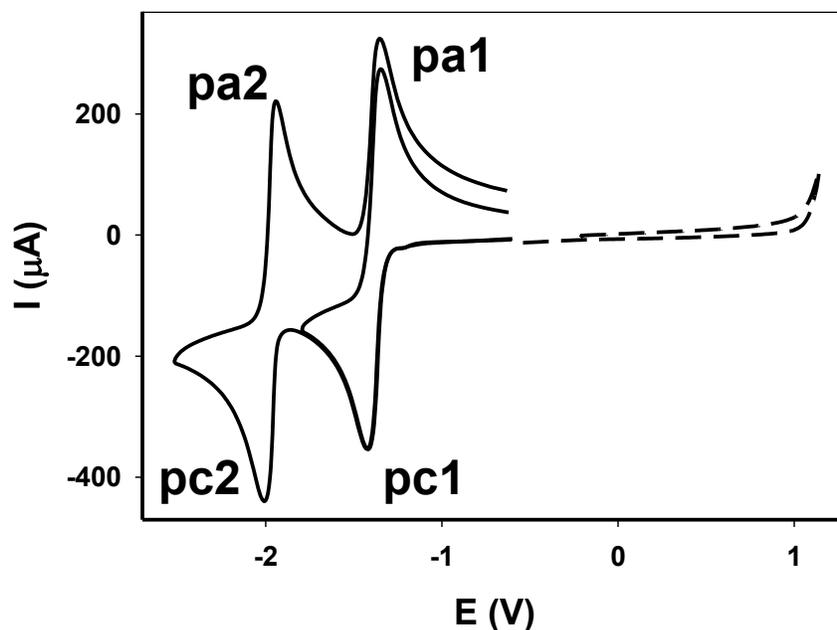
**Tabla V.2.** Tiempos de retención e iones moleculares en CG-MS obtenidos para el sólido aislado en la reducción catódica de ISH (condiciones experimentales 1 y 2 de la [Tabla V.1](#)).

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Ion molecular (m/z)
ISH	10,67	147,0
NMI	9,94	161,0
ANMI	11,71	177,0

### V.3.2. Comportamiento electroquímico de NMI

#### V.3.2.1. NMI en solución DMF

El VC de NMI en solución electrolítica  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  muestra que este compuesto se electroreduce en dos procesos separados cuasireversibles a potenciales de -1,42 V y -2,0 V ([Figura V.14](#), línea continua negra) y es anódicamente inactivo hasta +1,10V ([Figura V.14](#), línea discontinua negra).



**Figura V.14.**  $V_s C_s$  de NMI 10,3mM en DMF. Barridos iniciales: catódico (—) y anódico (---). Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,1 M.

#### V.3.4. Cálculo de la energía de los orbitales HOMO y LUMO para NMI, a partir de medidas electroquímicas (VC)

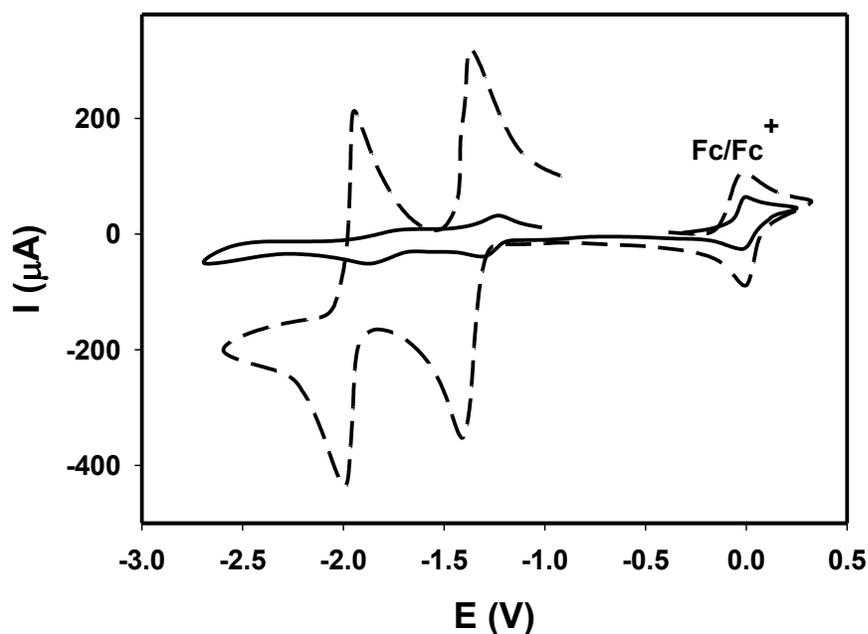
El objetivo es estimar la energía de los orbitales HOMO-LUMO para NMI a partir de las medidas VC (**Figura V.15** y **Tabla V.3**). El análisis de la respuesta electroquímica (VC) de las moléculas ISH y NMI en la solución electrolítica  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$ , se realizó aplicando del Teorema de Koopman (*La energía de un electrón en un orbital es igual a la energía requerida para remover el electrón y dar el catión*) [251] que permite relacionar la energía de ionización de una molécula con la energía del orbital HOMO y la afinidad electrónica con la energía del orbital LUMO con los potenciales de oxidación y reducción obtenidos por VC a través de las expresiones empíricas (**Ecuaciones V.1 y V.2**) [252]–[254].

$$E_{\text{LUMO}} (\text{eV}) = -4,80 \text{ eV} - E_{\text{red1}}^{1/2} (\text{V}) \quad \text{V.1}$$

$$E_{\text{HOMO}} (\text{eV}) = -4,80 \text{ eV} - E_{\text{ox1}}^{1/2} (\text{V}) \quad \text{V.2}$$

donde:

- $E_{\text{red1}}^{1/2} (\text{V})$  y  $E_{\text{ox1}}^{1/2} (\text{V})$  son los valores del potencial de media onda (*potencial medio*,  $(E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}})/2$  entre las potenciales de los dos picos de la cupla redox) para el primer proceso de reducción y oxidación medido vs. el  $E^{1/2}$  de la cupla  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .
- - 4,80 eV es la energía del orbital HOMO/LUMO del ferroceno calculado en el vacío [255].



**Figura V.15.**  $V_s C_s$ , barridos iniciales anódicos para: ISH 1,0 mM (—) y NMI 10,3mM (---) en DMF. Velocidad de barrido de potencial: 0,2 V/s. Electrolito soporte:  $\text{NaClO}_4$  0,1 M.

Mediante la técnica VC (Figura V.15) ISH y NMI únicamente se consigue estimar la energía correspondiente al orbital LUMO debido a que ISH y NMI son anódicamente inactivas hasta +1,10 V (potencial anódico útil del disolvente DMF). La determinación indirecta de la energía del orbital HOMO se realiza por medio de la Ecuación V.3 [252].

$$E_{\text{HOMO}} (\text{eV}) = E_{\text{LUMO}} (\text{eV}) - E_{\text{opt}} (\text{eV}) \quad \text{V.3}$$

donde:

- $E_{\text{LUMO}}$  es la energía del orbital LUMO estimada a partir de los datos electroquímicos por VC.
- $E_{\text{opt}}$ , *band gap* óptico, determinado a partir del espectro de absorción (ver sección V.3.6. *Cálculo del band gap óptico ( $E_{\text{opt}}$ ) por espectroscopía de absorción*)

Los valores calculados a partir de las medidas realizadas en los  $V_sC_s$  de ISH y NMI en  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  quedan recogidos en la **Tabla V.3**.

**Tabla V.3.** Potencial de onda media electroquímicos (V) medidos frente a la cupla ferrocenio/ferroceno ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) para ISH y NMI en solución de  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  y energías del LUMO y HOMO (eV) estimadas a partir de los datos de VC.

Muestra	$E^{1/2}_{\text{red1}}^{\text{a}}$ (V)	$E_{\text{LUMO}}^{\text{b}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}^{\text{c}}$ (eV)
ISH	-1,27	-3,53	6,43
NMI	-1,39	-3,41	5,79

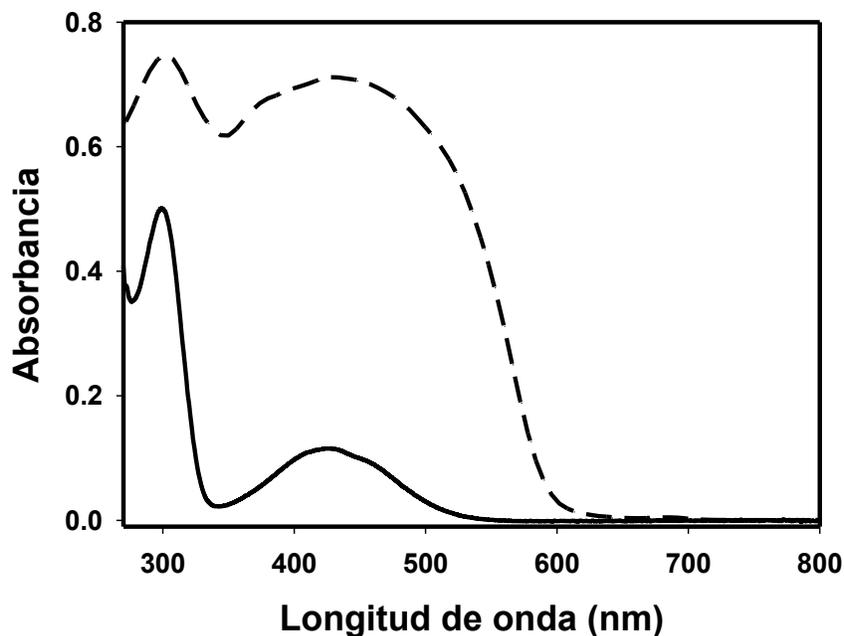
<sup>a</sup> Potencial de media onda,  $E^{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$

<sup>b</sup>  $E_{\text{LUMO}} (\text{eV}) = -4,80 \text{ eV} - E^{1/2}_{\text{red1}} (\text{V})$

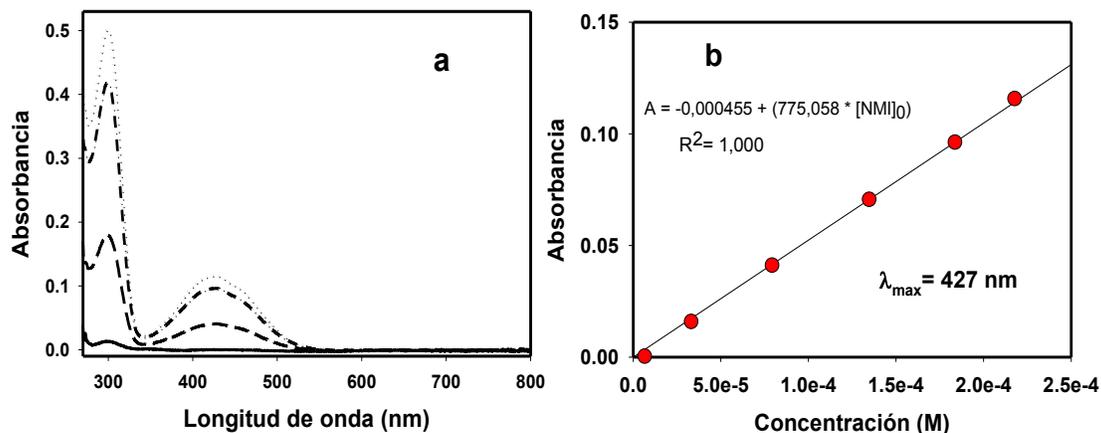
<sup>c</sup>  $E_{\text{HOMO}} (\text{eV}) = E_{\text{LUMO}} (\text{eV}) - E_{\text{opt}} (\text{eV})$

### V.3.5. Espectroscopía de absorción. Espectros UV-Vis de NMI

El espectro de absorción UV-Vis para NMI permitirá evaluar cualitativamente la relación estructura-propiedad en función de los resultados obtenidos. El espectro de UV-Vis de NMI registrado en solución de DMF presenta dos bandas de absorción a 300 nm, 427 nm (**Figura V.16**, línea continua negra). Sin embargo, cuando el polvo de NMI se mide por reflectancia difusa se observa un ligero desplazamiento hacia el rojo de la banda situada a mayor longitud de onda al compararla con el espectro de absorción en solución (**Figura V.16**, línea discontinua). Adicionalmente, también se llevó a cabo el registro de los espectros de absorción de soluciones con distintas concentraciones de NMI (**Figura V.17a y b**).



**Figura V.16.** Espectros UV-Vis de NMI  $2,18 \times 10^{-4}$  M en solución de DMF (—) y del polvo por reflectancia difusa (---).

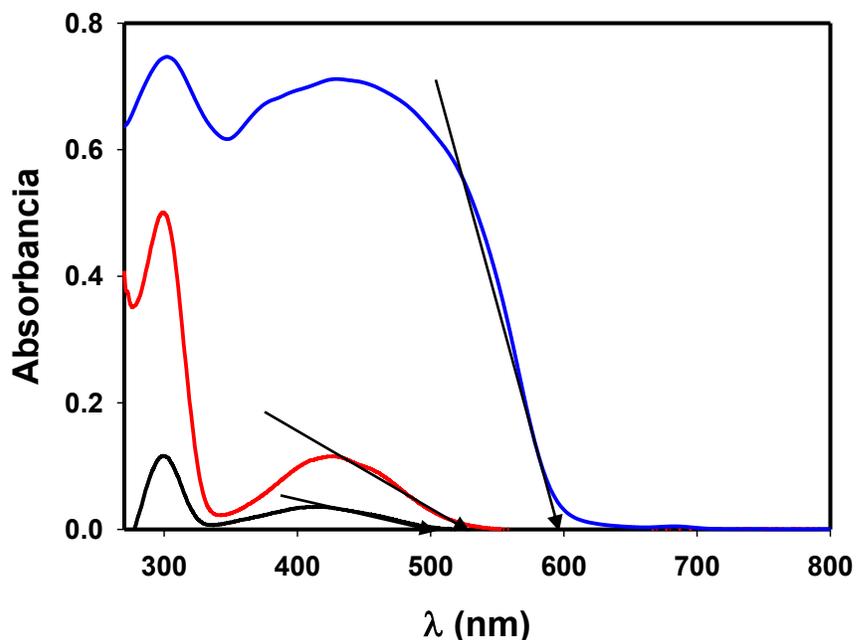


**Figura V.17.** a) Espectros UV-Vis para diferentes concentraciones de NMI en solución de DMF:  $6,86 \times 10^{-6}$  M (—);  $7,96 \times 10^{-5}$  M (---);  $1,84 \times 10^{-4}$  M (—•—) y  $2,18 \times 10^{-4}$  M (•••). b) Grafico de absorbancia vs concentración al  $\lambda_{\max} = 427$  nm para NMI en DMF.

### V.3.6. Cálculo del *band gap* óptico ( $E_{\text{opt}}$ ) por espectroscopía de absorción

La cuantificación del *band gap* óptico ( $E_{\text{opt}}$ ) se realiza a través del análisis del espectro de absorción UV-Vis de los compuestos ISH y NMI en solución de DMF, y del polvo de NMI por reflectancia difusa. El cálculo del  $E_{\text{opt}}$  consiste en la extrapolación del

tramo lineal de la falda de la banda de menor energía (mayor longitud de onda) del espectro de absorción hasta el punto de corte con el eje de abscisas (**Figura V.18**).



**Figura V.18.** Espectros UV-Vis de ISH ( $4,80 \times 10^{-5}$  M) (—) y NMI ( $2,18 \times 10^{-4}$  M) (—) en solución de DMF, y del polvo de NMI por reflectancia difusa (—). Estimación del  $\lambda$  (nm) extrapolado a cero de la banda de menor energía del espectro UV-Vis de ISH y NMI (flecha negra).

Con ese valor de longitud de onda ( $\lambda$ ), el  $E_{opt}$ , se obtiene a partir de la aproximación dada por la **Ecuación V.4** [256].

$$E_{opt} \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)} \quad \text{V.4}$$

La **Ecuación V.4** procede de la sustitución de las constantes en la expresión  $E = hc/\lambda$ , donde  $h$  es la constante de Planck ( $4,135 \times 10^{-15}$  eV×s) y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s).

En la **Tabla V.4** se tabulan los valores para  $E_{opt}$  de ISH y NMI calculados a partir de los espectros absorción registrados tanto en solución de DMF como del polvo de NMI por reflectancia difusa.

**Tabla V.4.** Longitudes de onda  $\lambda$  (nm) y *band gap* óptico ( $E_{opt}$ ) (eV) de la banda de menor energía del espectro de absorción de ISH y NMI en solución de DMF y en polvo.

Compuesto	$\lambda_{max}$ absorción (nm)		$E_{opt}$ (eV)	
	Solución	Polvo	Solución	Polvo
ISH	414	—	2,53	—
NMI	427	442	2,38	2,06

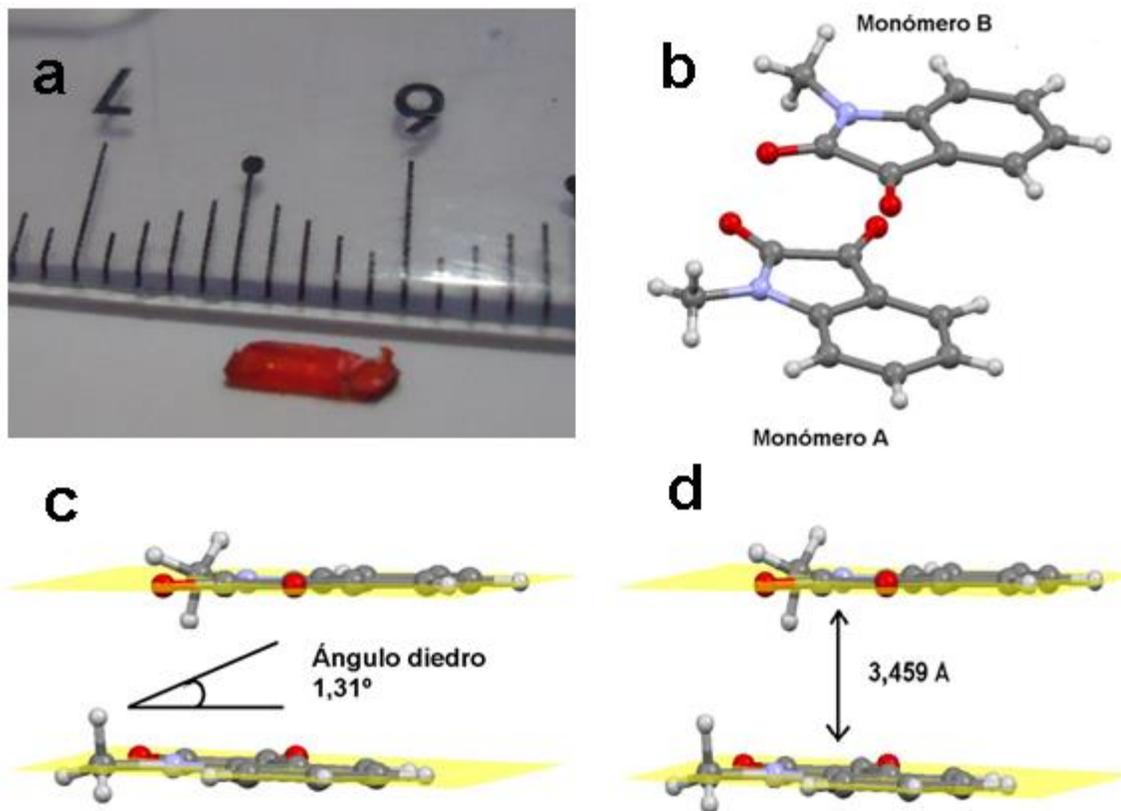
### V.3.7. Difracción de rayos-X del monocristal de NMI

El monocristal de NMI se presenta en la **Figura V.19a**. El espectro de difracción de rayos-X muestra que la NMI cristaliza como un dímero que no contiene moléculas de solvente. En la **Tabla V.5** se resumen los datos correspondientes a la estructura cristalina de NMI.

**Tabla V.5.** Parámetros cristalográficos correspondientes a NMI

Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
Celda unidad	a = 8,3346(2) Å b = 10,7980(2) Å c = 17,6151(3) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103,263(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
V	1543,02(5) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad	1,387 mg/m <sup>3</sup>
R <sub>1</sub> (todos los datos)	0,0479
wR <sub>2</sub> (todos los datos)	0,1287
F <sup>2</sup>	1,038

La NMI cristalizó en el grupo espacial P2<sub>1</sub>/c y contiene 8 moléculas por celda unidad (**Tabla V.5**). La red cristalina se encuentra organizada en una estructura en forma de dímero (**Figura V.19b**), con un ángulo de rotación de 68,04° entre el plano del monómero B con relación monómero A (**Figura V.19b** y **V.9A** ver Anexo V.A). El ángulo diedro entre planos de moléculas adyacentes es de 1,31° (**Figura V.19c**) y su distancia entre planos moleculares ca. 3,459 Å (**Figura V.19d**).



**Figura V.19.** a) Monocristal de NMI. b) Estructura cristalina en el dímero de NMI. c) Ángulo diedro entre las moléculas en el dímero de NMI. d) Distancia interplanar en el dímero de NMI.

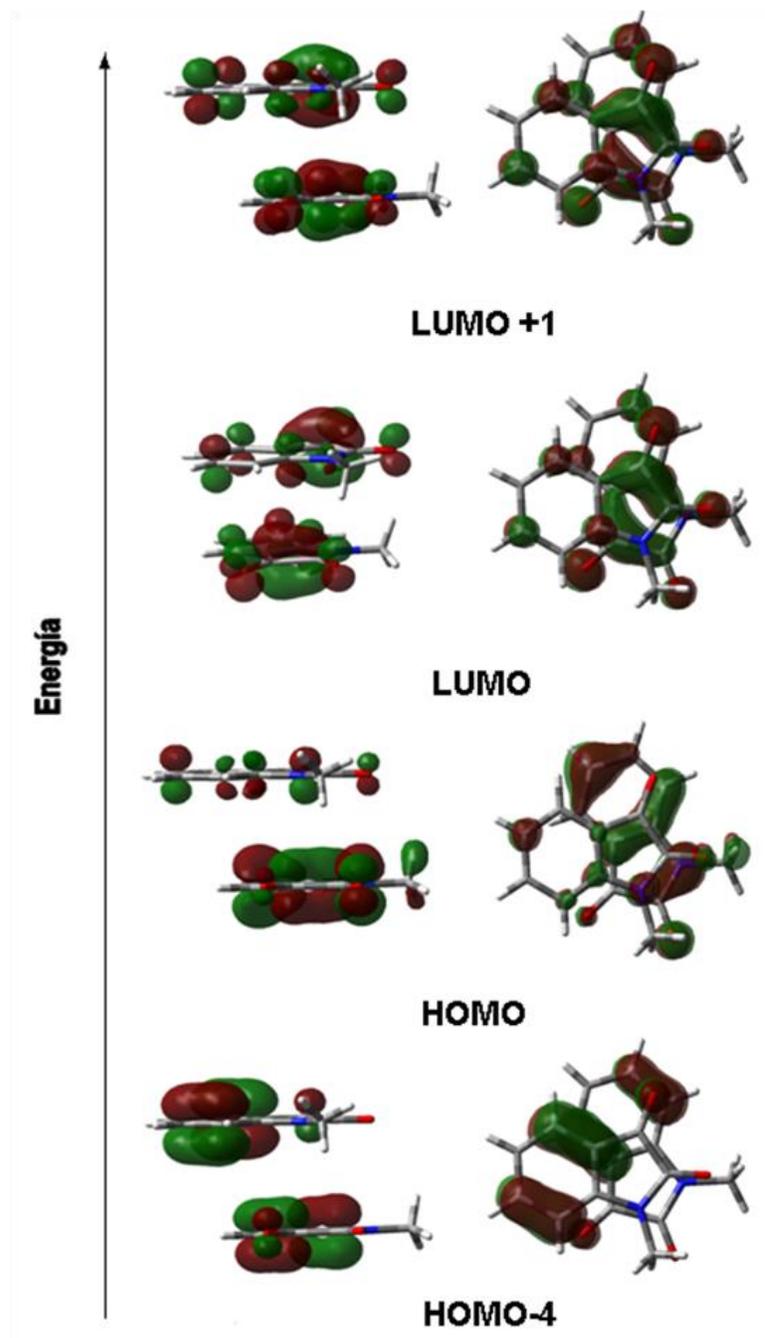
### V.3.8. Cálculos computacionales

Los cálculos de DTF (*Density Functional Theory*) [247], [248] se utilizan para examinar los orbitales moleculares y las isosuperficies asignadas a cada orbital molecular (Figura V.20) de NMI. El tipo de transiciones electrónicas se calculan por TD-DFT (*time-dependent density functional theory*) para el dímero de NMI (Tabla V.6). Las isosuperficies calculadas para los orbitales moleculares muestran que la densidad electrónica del dímero de NMI se distribuye a lo largo de todo el esqueleto  $\pi$ -conjugado (Figura V.20).

**Tabla V.6.** Cálculos de TD-DFT [b3lyp/6-31g (d,p)] para el dímero

Estado singlete	NMI dímero	
	$\lambda_{\text{calculado}}/\text{nm}$ ( $f_{\text{oscilador}}$ )	Transición electrónica (% contribución)
S1	448 ( 0,017)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (68%), HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1 (19%),
S2	320 ( 0,035)	HOMO - 4 $\rightarrow$ LUMO (95%), HOMO - 5 $\rightarrow$ LUMO + 1 (3%)
	314 ( 0,042)	HOMO - 4 $\rightarrow$ LUMO + 1 (92%), HOMO - 5 $\rightarrow$ LUMO (5%)

 $f_{\text{oscilador}}$  en unidades atómicas



**Figura V.20.** Isosuperficies de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas para el dímero.

## V.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### V.4.1. Comportamiento VC catódico de ISH en solución

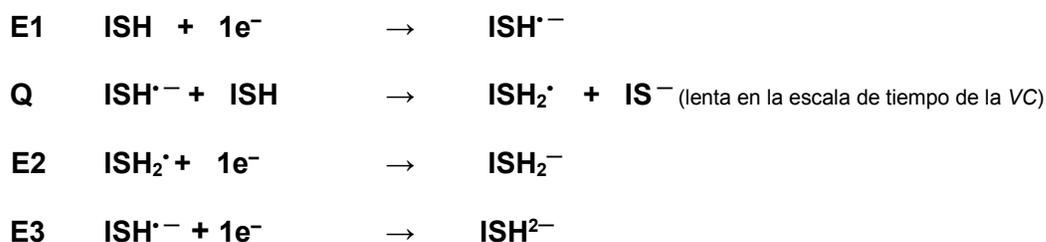
#### V.4.1.1. ISH en solución DMF

La ISH en solución de DMF en ausencia de ácido o base agregados (**Figura V.2**) es electroreducible. Con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte y barriendo únicamente hasta el primer proceso de electrodo, el VC muestra una cupla redox cuasirreversible. La diferencia entre la posición de pico catódica y anódica  $\Delta E_p = E_{pa1} - E_{pc1} = 70/n$  mV (el valor para un proceso reversible ideal de un electrón es  $59/n$  mV [66]). Este resultado indica que el primer pico de catódico (pc1) corresponde a una transferencia de carga monolectrónica para producir un anión radical  $\text{ISH}^{\bullet -}$  [211], [257] (E1, **Esquema V.2**), (**Figuras V.3, V.5, V.9 y V.10**). Si el barrido de potencial se extiende hacia valores más catódicos dentro de la ventana de potencial útil para el sistema estudiado, los  $V_s C_s$  muestran una respuesta que se modifica al hacerlo  $v$ . Para los barridos de potencial más lentos en los  $V_s C_s$  se observan tres procesos de reducción (**Figuras V.4**) a  $E_{pc1}$  ca. -1,31;  $E_{pc2}$  ca. -1,47 y  $E_{pc4}$  ca. -1,87 V ( $v = 0,02$  V/s). A medida que el potencial se barre a mayor velocidad el pc2 parece ir desapareciendo (**Figura V.4**) hasta no observarse para la mayor velocidad de barrido del potencial investigada ( $v=0,5$  V/s). La posible superposición de los picos catódicos pc1 y pc2 se desestima por que la relación de  $I_{pc1}$  es linealmente proporcional con  $v^{1/2}$  (**Figura V.5**), lo que indica que la reacción química (Q, **Esquema V.2**) es lenta en la escala de tiempo del VC. La reacción química (Q, **Esquema V.2**) produce la especie radical  $\text{ISH}_2^{\bullet}$  y el anión  $\text{IS}^-$ . Las concentraciones de las especies  $\text{ISH}_2^{\bullet}$  y  $\text{IS}^-$  son dependientes de la concentración inicial de ISH (**Figura V.6**) como se discute más abajo. La electroreducción del radical  $\text{ISH}_2^{\bullet}$  se produce al  $E_{pc2} = -1,47$  V (**Figura V.4 y V.6**) para formar el anión  $\text{ISH}_2^-$  en un proceso de un electrón (E2, **Esquema V.2**). En el proceso más catódico (pc4, **Figura V.4 y V.6**) es la reducción monolectrónica del anión radical al dianión (E3, **Esquema V.2**). La corriente de pico catódico ( $I_{pc4}$ ) del proceso más catódico (pc4) es linealmente proporcional a  $v^{1/2}$  (**Figura V.5**) y está controlado por difusión.

También, se observa que la respuesta VC de ISH en la solución electrolítica de  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  se modifica al cambiar la concentración inicial de ISH (intervalo de  $[\text{ISH}]_0$  investigado: 1,0 – 51,6 mM, a  $v = 0,2$  V/s). Para la menor concentración (1 mM) se observan solo dos procesos de electrodo a -1,31 V y -1,87 V (**Figura V.6**, línea continua

negra). A medida que la concentración de ISH en el medio electrolítico aumenta, un nuevo pico catódico (pc3) se detecta a -1,70 V (**Figura V.6**) y permanece hasta la concentración más alta, mientras el pico más catódico (pc4) va desapareciendo, hasta no observarse más para la mayor concentración investigada. El potencial de reducción del tercer pico catódico (pc3) es similar al obtenido por VC para una solución de ISH en NaClO<sub>4</sub>/DMF en presencia de KOH en una relación molar R<sub>base</sub> ca. 1 (**Figura V.7b**, línea discontinua azul). El tercer potencial de pico catódico (pc3, **Figura V.6**) es la reducción de ISH<sup>-</sup> y solo es observable a concentraciones intermedias y altas.

El comportamiento descrito arriba se explica como el resultado de una reacción química en fase homogénea (Q, **Esquema V.2**) posterior a la transferencia de carga inicial. En este contexto la propuesta para la electroreducción de ISH se presenta en el **Esquema V.2**.



**Esquema V.2.** Esquema de electroreducción de ISH en solución electrolítica NaClO<sub>4</sub>/DMF en función de la concentración.

El comportamiento electroquímico de ISH se presenta en una primera etapa electroreducción de un electrón (E1) con la formación del anión radical ISH<sup>•-</sup>. El ISH<sup>•-</sup> en fase homogénea presenta una reacción química (Q) con la especie neutra ISH capaz de donar el protón unido al heteroátomo N a la base electrogenerada, con formación del radical ISH<sub>2</sub><sup>•</sup>. La electroreducción de ISH<sub>2</sub><sup>•</sup> al anión ISH<sub>2</sub><sup>-</sup> (pc2) se observa para las menores velocidades de barrido de potencial, para las velocidades mayores la reacción química no ocurre, lo que indica que Q una reacción lenta en la escala de tiempo de la VC. La última etapa electroquímica comprende la electroreducción del anión radical al dianión ISH<sup>2-</sup>. El espectro EPR (**Figura V.10**) medido para una solución de ISH electrolizada al potencial correspondiente a la primera transferencia electrónica durante 15 min evidencia la existencia de una especie paramagnética, La simulación muestra que

la especie que da origen al espectro es  $\text{ISH}^{\cdot-}$  (ver sección V.4.2. *Reducción catódica de ISH y electrosíntesis de NMI*), resultado que indica que  $\text{ISH}_2^{\cdot}$  es más difícil de reducir que la molécula original ISH, ya que si se redujera al mismo potencial que la especie original como podría suponerse [147], [213] y la reacción Q hubiese ocurrido, en el medio electrolítico existiría la especie no paramagnética  $\text{ISH}_2^-$ .

La respuesta voltamperométrica de ISH depende de su concentración inicial ( $[\text{ISH}]_0$ ). Para concentraciones intermedias ( $[\text{ISH}]_0 = 6,45 \text{ mM}$ ) no se detecta por VC el pc3 (Figura V.6, línea continua roja), pero al incrementar la concentración inicial de ISH a 12,9 mM se observa una nueva señal a -1,70 V. Esta señal (-1,70 V) es similar a la obtenida por VC para una solución de ISH en presencia KOH en una relación molar  $R_{\text{base}}$  ca. 1, e indica el potencial de reducción de la especie  $\text{IS}^-$  y es confirmada por VC por la ausencia del pc4 en barrido catódico para una concentración inicial de  $[\text{ISH}]_0 = 51,6 \text{ mM}$ . La Ecuación V.5 podría ser incluida en el Esquema V.2.

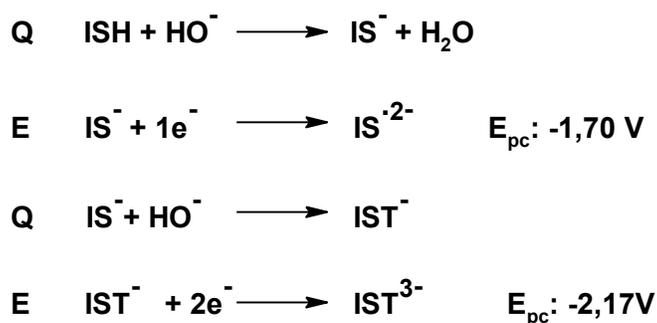


Las diferencias encontradas en el comportamiento electroquímico de ISH en la solución electrolítica de  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  con respecto a lo reportado en la literatura se fundamentan en la detección y estabilidad de las especies formadas, y no en el tipo de especies generadas durante los procesos de electrodo. Por ejemplo, la especie  $\text{ISH}_2^{\cdot}$  generada por la reacción química (Q), es detectada a un potencial mas catódico (-1,47 V) con respecto a la especie neutra (-1,31 V), y difiere con lo propuesto en el Esquema V.1 donde la electroreducción de  $\text{ISH}_2^{\cdot}$  ocurre en el potencial de la primera onda. La estabilidad del radical ( $\text{ISH}_2^{\cdot}$ ) en la solución electrolítica  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  se puede racionalizar a través de la resonancia del electrón desapareado en el radical con el carbonilo aun existente y su presencia se demuestra por el espectro de EPR obtenido (Figura V.10) en las EPC para tiempos cortos (Figura V.9). Entonces si la reducción de  $\text{ISH}_2^{\cdot}$  a  $\text{ISH}_2^-$  ocurriese junto con la reducción de ISH, es decir al mismo potencial, el EPR no mostraría señal porque en el medio habría un anión  $\text{ISH}_2^-$  en lugar del anión radical. El segundo aspecto se encuentra en la detección del potencial de reducción de la especie  $\text{IS}^-$  solo detectado cuando la concentración de  $[\text{ISH}]_0 > 12,9 \text{ mM}$ , lo que indica que la reacción Q (Esquema V.2) es lenta y dependiente de la concentración inicial de ISH.

#### V.4.1.1.1. En presencia de base

En presencia de KOH agregado en relaciones molares  $R_{\text{base}} = [\text{KOH}]/[\text{ISH}]_0$  crecientes a una solución de ISH en  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  en los  $V_s C_s$  (**Figura 7b**) se observa la desaparición gradual de dos de los tres picos originales (pc1 y pc2 a -1,31 y -1,47 V, respectivamente) y la aparición de un nuevo pico catódico cuasirreversible a -1,70 V (**Figura 7b**, línea de discontinua azul) para  $R_{\text{base}}$  ca. 1. Para adiciones mayores de KOH ( $R_{\text{base}}$  ca. 2) el VC muestra un único pico a potenciales más catódicos irreversible ( $E_{\text{pc,base}} = -2,17$  V) cuya intensidad de corriente ( $I_{\text{pc,base}}$ ) aumenta con la concentración de base agregada ( $R_{\text{base}}$  ca. 4) (**Figura 7b**, línea de puntos roja). Esta respuesta electroquímica no se modifica para agregados mayores de KOH.

Por otro lado, cuando la ISH en DMF con adiciones progresivas de base se mide por espectroscopía UV-Vis, las bandas de absorción a 300 y 414 nm (**Figura 8a**, línea completa negra) son modificadas por la presencia de base. Para una relación molar de  $R_{\text{base}}$  ca. 1,2 la banda de 300nm sufre un leve desplazamiento a una longitud onda menor (290nm), mientras el  $\lambda_{\text{max}}$  a 414 nm desaparece y es reemplazado por dos nuevas bandas a 364 y 543 nm (**Figura 8a**, línea discontinua). Un aumento de la relación molar  $R_{\text{base}}$  ( $R_{\text{base}}$  ca. 27) produce una disminución en la absorbancia a  $\lambda_{\text{max}}$  543 nm y al mismo tiempo un aumento a  $\lambda_{\text{max}}$  364 nm (**Figura 8a**, línea de puntos). Para racionalizar los cambios VC y UV-vis en presencia de base añadida se postula el mecanismo en el **Esquema V.3**.

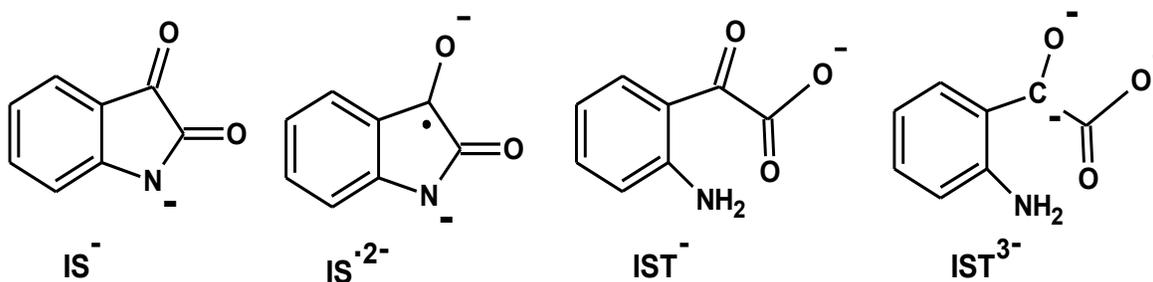


**Esquema V.3.** Esquema electroquímico general propuesto para la electro-reducción de ISH en solución electrolítica  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  en presencia de KOH.

La adición de KOH anhidro a una solución de ISH en NaClO<sub>4</sub>/DMF en una R<sub>base</sub> ca. 1 (**Figura 7b**, línea de discontinua azul), causa la desaparición de los picos menos catódicos (pc1 y pc2), mientras una nueva señal a -1,70 V aparece, y no se observan modificaciones en E<sub>p</sub> y I<sub>p</sub> para señal más catódica (pc4) con respecto a las obtenidas en ausencia de base agregada (**Figura 7b**, línea continua negra). Por otro lado, cuando ISH en solución de DMF sin NaClO<sub>4</sub> es medido aproximadamente con la misma relación molar de base agregada (R<sub>base</sub> ca. 1,2) por espectroscopía UV-Vis, la banda de absorción de 414 nm característica de ISH desaparece y es reemplazada por un banda de menor energía a 543 nm (**Figura 8a**, línea discontinua). Estos resultados indican la formación del anión IS<sup>-</sup> en el seno de la solución cuando la base agregada se encuentra en una relación equimolar [258], y su electroreducción por VC a la especie IS<sup>2-</sup> se detecta al potencia de -1,70 V (**Esquema V.3**).

Para relaciones molares de base mayores (R<sub>base</sub> ca. 2) el VC (**Figura 7b**, línea guion-punto negra) muestra un único pico a potenciales más catódicos (E<sub>pc,base</sub>) cuya intensidad de corriente (I<sub>pc,base</sub>) aumenta con la concentración de base agregada (R<sub>base</sub> ca. 4) (**Figura 7b**, línea de puntos roja). Por otro lado, el espectro UV-Vis experimenta una disminución en la absorción en la λ<sub>max</sub> a 543 nm asociada al anión IS<sup>-</sup>, al mismo tiempo la banda de mayor energía a 364 nm incrementa su intensidad con agregados adicionales de KOH (R<sub>base</sub> ca. 27, **Figura 8a**, línea de puntos). La banda de mayor energía se puede relacionar con la formación de la especie isatinato (IST<sup>-</sup>, ver **Esquema V.4**) como se ha observado por hidrólisis básica de ISH [200], [259]. Los estudios cinéticos de ISH y sus derivados en soluciones alcalinas han demostrado que la hidrólisis es un proceso termodinámicamente favorecido [200]. El perfil de pH para la hidrólisis de ISH mostró que a pH < 3, la ISH es la especie predominante, y a un pH > 6, la especie principal es el anión isatinato (IST<sup>-</sup>) en el cual el heterociclo se ha abierto (ver **Esquema V.4**). A valores de pH entre 5 y 6, la velocidad de hidrólisis es de primer orden con la concentración de hidróxido, pero en el intervalo de pH 6,5 a 10,5 resulta independiente del pH. Este resultado revela la existencia de un comportamiento complejo para la hidrólisis de ISH, con diferentes etapas determinantes de la velocidad que dependen del pH de la solución [233], [260], [261]. El efecto de los solventes orgánicos en la cinética de la hidrólisis básica de ISH también ha sido estudiado por otros autores. Se observó que para una concentración de NaOH constante, la velocidad de hidrólisis disminuye en presencia de

solventes orgánicos [262] o en presencia de piperidina como un nucleófilo [263]. A partir de los argumentos anteriores se deduce que la especie que se encuentra en solución en medio básico es  $IS^{-}$  (**Esquema V.4**). La electroreducción de  $IS^{-}$  a la especie aniónica  $IS^{3-}$  se puede considerar a través de la transferencia de dos electrones, como se ha obtenido para una solución acuosa de ácido isatoico a pH 12,0 mediante EPC sobre electrodos de mercurio [264].

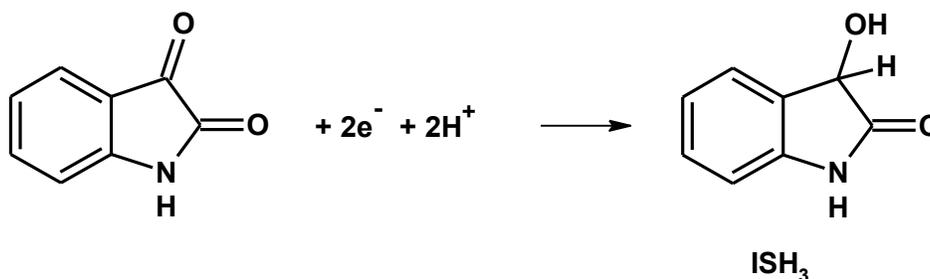


**Esquema V.4.** Estructuras formales para las algunas especies en el **Esquema V.3**.

#### V.4.1.1.2. En presencia de ácido

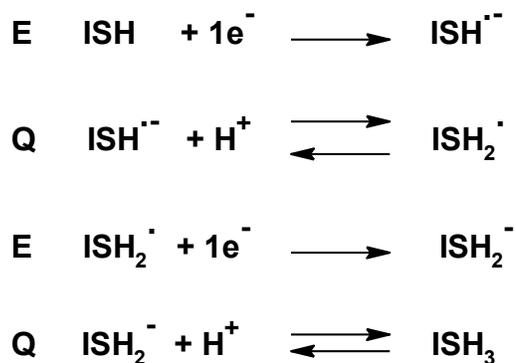
En presencia de una fuente de protones, el mecanismo de electrodo es afectado por la concentración de protones agregados. Los resultados mostrados en la **Figura V.7a** están medidos con un agregado de TFA ( $R_{\text{ácido}} = [TFA]/[ISH]_0$  ca. 2). El VC no se modifica por la adición posterior del donante de protones.

La principal reacción electroquímica en presencia de ácido agregado es la generación del compuesto 3-hydroxy-1,3-dihydro-2H-indol-2-one ( $ISH_3$ ) (**Esquema V.5**) [211].



**Esquema V.5.** Ecuación global que interpreta a la reacción de electroreducción de ISH en solución electrolítica  $NaClO_4/DMF$  en presencia de TFA.

En el **Esquema V.6** propuesto para explicar el mecanismo de la reacción de electrodo en presencia de ácido agregado, la secuencia de reacciones involucra dos etapas de transferencia de electrones acopladas a la adición de dos protones (reacciones químicas en fase homogénea). El pico más catódico (pc4) observado en ausencia de ácido agregado no se observa en presencia de protones (**Figura V.7a**) debido a la reacción en fase homogénea. Ambas reacciones Q en fase homogénea desplazan los potenciales de los picos hacia valores menos catódicos hasta terminar superponiéndose, dando origen a un único pico de reducción. La protonación de ISH no se considera debido a la baja basicidad de los oxígenos carbonílicos y del nitrógeno amídico en el disolvente DMF y porque el espectro de UV-Vis no cambia cuando se agrega TFA (**Figura V.8b**).



**Esquema .V.6.** Esquema electroquímico general propuesto para la electroreducción de ISH en solución electrolítica NaClO<sub>4</sub>/DMF en presencia de TFA.

#### V.4.2. Reducción catódica de ISH y electrosíntesis de NMI

La ISH en solución electrolítica NaClO<sub>4</sub>/DMF se electrolizó a potencial constante correspondiente a la primera transferencia de carga, en las condiciones experimentales de la **Tabla V.1**. En base a la naturaleza de los productos formados (**Figuras V.11-V.13**; **Tabla V.2**), la eficiencia de corriente (**Tabla V.1**) y el estudio analítico sobre el comportamiento electroquímico, se llevan a cabo dos propuestas mecanísticas (**Esquema V.7**) que justificarían la formación de los productos obtenidos tomando en consideración las variables experimentales empleadas.

Se mostró que al potencial aplicado correspondiente al primer proceso de electrodo se forma el anión radical  $\text{ISH}^{\bullet -}$ . El espectro EPR medido para una muestra de la solución de electrólisis para cortos tiempos de reacción (15 min, **Figura V.10**) evidencia la existencia de una especie paramagnética. Su interpretación muestra la interacción del electrón no apareado con el núcleo de nitrógeno y cinco protones, donde tres de los cuales no son equivalentes. Las constantes de acoplamiento hiperfino son 0,104 mT (1N); 0,377 mT (1H); 0,318 mT (1H); 0,0246 mT (1H) y 0,111 mT (2H). Sin embargo, las densidades de espín obtenidas a partir de las constantes de acoplamiento hiperfino ( $a$ ) no resultan completamente reproducidas por los cálculos de densidad de espín utilizando el método de DFT (**Tabla V.1A**, **Figura V.5A** y **V.6A**, ver Anexo V.A). El radical anión de ISH no resulta estable en el medio electrolítico y se descompone durante el transcurso de la EPC como se muestra por la desaparición del pico de oxidación correspondiente a la transformación de  $\text{ISH}^{\bullet -}$  en ISH en el VC registrado para 175 min de electrólisis (**Figura V.9**, línea discontinua). Esta observación confirma la presencia de la etapa química Q propuesta en el **Esquema V.2**.

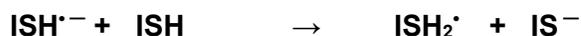
Cuando la reacción de reducción de ISH se lleva a cabo en presencia de un exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  en el medio electrolítico el producto de reacción es NMI que se forma con un excelente rendimiento molar (**Tabla V.1**). Se postulan dos posibles mecanismos de reacción (**Esquema V.7**) para explicar el proceso de su formación. En la primera propuesta mecanística se considera que  $\text{ISH}^{\bullet -}$  a medida que se genera reacciona con el reactivo electrofílico formándose NMI e hidrógeno molecular. Se consumiría 1 mol  $e^-$ /mol de ISH electrolizada para generar en el medio el anión radical  $\text{ISH}^{\bullet -}$  que podría reaccionar con el reactivo electrofílico, desprendiendo hidrógeno molecular y formando NMI. Lamentablemente, no se ha podido determinar la formación de  $\text{H}_2$  en el medio electrolítico, como para poder confirmar o rechazar esta ruta explicativa del proceso de formación de NMI. En el segundo mecanismo propuesto, se considera que el reactivo electrofílico reacciona con el anión  $\text{IS}^-$ . Entonces, se propone que la primera etapa electroquímica es la generación de  $\text{ISH}^{\bullet -}$ . La reacción química en fase homogénea por la cual  $\text{ISH}^{\bullet -}$  sustrae el protón ácido de la especie neutra ISH para formar el radical  $\text{ISH}_2^{\bullet}$  y el anión nucleófilo  $\text{IS}^-$  tiene lugar en un periodo de tiempo largo durante la EPC comparado con los experimentos VC a mayores velocidades de barrido de potencial. El anión  $\text{IS}^-$  es un nucleófilo bidentado y es un híbrido de resonancia cuyo contribuyente

más estable es aquel con la carga negativa sobre el oxígeno. Sin embargo, este anión nucleofílico reacciona con yoduro de metilo formándose NMI. Es conocido que las especies bidentadas son capaces de reaccionar por ambos centros reactivos [265]. Sin embargo, esta segunda propuesta parecería falsa dado que la estequiometría de la reacción total indica que debería formarse  $\frac{1}{2}$  mol de NMI/mol de ISH electrolizada, y experimentalmente se ha medido 1 mol NMI/mol de ISH electrolizada (**Tabla V.1**), a menos que el radical  $\text{ISH}_2^{\bullet}$  por un proceso aun no entendido se convierta en el anión  $\text{IS}^-$  capaz de reaccionar con el  $\text{CH}_3\text{I}$ . Deberían consumirse 0,5 moles de  $e^-$ /mol de ISH electrolizada en la segunda propuesta y 1 mol de  $e^-$ /mol de ISH electrolizada en la primera. Pero los valores experimentales (**Tabla V.1**) muestran que se transfiere un electrón durante la EPC de ISH en presencia de  $\text{CH}_3\text{I}$  confirmando la primera propuesta para la electrosíntesis de NMI.

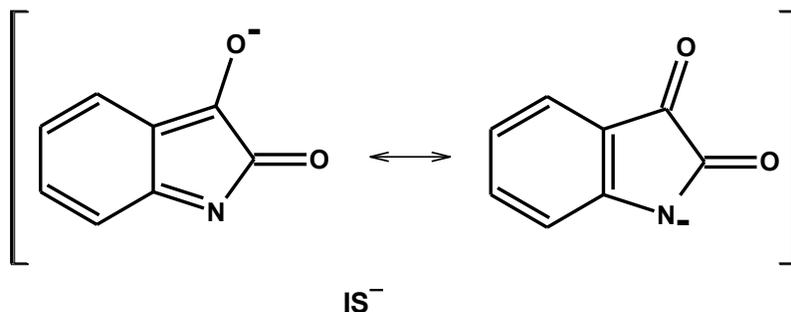
Si la reacción es con el anión radical  $\text{ISH}^{\cdot-}$



Si la reacción es con el anión  $\text{IS}^-$



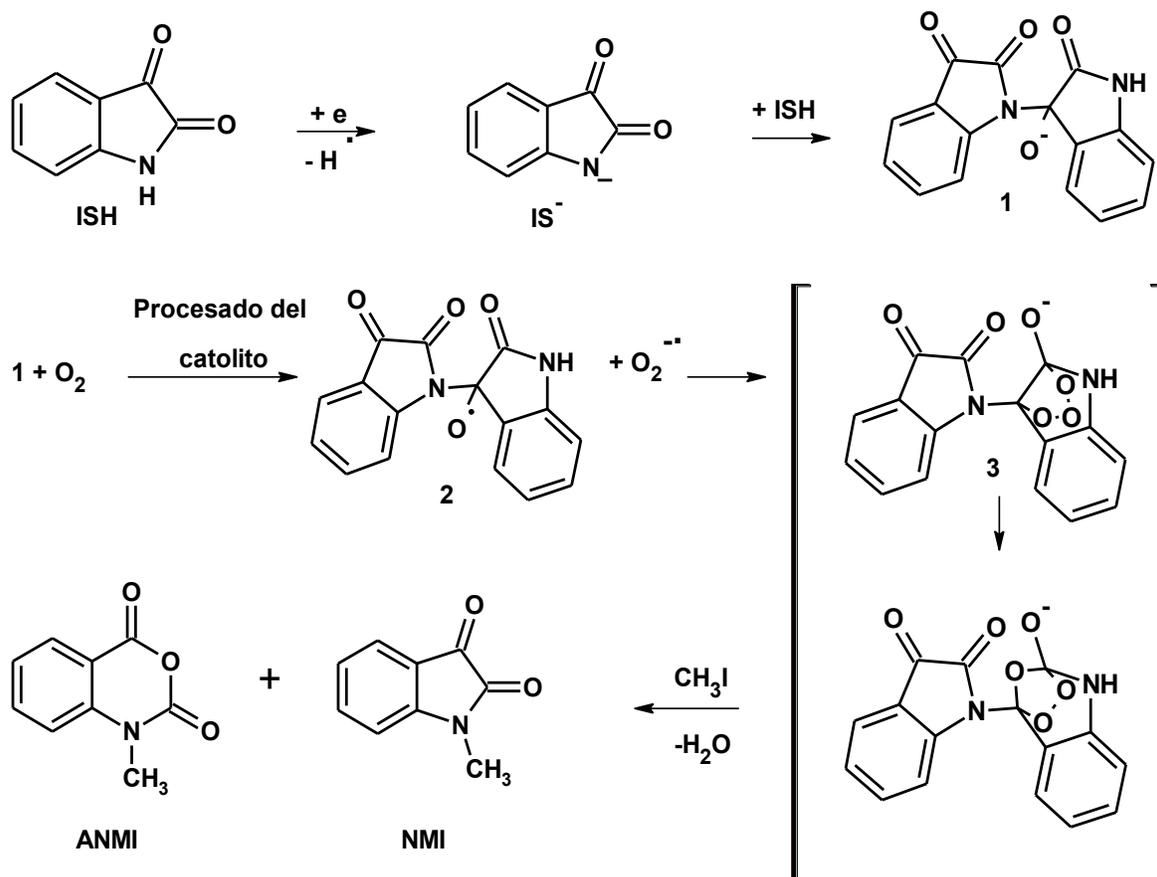
donde:



**Esquema V.7.** Posibles mecanismos de reacción para la electrosíntesis de la NMI.

Por otro lado, cuando la electrólisis preparativa se lleva a cabo en ausencia del reactivo electrofílico  $\text{CH}_3\text{I}$  y este se adiciona al medio electrolítico una vez finalizada la EPC se forma otro producto de reacción, el anhídrido N-metilisatoico (ANMI) además de NMI, ambos con rendimientos molares cercanos (ca. 40 y 60%, respectivamente, [Tabla V.1](#)). En el [Esquema V.8](#) se presenta un posible mecanismo de reacción que explica la formación del ANMI. El anión nucleofílico  $\text{IS}^-$  se adiciona al grupo carbonilo-ceto de la molécula de ISH para formar un nuevo anión dimérico (1, en [Esquema V.8](#)). Durante el procesado de la solución de reacción llevado a cabo en atmósfera abierta, el anión dimérico 1 se oxida en la presencia del oxígeno atmosférico dando origen al radical 2 y al

anión superóxido. El anión superóxido se acopla con 2 para formar un molozónido (3, **Esquema V.8**) [266], que evoluciona al ozónido. En la presencia de  $\text{CH}_3\text{I}$  y del agua del ambiente tiene lugar la hidrólisis del molozónido para producir finalmente el anhídrido N-metil isatoico. El N-anión restante se transforma en N-metil isatina por el exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$ .



**Esquema V.8.** Mecanismo de reacción para la electrosíntesis de la NMI y ANMI.

No se observan cambios significativos en los resultados del análisis cuali y cuantitativo (VC, FT-IR, CG-MS) de los productos de reacción aislados cuando las electrólisis se llevan a cabo en presencia de exceso de agua especialmente adicionada (**Tabla V.1**). Este resultado muestra que la especie oxidada ANMI obtenida en la EPC de ISH no se origina por acción de posibles trazas de agua presentes en el medio electrolítico, sino durante el procesamiento de la mezcla de reacción llevado a cabo al ambiente.

Los resultados obtenidos permiten resaltar que las condiciones experimentales influyen significativamente en el rendimiento del producto deseado (NMI). Es conveniente trabajar en presencia del  $\text{CH}_3\text{I}$  al hacer la EPC si lo que se desea obtener es NMI. Como se ha descrito en la literatura la N-metilación de ISH generalmente se realiza formando el anión de ISH ( $\text{IS}^-$ ) *in situ* o empleando la sal de sodio ISH preformada a través del uso de bases o hidruros para su formación, respectivamente. Este procedimiento involucra el empleo de condiciones anhidras para evitar la descomposición del reactivo o la recuperación del material de partida sin reaccionar. En el nuevo procedimiento mostrado en este trabajo de Tesis la reacción de metilación se presenta a través de la generación del anión radical de ISH por vía electroquímica, una metodología verde que involucra el uso del electrón como reactivo y no requiere el empleo de temperatura para la formación de la especie ( $\text{ISH}^{\cdot -}$ ) reactiva a la metilación. Los rendimientos de NMI no se modifican aun en presencia de un exceso de agua en el medio electrolítico y de este modo evita el uso de solventes anhidros.

#### V.4.2.1. Comportamiento electroquímico NMI en solución de DMF

La NMI es electroinactiva frente a la oxidación (**Figura V.14**, línea discontinua negra), pero resulta electroactiva en reducción (**Figura V.14**, línea continua negra). El VC de NMI en el medio electrolítico  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  muestra dos cuplas (pc1/pa1 y pc2/pa2, **Figura V.14**, línea continua negra) de reducción monoeléctricas y reversibles ( $I_{pa1}/I_{pc1}$  e  $I_{pa2}/I_{pc2}$  ca. 1;  $E_{pc1} - E_{pa1}$  ca. 0,059 V;  $E_{pc1}$ ,  $E_{pc2}$  no se modifican dentro del error experimental de las medidas al barrer el potencial con diferentes velocidades ( $v$ : 0,05 – 1,0 V/s);  $I_{pc1}$ ,  $I_{pc2}$ ,  $I_{pa1}$  e  $I_{pa2}$  resultan directamente y linealmente proporcionales con  $v^{1/2}$  (**Figura V.1A** y **V.2A**, ver Anexo V.A).

El comportamiento electroquímico observado para ISH y NMI tiene cierto grado de similitud, en el aspecto de la presencia de dos procesos de electroreducción de un electrón, pero difieren en el grado de reversibilidad de las dos cuplas catódicas. Para NMI el sistema se comporta como reversible, mientras que para ISH cuasirreversible. La diferencia de comportamiento en relación con el grado de reversibilidad de los procesos de electrodo parece ser consecuencia de una mayor estabilidad de las especies anión radical ( $\text{NMI}^{\cdot -}$ ) y dianión ( $\text{NMI}^{2-}$ ) generados en el proceso de reducción de NMI. Esta estabilidad se relaciona con la posibilidad de intercambio protónico ion-sustrato en la ISH,

la cual está ausente para la NMI que no posee el hidrógeno ácido (H-N<). Los procesos de oxidación que podrían experimentar la ISH y NMI, como resultado de la aplicación de un barrido inicial hacia potenciales positivos desde el potencial de reposo, no pueden ser detectados por producirse posiblemente fuera del intervalo de potenciales admitido por la ventana del disolvente empleado (DMF), como también se concluye a partir de los valores obtenidos en el cálculo de la energía del orbital molecular HOMO para ISH y NMI (ver sección V.3.4. *Cálculo de la energía de los orbitales HOMO y LUMO para NMI, a partir de medidas electroquímicas (VC)*), resultados que indican que ISH y NMI no son fácilmente oxidables.

#### **V.4.2.2. Cálculo de los niveles de energía para los orbitales HOMO y LUMO para NMI e ISH, a partir de medidas electroquímicas (VC)**

Los valores de los niveles energéticos del orbital de frontera LUMO estimados (**Tabla V.3**) para ISH y NMI, muestran que el derivado N-metilado presenta un LUMO de energía ligeramente mayor que ISH. La ligera desestabilización experimentada por el LUMO de NMI (-3,41 eV) respecto a ISH (-3,53 eV) es consecuencia del efecto electrón-dador por efecto inductivo del grupo metilo en NMI, que explica la diferencia observada entre los potenciales de reducción de media onda (**Tabla V.3**) para las cuplas redox de ambos compuestos. Este efecto estaría asociado con un incremento de la densidad electrónica sobre el átomo de nitrógeno con el consiguiente aumento en la energía del orbital. Además, los valores de la energía de los HOMOs (**Tabla V.3**) calculados a partir del valor para  $E_{opt}$  (**V.3**) estimados desde medidas UV-Vis, y empleando los valores de energías para los LUMOs determinados a partir de los VC fueron -6,43 y -5,79 eV para ISH y NMI, respectivamente. Los bajos valores HOMOs indican que no resulta fácil extraer un electrón (oxidación) desde ISH y NMI. Efectivamente, ambos compuestos muestran ser electroquímicamente inactivos (**Figuras V.2 y V.14**) en la ventana de potencial accesible para las condiciones experimentales utilizadas. Esta falta de actividad electroquímica frente a la oxidación de ISH y NMI imposibilita la determinación por VC de los niveles energéticos de los HOMOs.

#### V.4.2.3. Espectroscopía de absorción UV-Vis y cálculo del *band gap* óptico ( $\Delta E_{opt}$ )

Los espectros de absorción UV-Vis medidos para ISH y para NMI en solución de DMF se muestran en la **Figura V.18** (línea continua negra y roja, respectivamente). Los espectros son similares entre sí, presentan una banda aguda a 300 nm y una banda ancha centrada en 414 y 427 nm, respectivamente. El valor del coeficiente de extinción molar para ISH ( $\epsilon_{\lambda,414nm} = 541 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y NMI ( $\epsilon_{\lambda,427nm} = 775 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) estimado de los datos de absorción para diferentes concentraciones iniciales del sustrato orgánico respectivo (**Figura V.3A** y **V.17**, respectivamente) indica que la sustitución del átomo de H unido al N (H-N<) en ISH por metilo (CH<sub>3</sub>-N<) mejora la fotoabsorción y desplaza ligeramente la banda de absorción de menor energía hacia mayores longitudes de onda [267]. La banda de absorción de más alta energía observada a 300 nm se atribuye a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  [268]. La banda ancha de absorción a menor energía se atribuye a una transición n- $\pi^*$  y presenta marcado carácter de transferencia de carga entre anillo de benceno y el sistema dicarbonílico [268]–[271]. El espectro UV-Vis para NMI registrado en estado sólido muestra un ligero desplazamiento batocrómico (15 nm) de la banda de absorción situada a mayor longitud de onda respecto a la que se mide para NMI en solución (**Figura V.16**). Este desplazamiento y una banda más ancha suelen atribuirse al establecimiento de interacciones intermoleculares de mayor fuerza en estado sólido [272], [273].

En la **Figura V.17a** se presentan los espectros de UV-Vis correspondientes a soluciones en DMF de NMI en diferentes concentraciones. Se observa que el espectro mantiene su forma y posición de las bandas de absorción para todas las concentraciones, y que la intensidad de la absorción está linealmente relacionada (*se cumple Lambert Beer*) con la concentración (**Figura V.17b**) este comportamiento permite despreciar cualquier fenómeno de dimerización o agregación de NMI en solución de DMF.

En la **Tabla V.4** se presentan los valores para  $E_{opt}$ , estimados a partir de los espectros de absorción registrados tanto en solución de DMF como en estado sólido. Aquellos compuestos cuyos espectros de absorción están más desplazados hacia el rojo presentan menor  $E_{opt}$  (V.3). El valor calculado para  $E_{opt}$  en NMI es 2,38 eV y para ISH es 2,53 eV. Estos resultados constituyen una indicación de las propiedades de NMI y de ISH en relación con la conductividad eléctrica [274]. Por otro lado, el desplazamiento batocrómico en el espectro UV-Vis registrado con la muestra de NMI en estado sólido

conduce al valor  $E_{\text{opt}} = 2,06$  eV respecto a la medida en solución, y está asociado con un mayor ordenamiento molecular en estado sólido y por esta razón, un menor *band gap* óptico. Para ISH y NMI este espaciado energético entre los orbitales HOMO y LUMO se encuentra dentro del rango típico de 3 eV para los semiconductores inorgánicos [275]. Por encima de este valor, la separación entre las bandas de valencia (HOMO) y conducción (LUMO) impide que esta última pueda ser ocupada y el material sería considerado un aislante eléctrico. Por otro lado, como la magnitud de ese espaciado energético es menor que 3 eV permitiría que por sensibilización térmica o lumínica, los electrones se exciten para pasar de la banda de valencia a la de conducción, en la que podrían circular libremente. Por esta razón ISH y NMI son considerados en este trabajo de Tesis como materiales orgánicos semiconductores.

ISH y NMI presentan absorciones de muy baja intensidad en la zona de mayor energía del rango del visible (400-500 nm), son prácticamente transparentes a la radiación visible del espectro electromagnético, y sus espectros de absorción se ubican principalmente en el rango del ultravioleta (Figura V.8 y V.17a, respectivamente). Esta propiedad hace que ambos compuestos puedan ser considerados como potenciales componentes de dispositivos optoelectrónicos que requieran de circuitos transparentes [276]–[279].

#### V.4.2.4. Difracción de rayos-X de monocristales de ISH y NMI

Dado que el transporte de carga en semiconductores orgánicos se produce a lo largo de los orbitales  $\pi$  que forman parte de su estructura, se precisa un buen grado de solapamiento entre orbitales moleculares de moléculas vecinas para garantizar un transporte eficaz de los distintos portadores de carga [280]. De este modo, un empaquetamiento molecular en el que se establezca un buen solapamiento intermolecular, a través de fuertes interacciones intermoleculares, puede resultar bastante favorable para un transporte de carga eficiente que pueda traducirse en elevadas movilidades de efecto campo. Por ello, resulta de especial interés el estudio de las estructuras cristalinas de los distintos semiconductores, así como el orden y el grado de empaquetamiento molecular en estado sólido.

El cristal de NMI presenta un sistema cristalino monoclinico y un grupo espacial  $P2_1/c$  (Tabla V.5). Las moléculas en el cristal se empaquetan de una manera apilamiento  $\pi$  ( $\pi$ -*stacking*) levemente inclinado, el ángulo diedro entre las moléculas adyacentes es de  $1,31^\circ$  (Figura V.19c). Las distancias y ángulos de enlace difieren entre los monómeros en el dímero, excepto para N(1)—C(18) y N(2)—C(28) donde la distancia de enlace para ambos resulta 1,4082 Å (Figura V.7A y Tabla V.2A-V.3A, ver Anexo V.A). Por ejemplo, para ambos enlaces  $>C=O$  la distancia en el monómero B (1,2196 y 1,2077 Å) es más larga con respecto al monómero A (1,2112 y 1,1998 Å). Por otro lado, la distancia C—C en el enlace dicarbonílico es menor en el monómero B (1,5492) con relación al monómero A (1,5541). Este análisis muestra una diferencia de las longitudes de enlace bastante significativa entre los monómeros en el dímero de NMI, causada por redistribución electrostática en el tipo de empaquetamiento en el dímero. La distancia de los centroides del anillo del monómero B con respecto al monómero A es de 3,576 y 3,872 Å (Figura V.8A, ver Anexo V.A), con una separación interplanar de ca. 3,459 Å (Figura V.19d). Esta distancia corta de 3,576 Å entre los centroides de los anillos del dímero indica un solapamiento de las transiciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares y permite suponer que el color profundo del cristal de NMI (Figura V.19a) puede ser el resultado de una transferencia de carga intermolecular dentro del dímero [281].

La topología del cristal de la NMI en forma de triángulo equilátero (Figura V.9A, ver Anexo V.A) proporciona una oportunidad para que las moléculas se encuentren estrechamente empaquetadas en la misma capa de una manera antiparalela [282]. La densidad de 1,3877(1) g cm<sup>-3</sup> indicaría un empaquetamiento molecular apilado en el estado sólido.

En contraste, para ISH que mantiene su enlace  $>N-H$ , las moléculas del cristal forman un dímero debido a un sistema clásico de enlace por puente de hidrógeno  $N-H\cdots O$  [283]. En cambio, los cristales de NMI forman una estructura cristalina que se estabiliza por interacciones la  $C-H\cdots O$  (Figura V.10A y Tabla V.4A, ver Anexo V.A).

#### V.4.2.5. Cálculos computacionales

La principal contribución de los cálculos teóricos por TD-DFT al estudio realizado en este trabajo de Tesis doctoral radica en la determinación del tipo de transiciones electrónicas (Tabla V.6) y de las isosuperficies asignadas a cada orbital molecular (Figura

**V.20).** El cálculo de TD-DFT para el dímero de NMI presenta 3 máximos de absorción a 448, 320, 314 nm con transiciones electrónicas de mayor contribución HOMO a LUMO, HOMO-4 a LUMO y HOMO-4 a LUMO+1, respectivamente (**Tabla V.6**). En la tabla se muestran las transiciones electrónicas consideradas para asignar las bandas de absorción experimentales para el dímero de NMI por reflectancia difusa. La banda absorción calculada a 314 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ : 300 nm, **Figura V.16**, línea discontinua negra), se atribuye a una transición de excitación de un electrón desde HOMO-4 a LUMO+1, y en menor contribución de HOMO-5 a LUMO. Adicionalmente, la banda calculada por TD-DFT/6-31g (d,p) para el dímero de NMI a 320 nm, y que no se observa en el espectro experimental, se atribuye a una transición de HOMO-4 a LUMO (95%) y HOMO-5 a LUMO+1 (3%) (**Tabla V.6**). La banda de absorción a 448 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ : 444 nm, **Figura V.16**, línea discontinua negra) se atribuye a una excitación de un electrón dominante desde el HOMO al LUMO, con presencia de contribución menor de HOMO a LUMO+1 (19%).

En la **Figura V.20** se muestran los orbitales moleculares HOMOs y LUMOs que participan principalmente en las transiciones electrónicas en el dímero de NMI. El orbital molecular HOMO-4 presenta un carácter de enlace  $\pi$  en los anillos aromáticos, además de las contribuciones no enlazantes de los átomos de oxígeno carbonílicos. Mientras, el HOMO exhibe un carácter  $\pi$ -enlazante de los átomos del anillo del fenilo, además de contribuciones de orbitales no enlazantes del N y del O amídico, que se encuentran localizados sobre solo uno de los monómeros en el dímero de NMI. Por otro lado, el LUMO y LUMO+1 presentan características similares, muestran un carácter de  $\pi$ -antienlazante en los átomos de carbono del heterociclo, además de contribuciones no enlazantes de los oxígenos.

A partir del espectro de UV-Vis experimental por reflectancia difusa y del cálculo de TD-DFT realizado para NMI la banda de absorción a 300 nm corresponde a transiciones desde el anillo aromático a la porción estructural heterocíclica, y la banda de menor energía a 444 nm está dominada principalmente por las transiciones entre ambos anillos fusionados desde el monómero al anillo heterocíclico del dímero.

#### V.4. CONCLUSIONES

- ISH en la solución electrolítica  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  en ausencia de ácido o base agregados es electroreducida. Los procesos de reducción dependen de la concentración de ISH y de la velocidad de barrido del potencial en las medidas VC. Barriendo únicamente hasta el primer proceso (pc1) de electrodo, el VC presenta una cupla redox cuasirreversible, la reducción de un electrón de ISH para producir un anión radical  $\text{ISH}^{\cdot -}$ . Si el barrido de potencial se extiende hacia valores más catódicos los  $V_s C_s$  muestran una respuesta que se modifica al hacerlo  $v$ . Para los barridos de potencial más lentos en los  $V_s C_s$  se observan tres procesos de reducción (pc1, pc2 y pc4). El pc2 no se observa para la mayor velocidad de barrido del potencial. El pc2 corresponde a la reducción del producto de una reacción química (Q) entre el anión radical generado inicialmente y la especie neutra ISH, lenta en la escala de tiempo de la VC. La reacción química produce las especies  $\text{ISH}_2^{\cdot}$  y  $\text{IS}^-$ .
- La electroreducción del radical  $\text{ISH}_2^{\cdot}$  (pc2) forma el anión  $\text{ISH}_2^-$  en un proceso de un electrón. El proceso más catódico (pc4) se atribuye la reducción de un electrón del anión radical  $\text{ISH}^{\cdot -}$  al dianión  $\text{ISH}^{2-}$ . Los procesos están controlados por difusión. Por otro lado, la respuesta VC de ISH en la solución electrolítica de  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  se modifica al cambiar la concentración inicial de ISH. Para la menor concentración investigada solo se observan dos procesos de electrodo (pc1 y pc2). A medida que la concentración aumenta, se detecta un nuevo pico catódico a un potencial intermedio entre los dos picos anteriores (pc3) mientras el pico más catódico (pc4) va desapareciendo, hasta no observarse más para la mayor concentración investigada. El potencial de reducción del tercer pico catódico (pc3) es similar al obtenido por VC para una solución de ISH en el mismo medio electrolítico al cual se le adicionó KOH en una  $R_{\text{base}} \text{ ca. } 1$ . Este resultado permite asignar el pc3 a la reducción del anión  $\text{IS}^-$ .
- El agregado de ácido o base anhidros al medio electrolítico con ISH origina un marcado cambio en la respuesta electroquímica.
- La electrosíntesis de NMI se realiza a partir de ISH en soluciones electrolíticas de  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$ , en ausencia o en presencia de  $\text{CH}_3\text{I}$  y/o  $\text{H}_2\text{O}$ , empleando la técnica EPC. Los resultados obtenidos muestran que existe un claro efecto de las condiciones experimentales sobre electrosíntesis de NMI. Cuando la EPC se realiza en presencia de  $\text{CH}_3\text{I}$  únicamente se obtiene la NMI como producto de reacción con un rendimiento

molar cuantitativo. Sin embargo, si la EPC se desarrolla en ausencia de  $\text{CH}_3\text{I}$ , y al finalizar la misma se agrega un exceso del reactivo metilante, resulta la formación de dos productos NMI y ANMI en rendimientos *ca.* 50% (CG-MS). Por otro lado, no resultan cambios en la relación de productos aislados de las EPC en presencia de un exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio electrolítico. Resultado que indica que la especie oxidada ANMI obtenida no se origina por influencia del agua en el medio electrolítico. Se proponen posibles esquemas de reacción para explicar los resultados obtenidos en las condiciones investigadas.

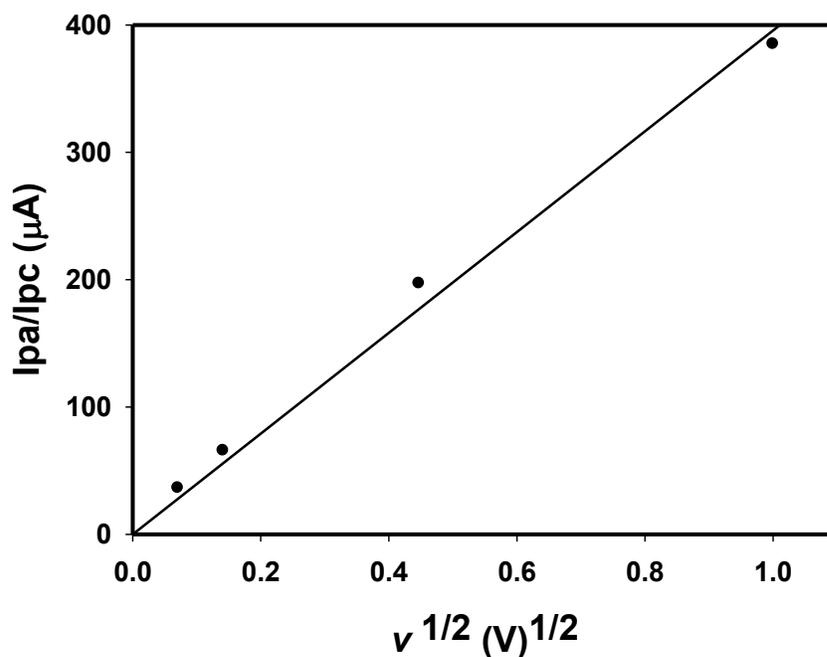
- El compuesto NMI se electrosintetiza con rendimiento molar y eficiencia de corriente prácticamente cuantitativos por un nuevo método, que presenta ciertas ventajas al compararlo con los publicados en la literatura: no se usan reactivos como bases o hidruros para generar la especie  $\text{IS}^-$  reactiva a la metilación, que además involucra el empleo de solventes orgánicos anhidros. La especie reactiva ( $\text{ISH}^{\ominus}$ ) en este nuevo procedimiento propuesto se genera por vía electroquímica, una metodología limpia que involucra el uso del electrón como reactivo y no requiere el empleo de temperatura. Los rendimientos de NMI no se modifican aun en presencia de un exceso de agua en el medio electrolítico y de este modo evita el uso de solventes anhidros.
- Se investigan ciertas propiedades de NMI de interés para posibles aplicaciones como componente de dispositivos electrónicos orgánicos. Se estiman a partir de datos experimentales (voltamperometría cíclica y espectroscopía UV-Vis) los niveles de energía del orbital molecular LUMO y el *band gap* óptico, respectivamente. La NMI se encuentra dentro del rango para los semiconductores inorgánicos ( $\leq 3$  eV) por su *band gap* óptico 2,38 eV (solución) y 2,06 (polvo). La NMI presenta características propias de un semiconductor tipo n por la energía del orbital molecular LUMO (-3,41 eV), lo que indica su capacidad para el transporte de electrones.
- El monocristal de NMI cristalizó como un compuesto en forma de dímero que en la red cristalina se empaqueta de una manera apilamiento  $\pi$  ( $\pi$ -*stacking*) y podría transportar carga a través de fuertes interacciones intermoleculares de los orbitales  $\pi$  que forman parte de su estructura cristalina. La topología del cristal de la NMI en forma de triángulo equilátero proporciona una oportunidad para que las moléculas se encuentren estrechamente empaquetadas en la misma capa de una manera antiparalela, lo que indicaría un solapamiento entre orbitales moleculares de moléculas vecinas. En

contraste, para ISH que mantiene su enlace >N-H, las moléculas del cristal forman un dímero debido a un sistema clásico de enlace por puente de hidrógeno N—H••••O.

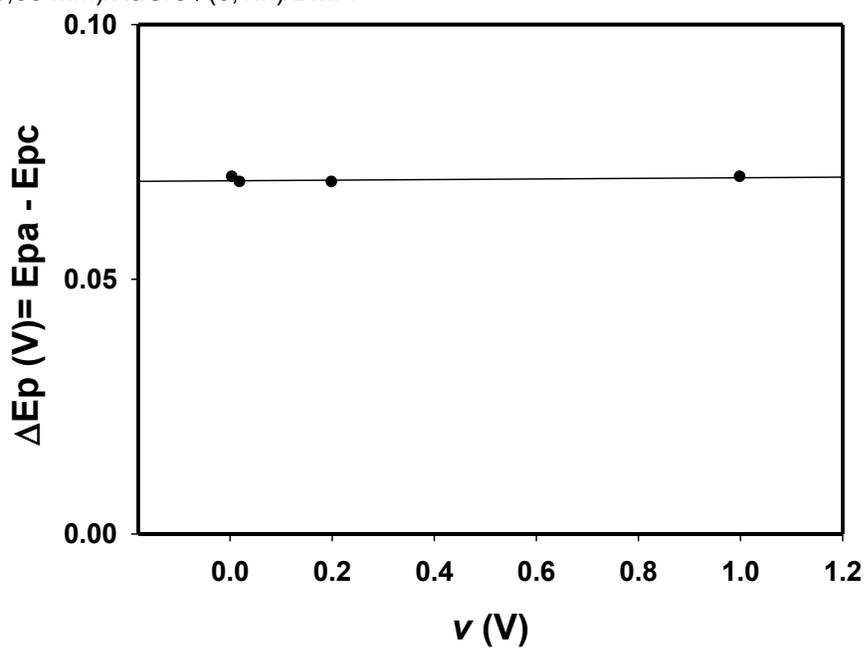
- Los cálculos de TD-DFT para el dímero de NMI (314, 320 y 448 nm) presentan una buena correlación con los datos experimentales para el espectro UV-Vis de NMI por reflectancia difusa (300 y 448 nm). Las isosuperficies calculadas para los orbitales moleculares muestran que la densidad electrónica del dímero de la NMI se distribuye a lo largo de todo el esqueleto  $\pi$ -conjugado.

## ANEXO V.A

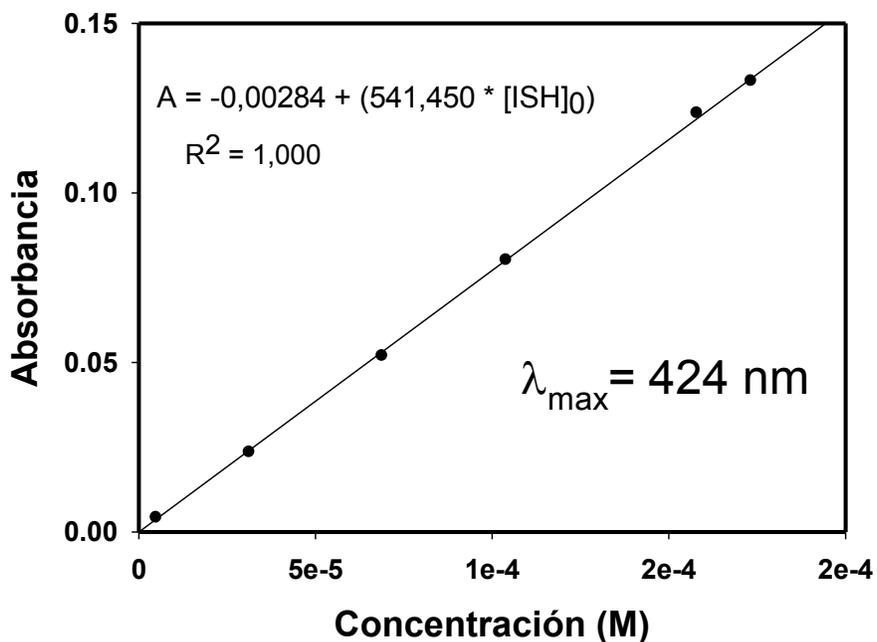
### Capítulo V. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ISATINA EN SOLVENTES NO ACUOSOS



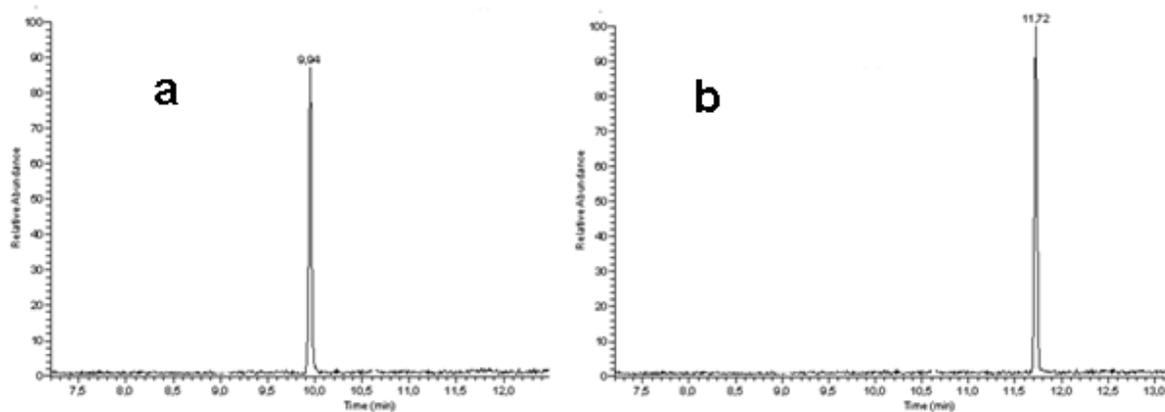
**Figura V.1A.** Representación del valor de la relación de las intensidades de pico catódica y anódica frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial correspondiente a la solución NMI (10,03 mM)/NaClO<sub>4</sub> (0,1M)/DMF.



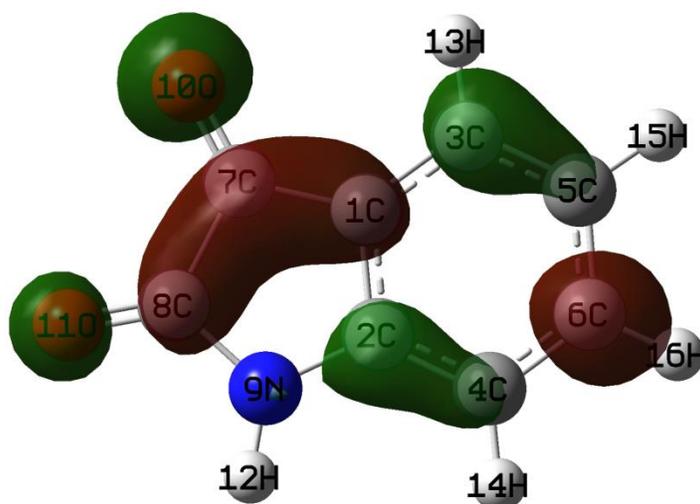
**Figura V.2A.** Variación de la separación entre los potenciales de pico con la velocidad de barrido de una solución NMI (10,03 mM)/NaClO<sub>4</sub> (0,1M)/DMF.



**Figura V.3A.** Grafico de absorbancia vs concentración al  $\lambda_{\max} = 414 \text{ nm}$  para ISH en DMF.



**Figura V.4A.** Cromatograma de los estándares: a) NMI y b) NMAI.



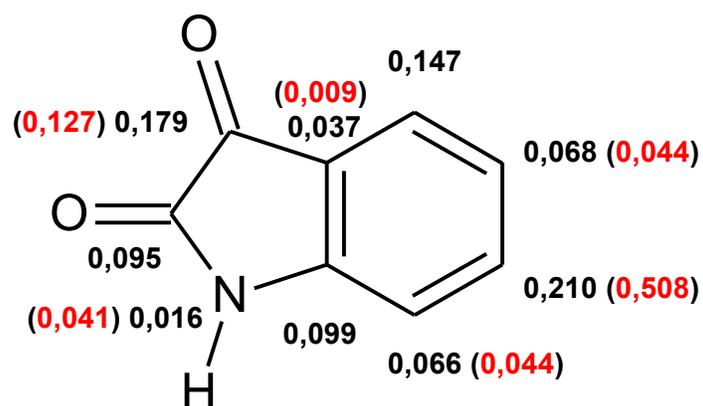
**Figura V.5A.** Cálculo de la densidad de espín del anión radical de ISH con número de esquema

**Tabla V.1A.** Densidad de espín del radical ISH obtenido de las constantes de acoplamiento hiperfino (a) del espectro de ERP y cálculos teóricos.

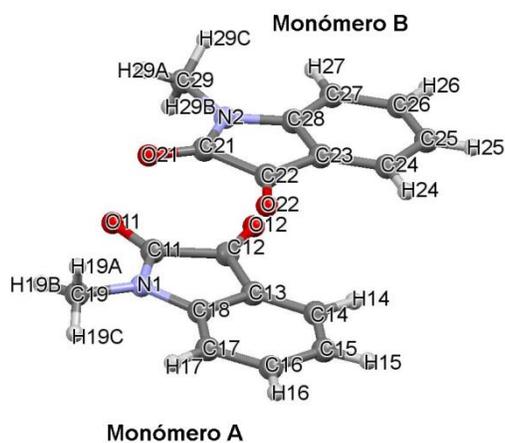
constantes de acoplamiento hiperfino (a)		Valores experimentales <sup>a</sup>			Valores teóricos <sup>b</sup>		
N	H	N	C	H	N	C	H
0,104		0,041			9 N 0,016		
	0,377		0,508	0,0074		1 C 0,037	12 H 0,0009
	0,318		0,127	0,0062		2 C 0,099	13 H 0,0071
	0,0246		0,009	0,0004		3 C 0,144	14 H 0,0020
	0,111		0,044	0,0021		4 C 0,066	15 H 0,0021
						5 C 0,068	16 H 0,0109
						6 C 0,210	
						7 C 0,179	
						8 C 0,095	

a) Densidad de espín calculada de las constantes de acoplamiento hiperfino acorde a la ecuación de McConnell  $a = Q\rho$  ( $Q(N) = 2,5 \text{ mT}$ ;  $Q(C) = 2,5 \text{ mT}$  y  $Q(H) = 50,8 \text{ mT}$ )

b) Densidad de espín teórica calculada por DFT (ub3lyp/6-31g(d,p)), los correspondientes números de los átomos son mostrados en la **Figura V.5A**.



**Figura V.6A.** Comparación de la densidad de espín: experimental por la ecuación de McConnell (números en rojo) y teórica por DFT (números en negro) del anión radical de ISH



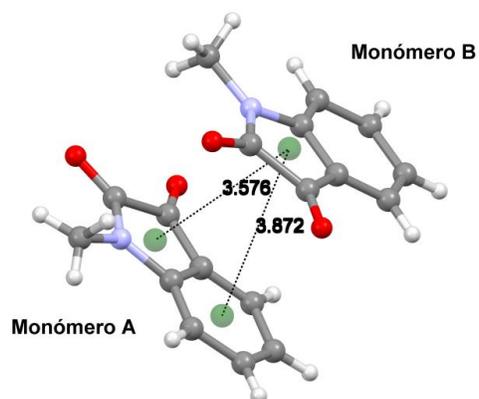
**Figura V.7A.** Dímero del cristal de NMI con numeración de los átomos en los monómeros A y B.

**Tabla V.2A.** Comparación entre las distancias de enlace entre el monómero A y B.

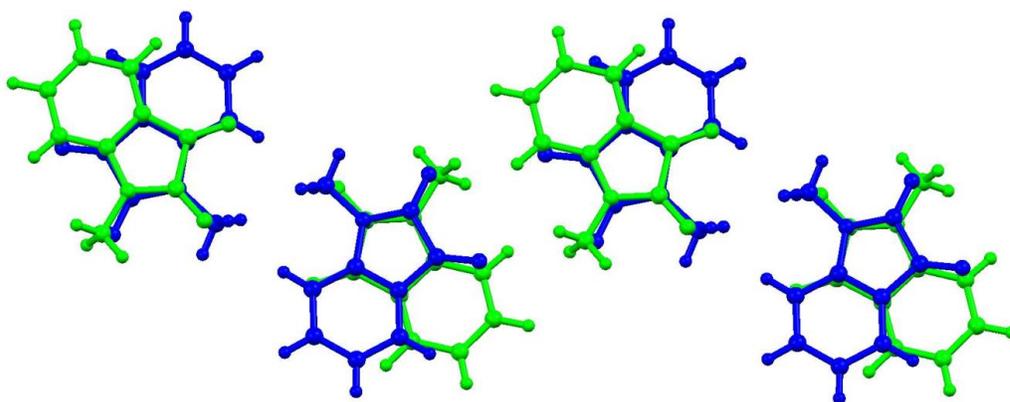
<b>Monómero A</b>	<b>Monómero B</b>	<b>d (Å)</b>		<b>Diferencia</b>
		<b>Monómero A</b>	<b>Monómero B</b>	
O(11) -C(11)	O(21) -C(21)	1,2196(1)	1,2112(1)	0,0084
O(12) -C(12)	O(22) -C(22)	1,2077(1)	1,1998(1)	0,0079
N(1) -C(11)	N(2) -C(21)	1,3480(1)	1,3574(1)	-0,0094
N(1) -C(18)	N(2) -C(28)	1,4082(1)	1,4082(1)	0
N(1) -C(19)	N(2) -C(29)	1,4546(1)	1,4530(1)	0,0016
C(11) -C(12)	C(21) -C(22)	1,5492(1)	1,5541(1)	-0,0049
C(12) -C(13)	C(22) -C(23)	1,4532(1)	1,4582(1)	-0,0050
C(13) -C(14)	C(23) -C(24)	1,3813(1)	1,3827(1)	-0,0014
C(13) -C(18)	C(23) -C(28)	1,4004(1)	1,3907(1)	0,0097
C(14) -C(15)	C(24) -C(25)	1,3886(1)	1,3884(1)	0,0002
C(15) -C(16)	C(25) -C(26)	1,3754(1)	1,3733(1)	0,0021
C(16) -C(17)	C(26) -C(27)	1,3870(1)	1,3954(1)	-0,0084
C(17) -C(18)	C(27) -C(28)	1,3754(1)	1,3777(1)	-0,0023

**Tabla V.3A.** Comparación entre los ángulos de enlace entre el monómero A y B.

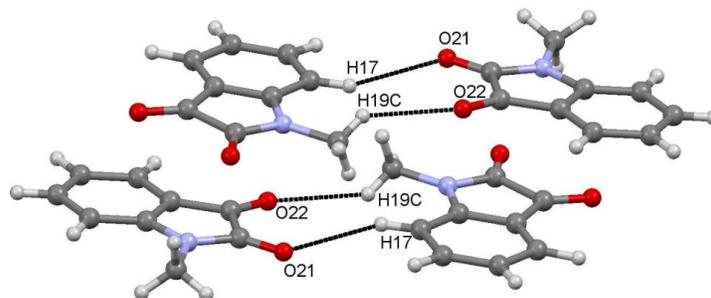
Monómero A	Monómero B	Angulo (°)		Diferencia
		Monómero A	Monómero B	
C(11) -N(1) -C(18)	C(21) -N(2) -C(28)	111,08(1)	111,06(1)	0,02
C(11) -N(1) -C(19)	C(21) -N(2) -C(29)	123,60(1)	124,31(1)	-0,71
C(18) -N(1) -C(19)	C(28) -N(2) -C(29)	125,31(1)	124,49(1)	0,82
O(11) -C(11) -N(1)	O(21) -C(21) -N(2)	127,33(1)	127,08(1)	0,25
O(11) -C(11) -C(12)	O(21) -C(21) -C(22)	126,47(1)	127,12(1)	-0,65
N(1) -C(11) -C(12)	N(2) -C(21) -C(22)	106,20(1)	105,80(1)	0,40
O(12) -C(12) -C(11)	O(22) -C(22) -C(21)	123,00(1)	123,85(1)	-0,85
O(12) -C(12) -C(13)	O(22) -C(22) -C(23)	131,78(1)	131,10(1)	0,68
C(11) -C(12) -C(13)	C(21) -C(22) -C(23)	105,19(1)	105,06(1)	0,13
C(12) -C(13) -C(14)	C(22) -C(23) -C(24)	131,99(1)	131,65(1)	0,34
C(12) -C(13) -C(18)	C(22) -C(23) -C(28)	106,95(1)	107,22(1)	-0,27
C(14) -C(13) -C(18)	C(24) -C(23) -C(28)	121,06(1)	121,12(1)	-0,06
C(13) -C(14) -C(15)	C(23) -C(24) -C(25)	117,24(1)	117,97(1)	-0,73
C(14) -C(15) -C(16)	C(24) -C(25) -C(26)	120,90(1)	120,35(1)	0,55
C(15) -C(16) -C(17)	C(25) -C(26) -C(27)	122,72(1)	122,40(1)	0,32
C(16) -C(17) -C(18)	C(26) -C(27) -C(28)	116,25(1)	116,79(1)	-0,54
N(1) -C(18) -C(13)	N(2) -C(28) -C(23)	110,57(1)	110,86(1)	-0,29
N(1) -C(18) -C(17)	N(2) -C(28) -C(27)	127,61(1)	127,77(1)	-0,16
C(13) -C(18) -C(17)	C(23) -C(28) -C(27)	121,81(1)	121,37(1)	0,44



**Figura V.8A.** Distancia de los centroides del anillo del monómero B con respecto al monómero A



**Figura V.9A.** Topología del cristal de la NMI en forma de triángulo equilátero



**Figura V.10A.** Interacciones tipo enlace de hidrógeno

**Tabla V.4A.** Geometría del enlace hidrógeno para NMI [d(Å)]

D-H••A	d(D-H)	d(D••A)	d(H••A)
C(17) – H(17) •• O(21)	0.95	2.58	3.4200(1)
C(19) – H(19C) •• O(22)	0.89	2.46	3.1838(1)

# CAPÍTULO VI

## EXPERIMENTAL

### VI.1. REACTIVOS, MATERIALES AUXILIARES, SOLVENTES, PROCEDIMIENTOS EQUIPOS Y TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS

#### VI.1.1. Preparación del material de vidrio

Debido a que la respuesta electroquímica en los estudios realizados en este trabajo de Tesis doctoral es afectada por la presencia de iones en solución y materia orgánica presentes tanto en el agua, como en el material de vidrio utilizado en el desarrollo experimental, el material de vidrio se preparó de manera que la materia orgánica remanente del uso cotidiano, sea completamente eliminada.

El material de vidrio empleado se limpió sumergiéndolo durante varias horas en solución de  $\text{KMnO}_4$  alcalino ( $\text{NaOH}$ ), se enjuagó con  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q, luego se introdujo en una solución aproximadamente al 10% de  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$  (para retirar de la superficie el  $\text{MnO}_2$  formado), posteriormente se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q, y finalmente se secó en estufa, a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### VI.1.2. Reactivos, solventes y materiales auxiliares

Los colorantes (reactivos) se purificaron por recristalización antes de ser usados siguiendo procedimientos estándares [1] y su control de pureza se realizó por CCF.

##### VI.1.2.1. Reactivos

Azul de metileno: Rhone Poulenc, p.a.

Antraquinona: Sigma-Aldrich, p.a.

Alizarina: Merck, p.a.

Purpurina: Sigma-Aldrich, p.a.

Quinalizarina: Sigma-Aldrich, p.a.

Ácido carmínico: Sigma-Aldrich, p.a.

Alizarina roja S: Merck, p.a.

Isatina: Merck, p.a.

### **VI.1.2.2. Solventes para usos generales**

Acetato de etilo: Baker, p.a.

Acetona: Dorwill, p.a.

Cloroformo: Baker, p.a.

Diclorometano: Dorwill, p.a.

n-Hexano: Dorwill, p.a.

Tolueno: Baker, p.a.

Agua: agua destilada y purificada por el sistema Milli-Q<sup>R</sup>

### **VI.1.2.3. Solventes empleados en los ensayos electroquímicos**

Algunos solventes se purificaron por métodos estándar [1] antes de ser usados y su control de pureza se realizó por VC. Todos los solventes empleados en los experimentos electroquímicos se secaron con tamiz molecular 4Å recientemente activado y se almacenaron dentro de la caja con guantes, en atmósfera de N<sub>2</sub> seco libre de oxígeno.

Tetrametilurea: Merck, p.a.

Acetonitrilo: J. T. Baker, grado espectroscópico.

N,N-Dimetilformamida nominalmente seco: Dorwill, p.a.

Etanol absoluto: Dorwill, p.a.

Dimetil Sulfoxido: Anedra, p.a.

Formamida: Sigma-Aldrich, p.a.

Etilendiamina: Dow, p.a.

Nitrometano: Sigma-Aldrich, p.a.

Dimetilacetamida: Sigma-Aldrich, p.a.

Piridina: Sigma-Aldrich, p.a.

Carbonato de propileno: Sigma-Aldrich, p.a.

Hexametilfosforamida: Sigma-Aldrich, p.a.

Metanol: Anedra, p.a.

N-propanol: Anedra, p.a.

N-metilformamida: Sigma-Aldrich, p.a.

### VI.1.3. Materiales auxiliares

Acido trifluoracético: Riedel de Haën, p.a.

Hidróxido de potasio: Merck, p.a., secado a 180 °C y presión reducida, durante 24h.

Perclorato de sodio: Riedel deHaën, p.a., secado a 180 °C y presión reducida, durante 24h.

Perclorato de litio: Sintetizado [285] y recristalizado desde agua, secado a 180 °C a presión reducida por 24h.

Perclorato de tetraetilamonio: Sigma-Aldrich, grado electroquímico.

Perclorato de tetrabutilamonio: Sigma-Aldrich, grado electroquímico.

Sulfato de sodio (anhidro): Merck, p.a., para uso como desecante, secado a 32 °C y presión reducida, durante 24 h.

Silicagel: 60 Merck, 0,063-0,200 mm para cromatografía en columna.

Silicagel: 60 Applichem 0,063-0,200 mm para cromatografía en columna.

Tamiz molecular 4Å: Anedra. Considerando la naturaleza alcalina de los tamices moleculares (pH en lechada acuosa = 9,0 a 10,5) [286] se lavó exhaustivamente con agua Milli-Q hasta la eliminación de las partículas visibles en suspensión, luego se secó en estufa y se activó por calentamiento a 200 °C durante 3 horas. Se le permitió alcanzar la temperatura ambiente dentro de una caja seca en atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno. Se lo utilizó inmediatamente.

### VI.2. Experimentos electroquímicos

Los experimentos electroanalíticos realizados en el estudio del comportamiento electroquímico de los sustratos orgánicos bajo investigación, así como el seguimiento del avance de las reacciones electródicas se realizaron empleando la técnica voltamperometría cíclica (VC). Para los experimentos a escala preparativa de laboratorio se realizaron electrólisis preparativas a potencial aplicado constante y controlado (EPC).

La velocidad de barrido de potencial empleada en los experimentos VC estuvo en el intervalo comprendido entre 0,020 y 0,500 V/s.

La instrumentación electrónica empleada en ambas técnicas fue la indicada a continuación.

Un potenciostato marca LYP (modelo M2), con un generador de funciones de barrido (marca LYP) adaptado a un adquisidor de datos digitales (marca WinPCrhom), y conectado a una PC. Las características del potenciostato empleado en las experiencias realizadas (VC y EPC) son: tensión de referencia interna =  $\pm 3V$ ; tensión de referencia externa =  $\pm 4V$ ; tensión de salida =  $\pm 30V$ ; corriente de salida = 0,3 A; resolución = 3 mV; linealidad = 0,5%; compensación de caída óhmica variable: entre 10 y 100 k $\Omega$ ; tiempo de respuesta = 20  $\mu s$  y estabilidad =  $\pm 1$  mV.

El generador de funciones de barrido, con dos tramos de pendientes variables entre  $10^{-3}$  y 100  $Vs^{-1}$  y tiempos de espera (útil para mantener un potencial fijo en algún punto del barrido) seleccionables para los distintos tramos entre  $10^{-3}$  y 100 s. Posee disparo interno por pulsador y externo, y nivel variable entre  $\pm 5$  V.

Para observar la variación de la intensidad de corriente en función del tiempo de electrólisis en las experiencias EPC se empleó un potenciostato marca LYP (modelo M2), con un generador de funciones de barrido (marca LYP) adaptado a un adquisidor de datos digitales (marca WinPChrom), y conectado a una PC.

La preparación de las soluciones y los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo dentro de la caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno seco.

**Experimentos VC.** Todas las soluciones se prepararon en matraces aforados, determinándose las masas de soluto, solvente y electrolito soporte por pesada dentro de la caja con guantes (caja seca) en atmósfera de nitrógeno seco, libre de oxígeno. El volumen de solución colocada en la celda electroquímica se determinó, cuando fue necesario, por pesada y considerando la densidad de la solución igual a la del solvente puro.

**Experimentos EPC.** En todos los casos, salvo que se indique otra cosa, se empleó perclorato de sodio como electrolito soporte (ES). Todas las soluciones se prepararon en matraces aforados, determinándose las masas de soluto, solvente y ES por pesada en una balanza analítica. El volumen de solución colocado en la celda electroquímica fue de 85 mL en el cátodo y de 15 mL en el ánodo.

**Desgasificación de las soluciones para VC y para EPC.** Se eliminó el aire disuelto en las soluciones electrolíticas por burbujeo (20 min) de nitrógeno AGA de calidad AP (contenido en oxígeno y agua < 5 ppm).

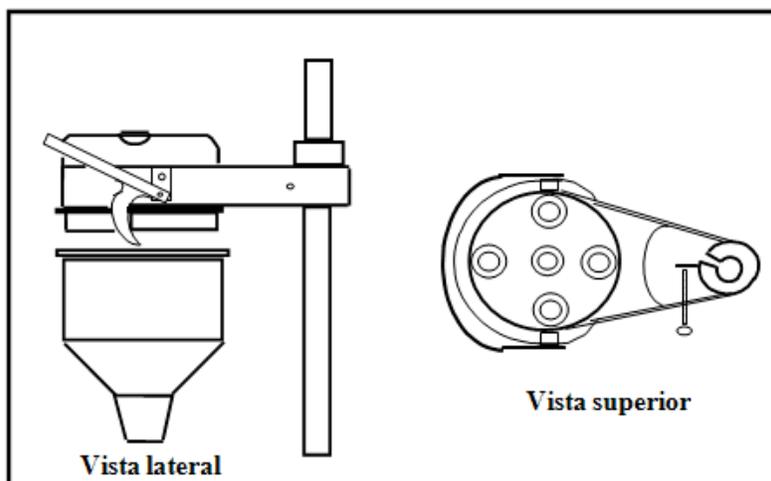
**Preparación de las soluciones básicas.** Se realizó añadiendo a la solución del analito en la celda electroquímica una cantidad exactamente conocida de un volumen predeterminado de una solución concentrada de KOH seco en etanol absoluto. Las concentraciones típicas de las soluciones en etanol empleadas fueron de 0,1 a 1 M dependiendo de la concentración final deseada. Los volúmenes de las soluciones de etanol oscilaron entre 5 y 50  $\mu\text{L}$  para un volumen total de 2-3 mL.

**Preparación de las soluciones de TFA.** Se llevó a cabo añadiendo el ácido puro para obtener las soluciones más concentradas o a partir de soluciones adecuadamente diluidas en el solvente en estudio.

### **VI.3. Técnicas empleadas en los estudios electroquímicos**

#### **VI.3.1. Voltamperometría Cíclica (VC)**

**Celda Electrolítica.** En las experiencias VC se utilizó una celda de vidrio Pirex de base cónica, de un compartimento como la esquematizada en la [Figura VI.1](#), con un volumen útil de 5 mL. Su tapa poseía cinco orificios en los cuales se insertaron, mediante juntas esmeriladas, los electrodos de trabajo (ET), de referencia (ER) y el contraelectrodo (CE). La entrada de gases tenía una llave selectora que permitió el burbujeo de  $\text{N}_2$  en la solución o su circulación por encima de la misma. La salida de gases tenía un burbujeador con un cierre hidráulico de solvente.



**Figura VI.1.** Esquema de celda electroquímica empleada en VC.

**Electrodo de trabajo (ET).** Se usó como ET un disco de carbono-vítreo (Cv) con área geométrica  $0,074 \text{ cm}^2$  encapsulado en teflón. La preparación del ET se realizó manualmente por pulido, antes de cada serie de mediciones, sobre paños para pulido humedecidos con una suspensión acuosa de alúmina (para pulido metalográfico de  $0,3 \mu\text{m}$ ), se lavó con agua Milli-Q y se sumergió en ultrasonido (TB-04 Testlab) durante unos minutos (2 veces x 1 min cambiando el agua del baño de lavado) para asegurar la eliminación completa de partículas que pudieran contaminar la superficie del electrodo. Luego se secó con papel adsorbente y se guardó dentro de un tubo de vidrio terminado con una junta esmerilada, para evitar su contaminación durante su manipulación.

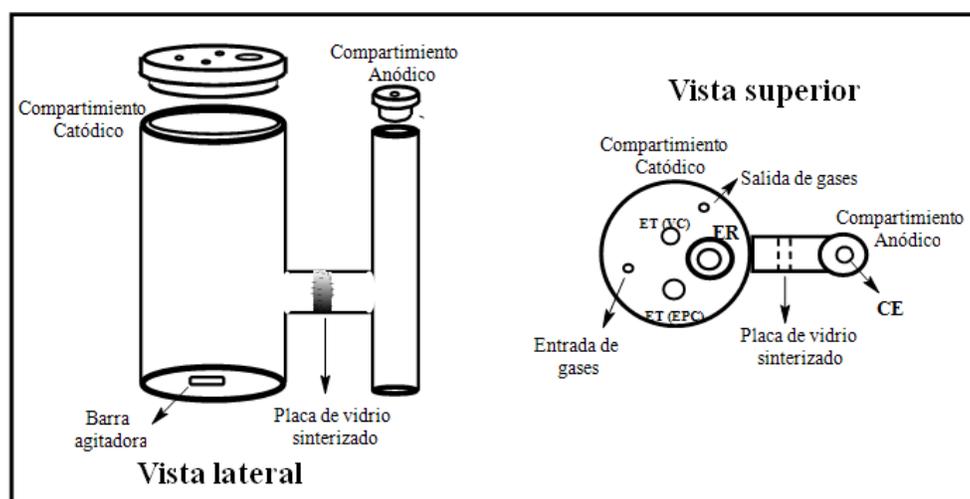
**Electrodo de Referencia (ER).** Como ER se utilizó, un alambre de Plata ( $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ ) sumergido en una solución de  $\text{AgNO}_3$  (0,1 M en MeCN) contenida en un tubo de vidrio cerrado en su extremo inferior con un tapón de vidrio poroso que permitió la conexión eléctrica con la solución evaluada, a la vez que minimiza el pasaje de solución a través de él. El electrodo se insertó en una vaina denominada capilar de Luggin. Este capilar tiene como finalidad disminuir al mínimo la caída óhmica entre el ET y el ER, porque puede colocarse muy cerca al ET, sin generar un corto circuito en la celda.

**Contraelectrodo (CE).** Se utilizó una chapa de platino de  $2 \text{ cm}^2$  de área geométrica. La preparación del CE se realizó por calentamiento hasta incandescencia, se

enjuagó con H<sub>2</sub>O Milli-Q, se secó en estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente en desecador.

### VI.3.2. Electrólisis a potencial controlado (EPC)

**Celda Electrolytica.** Para las EPC se utilizó una celda de dos compartimentos (Figura VI.2). Los compartimentos se encuentran separados por una placa de vidrio sinterizado que permitió la circulación de la corriente, pero evitó la mezcla de la solución contenida en los compartimentos. El volumen útil del compartimento de trabajo fue aproximadamente de 85 mL. Se empleó un agitador magnético para mantener la velocidad de transferencia de masa.



**Figura VI.2.** Representación gráfica de una celda electroquímica dividida en compartimentos, empleada para ensayos de Electrólisis a Potencial Controlado (EPC). Dibujo tomado de ref. [287] con autorización del autor.

**Electrodo de Trabajo.** Los ET usados en las EPC fueron:

- Una malla cilíndrica hueca de carbono vítreo reticulado (RVC) BAS MF-2077 de 45 mm de altura, 30 mm de diámetro externo y 0,5 mm de espesor. El ET se lavó sucesivamente con etanol y agua; se secó en estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- Una malla cilíndrica hueca de de Pt de 50 mm de altura, 40 mm de diámetro externo y 0,12 mm de espesor. La preparación del ET se realizó por calentamiento hasta

incandescencia, se enjuagó con H<sub>2</sub>O Milli-Q, se secó en estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente en desecador.

**Electrodos de referencia y auxiliar.** Como ER y CE se utilizaron los mismos descriptos para VC.

#### **Cálculo de la eficiencia de corriente (EC).**

$$EC = Q_{\text{experimental}} / Q_{\text{teórica}}$$

$$Q = znF$$

donde:

- **Q<sub>experimental</sub>** es la carga experimental que circuló. Se calculó por integración de la curva corriente-tiempo, cuando la corriente final (*I<sub>final</sub>*) llegó al 1% de la corriente inicial (*I<sub>inicial</sub>*) y se dio por finalizada la EPC.
- **Q<sub>teórica</sub>** es la carga teórica, obtenida a través de **Q = znF**
- **z** número de electrones totales involucrados en el proceso electroquímico
- **n** moles iniciales
- **F** constante de Faraday (96485, 33 C/mol)

#### **Reducción catódica de ALZ, PP y QZ**

Los derivados de metilados de los colorantes ALZ, PP y QZ se obtuvieron mediante EPC a potenciales predeterminados y posterior adición en exceso de CH<sub>3</sub>I a la solución final. Los experimentos se describen a continuación para ALZ-CH<sub>3</sub> y en la **Tabla 1** (ver sección IV.3.1.1. *Reducción catódica de ALZ, PP y QZ y electrosíntesis de ALZ-CH<sub>3</sub>, PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub> en solución de DMF*), se tabulan las condiciones experimentales para PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub>.

*1-hidroxi-2-metoxiantraceno-9,10-diona* (ALZ-CH<sub>3</sub>). Se introdujeron 113 mg (0,47 mmol) de ALZ solubilizada en 85 mL de DMF seca con TBAP 0,05 M en una celda de tres compartimentos que contenía una malla C vítreo como electrodo de trabajo. Se aplicó un

potencial de -1,35 V hasta que la corriente alcanzó un valor inferior al 1% de la corriente inicial. El progreso de la electrólisis se controló mediante VC medidas a diferentes tiempos preestablecidos. En estas condiciones, prácticamente no se observa ninguna señal CV de electroreducción correspondiente al colorante. Después de la terminación de la electrólisis se añadieron 500  $\mu$ L de  $\text{CH}_3\text{I}$  y la solución se agitó durante dos días. Todo el procedimiento se llevó a cabo dentro de la caja con guantes, en atmósfera de nitrógeno seco. La solución final de electrólisis de color violeta cambió lentamente a amarillo después del agregado del reactivo electrofílico. El avance de la reacción con  $\text{CH}_3\text{I}$  se siguió por CCF, observándose las manchas correspondientes a ALZ y a un producto de reacción (ALZ-Me). La reacción de dio por finalizada cuando se observó que la cantidad de ALZ-Me no aumentó más. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida a 40 °C. El sólido resultante se extrajo con  $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  (50:50), se separaron las fases y la fase orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se eliminó el disolvente a presión reducida, a temperatura ambiente. El nuevo sólido (119,3 mg) se analizó mediante CCF (placas de gel de sílice 60 F254) dando como resultado la presencia de ALZ y ALZ- $\text{CH}_3$  que se separaron mediante una columna de gel de sílice y  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  (20:1) como eluyente. Se recuperaron 22 mg del producto de reacción puro. El producto principal (0,086 mmoles, rendimiento molar: 18%) se caracterizó e identificó mediante FT-IR, UV-vis,  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN y difracción de rayos X (ver sección IV.3.1.4. *Caracterización e identificación de los derivados metilados y sales de sodio de los colorantes ALZ, PP y QZ mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas (VC)*).

Los derivados de sales de  $\text{Na}^+$  también se obtuvieron por EPC sin adición de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Los experimentos se describen a continuación para ALZ-Na y en la **Tabla 2** (ver sección IV.3.1.2. *Reducción catódica de ALZ, PP y QZ y electrosíntesis ALZ-Na, PP-Na y QZ-Na en solución de ACN*), se tabulan las condiciones experimentales para PP-Na y QZ-Na.

*1-hidroxi-9,10-dioxo-9,10-dihidroantracén-2-olato sódico (ALZ-Na)*. Se electrolizaron 71 mg (0,277 mmol) de ALZ en 85 mL de ACN seco que contenía  $\text{NaClO}_4$  0,1 M a  $E_{\text{aplicado}} = -1,0$  V en el electrodo de malla Pt hasta que la corriente alcanzó un valor de menos del 1% de la corriente inicial. Cuando se completó la electrólisis, el electrodo quedó cubierto por un sólido oscuro, que se solubiliza en etanol. Después de la eliminación del solvente, el sólido residual (75,8 mg) se lavó con cloroformo en el extractor Soxhlet hasta que este disolvente se observó incoloro. El producto se secó a presión

reducida y temperatura ambiente y se caracterizó por FT-IR, UV-vis,  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ -RMN. Se recuperaron 60,7 mg.

### Reducción catódica de ISH

Para la EPC de ISH (en ausencia y en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  agregada en exceso) y con agregado de  $\text{CH}_3\text{I}$  al final de la electrólisis (condición experimental 2, *ver sección V.3.1.2. Estudios a escala preparativa*) se procedió de la siguiente manera. Se agregaron 128mg (0,9mmol) de ISH en 85mL de una solución electrolítica de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M/DMF en el compartimento catódico de la celda. Para la EPC con exceso de  $\text{H}_2\text{O}$ , además se adicionaron 77 $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q (4,27mmol). El potencial aplicado fue de -1,35 V (vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). El avance de las EPC se realizó por CCF y por VC. Se registró en todos los casos la intensidad de corriente circulada (I) en función del tiempo de electrólisis ( $t_{\text{elect}}$ ). Las electrólisis se dieron por finalizadas cuando  $I_{\text{final}} = 1\% I_{\text{inicial}}$  y por VC no se observó respuesta electroquímica del reactivo inicial. La solución electrolizada en ausencia de  $\text{CH}_3\text{I}$  presentó un color violeta intenso al finalizar la electrólisis. Inmediatamente después del consumo total (VC) del reactivo se agregó un exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  (15mM) y se observó un cambio de coloración de la solución a amarillo pardo. La disolución catódica resultante se procesó, eliminando primero el disolvente mediante destilación a presión reducida (presión 2mm Hg y temperatura 50 °C), al sólido residual se le agregaron 20mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y la suspensión se almacenó por 24 horas, a 4 °C, el precipitado ( $\text{NaClO}_4$ ) formado se separó por filtración, se lavó con 20mL DMC por triplicado. El solvente del extracto orgánico se eliminó a presión reducida en un rotaevaporador a temperatura ambiente. El sólido residual resultante se pesó, y se comprobó su pureza por CCF y por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Tanto para el experimento en ausencia como en presencia de agua el sólido residual estaba formado por dos compuestos, con áreas de pico similares. La cuantificación de los productos se realizó por medio del método del estándar externo, empleando ISH como estándar externo, arrojando un rendimiento aproximado de 46,6% molar para la NMI y un 53,5% molar para ANMI.

Cuando la EPC se realizó con todos los sustratos ISH,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{I}$  (condición experimental 1, *ver sección V.3.1.2. Estudios a escala preparativa*) solubilizados en el compartimento catódico de la celda, el procedimiento fue similar al realizado para la EPC

de ISH con posterior agregado de  $\text{CH}_3\text{I}$ , pero el sólido resultante analizado por CCF y CG-MS indicó un único compuesto que fue identificado como NMI rendimiento 100% molar.

Para todas las EPC de ISH y manipulación de las soluciones electrolizadas el material de laboratorio fue cubierto con papel aluminio para evitar la fotodegradación de los reactivos o productos.

#### **VI.4. Técnicas empleadas para el aislamiento, purificación, control de pureza, análisis, caracterización e identificación de los compuestos orgánicos**

##### **VI.4.1. Generalidades**

Los reactivos, drogas auxiliares y productos obtenidos se pesaron en una balanza analítica Electronic Analytical Balance-ER Series, modelo ER-182A. En algunas experiencias electroquímicas se determinaron los pesos de soluto, solvente y electrolito soporte en una balanza analítica Metler PC-80 ubicada dentro de una caja con guantes en atmósfera de nitrógeno seco, libre de oxígeno.

La evaporación del solvente para concentrar extractos o mezclas de reacción se realizó en un evaporador rotatorio Büchi, modelo R-114, a presión reducida y temperatura controlada.

##### **VI.4.2. Cromatografías**

###### **VI.4.2.1. Cromatografías en capa fina (CCF) y en columna**

La CCF se empleó para seguir el progreso de los procesos electródicos realizados en escala preparativa, y ensayos de controles de pureza. Se utilizaron cromatofolios de gel de sílice 60 F<sub>254</sub> Merck de 0,2 mm de espesor y diferentes y variados solventes de desarrollo. El revelado se efectuó por medio de luz UV (254 nm).

La cromatografía preparativa en columna se empleó para la separación de los componentes de las mezclas de reacción. Se emplearon columnas de vidrio de tamaños diferentes (15-30 cm de altura y 2-3,5 cm de diámetro), por compactado de una suspensión del adsorbente en el solvente o mezcla de solventes seleccionados. Como

fase estacionaria se utilizó Silicagel 60 Armstrong (para cromatografía en columna, marca Merck, con un tamaño de partícula entre 0,063 mm y 0,200 mm). La muestra se aplicó en forma de cabeza de columna, adsorbida sobre la fase estacionaria. Las fracciones se reunieron teniendo en cuenta los resultados de los análisis en CCF.

#### **VI.4.2.2. Cromatografía de Gases con detector de Masas (CG-MS)**

Los análisis CG-MS se llevaron a cabo en un equipo Thermo Quest Trace modelo 2000, sobre una columna capilar ZB-5HT Inferno (5% bifenilo, 95% polidimetil siloxano), de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25 micrones de espesor de fase estacionaria y se utilizó Helio como gas portador a 1mL/min. El volumen de muestra inyectada fue de 1  $\mu$ L de una solución de 8,1 mg del sólido residual (*ver Reducción catódica de ISH*) en 5 mL ACN, con un divisor de flujo (Split) de 10 a 250 °C. El horno del GC se programó desde 100 hasta 240 °C en rampa de calentamiento de 10 °C/min. El detector de masas se encontraba con una fuente de ionización electrónica (EI) y en modo de adquisición SCAN a 70 eV. La cuantificación de los productos de reacción se realizó por el método del estándar externo empleado testigos de NMI y ANMI.

#### **VI.4.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

Los espectros FT-IR se registraron en un equipo FT-IR Nicolet 380, equipado con un detector MCT-A criogénico, refrigerado con nitrógeno líquido y purgado con aire seco. Las medidas se realizaron a frecuencias comprendidas entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , las muestras fueron analizadas en formas de pastillas con KBr (2 mg de muestra y 25 mg KBr).

#### **VI.4.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)**

Los espectros UV-VIS de soluciones se registraron en un equipo Shimadzu UV-1800, en el rango de longitud de onda de 200-800 nm. Se emplearon celdas de cuarzo de 1 cm de longitud de camino óptico, con cierre hermético de teflón.

Las determinaciones UV-Vis por reflectancia difusa se realizaron en un espectrofotómetro T90 + UV-Vis con una esfera integradora IS19-1. Se usó sulfato de bario como material de referencia.

#### **VI.4.5. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)**

Los espectros EPR se midieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker EMX-Plus, utilizando la frecuencia de 9,7 GHz (banda X). Se midieron en el IFIS-Litoral, CONICET- Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL).

#### **VI.4.6. Difracción de rayos X de monocristales**

Los datos se colectaron en un difractómetro Oxford Xcalibur Gemini proveniente de una fuente de cobre  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito. Se utilizó un detector Eos, CCD para registrar el patrón de difracción de las sustancias. Las intensidades de difracción de rayos X se midieron e integraron con el conjunto de programas CrysAlisPro [288]. Los parámetros de cada celda unidad se obtuvieron por el método de refinamiento de cuadrados mínimos (basados en los ajustes angulares para todas las reflexiones recolectadas con intensidades mayores a 7 veces la desviación estándar de los errores de medición) utilizando el programa CrysAlisPro. Los datos se corrigieron empíricamente por el método multiscan implementado en CrysAlisPro. Las estructuras se resolvieron por métodos directos con el programa SHELXS-97 [289] y el modelo molecular refinado por matriz completa usando el procedimiento de cuadrados mínimos en F2 con SHELXL-97 [290]. Todos los átomos de hidrógeno se localizaron en un mapa de Fourier, eliminando los átomos más pesados y refinando hasta encontrar la posición con el desplazamiento de los parámetros isotrópicos. Los gráficos de las estructuras cristalinas se realizaron con el programa Mercury [291]. Las medidas se realizaron en el IFLP (Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exctas, UNLP-CONICET, CCT La Plata).

Los monocristales de se obtuvieron desde una solución diluida de ALZ- $\text{CH}_3$ , PP- $\text{CH}_3$  en  $\text{CHCl}_3$  y NMI en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , por evaporación lenta del solvente.

#### **VI.4.7. Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ - y $^{13}\text{C}$ -RMN**

Los espectros  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN se obtuvieron empleando un Magneto Bruker UltraShield 14.1 tesla con sistema de shim BOSS II, frecuencia de resonancia del  $^1\text{H}$  600,13 MHz y  $^{13}\text{C}$  150,91 MHz. Probe multinuclear Bruker SmartProbe BBFO (5 mm). Sistema de adquisición y control Bruker Avance III, operando a 25 °C, en tubos de 5 mm de diámetro interno y 18 cm de largo. Las muestras ALZ-CH<sub>3</sub>, PP-CH<sub>3</sub> y QZ-CH<sub>3</sub> se solubilizaron en 0,65 mL de CDCl<sub>3</sub> (Aldrich) por separado obteniéndose una solución límpida. Para ALZ, ALZ-Na, PP, PP-Na, QZ y QZ-Na se prepararon con ampollas de 0,75 mL de DMSO deuterado (Merk) por separado.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo realizado constituye una contribución al conocimiento de las propiedades electroquímicas y químicas de colorantes de origen natural y de síntesis con diversas aplicaciones como el azul de metileno ( $1^+Cl^-$ ), alizarina (ALZ), purpurina (PP), quinalizarina (QZ), ácido carmínico (AC) y rojo de alizarina S (ALS), además de compuestos afines como la isatina (ISH). La contribución se logra a través del estudio del comportamiento electroquímico de los diferentes sustratos orgánicos en medios no acuosos frente a modificaciones en las variables experimentales: agregado de ácido y base anhidros, solvente orgánico, y naturaleza del electrolito soporte. Se identifican y caracterizan los productos de las reacciones llevadas a cabo en las diferentes condiciones experimentales preparados mediante electrólisis a potencial controlado. Se detectan y en algunos casos se identifican intermediarios de reacción.

La detección de las transformaciones de los sustratos orgánicos: reacciones de electrooxidación, electrorreducción, transferencia de protones, e interacciones con el electrolito soporte en los sistemas estudiados se realiza por VC por su gran versatilidad y sensibilidad como técnica electroquímica analítica, la cual permite trabajar en un amplio intervalo de potenciales con una escala de tiempo variable. El mecanismo de los procesos de electrodo involucrados en las reacciones electroquímicas se establece a través de la correlación de la estabilidad de las especies radicalarias con la naturaleza del solvente por medio de parámetros empíricos de las propiedades donoras-aceptoras de los solventes (números aceptor y donador de Gutmann), constante dieléctrica y capacidad para formar enlaces por puente de hidrógeno.

- El azul de metileno en solución de solventes orgánicos en ausencia de ácido o base agregados es electroactivo tanto en reducción como en oxidación. La electrorreducción de azul de metileno ocurre a través de dos procesos sucesivos de transferencia de carga de un electrón. El proceso más catódico es marcadamente afectado por el catión del electrolito soporte y su potencial de pico cambia con el número aceptor del solvente. La reversibilidad de los procesos de reducción, la

función corriente y la separación de los potenciales de pico de los procesos electroquímicos dependen del sistema solvente/electrolito soporte y la concentración del colorante. En la primera etapa, el colorante se convierte en un radical paramagnético y estable, en la segunda etapa, el radical se convierte en un anión. Este comportamiento electroquímico es diferente al observado en medio acuoso. El proceso anódico se atribuye a la oxidación del ion cloruro. Se propone el equilibrio de disociación del colorante previo a la primera etapa de transferencia de carga en solución de solventes no acuosos. El desplazamiento de este equilibrio hacia los productos o reactivo influye notablemente sobre el comportamiento electroquímico del colorante.

- En la caracterización electroquímica de los cinco colorantes hidroxiantraquinónicos en solución no acuosa se observan diferentes respuestas electroquímicas debido a la naturaleza del solvente. Los solventes con fuertes propiedadesceptoras favorecen la disociación de los grupos HO-fenólicos, incrementando la concentración de las especies desprotonadas de los colorantes en solución. Las especies protonadas, y parcial o totalmente desprotonadas se identifican mediante espectroscopía absorción UV-Vis en ausencia de ácido o base agregado. La adición de ácido al medio electrolítico afecta el proceso de electrorreducción de acuerdo con el valor de la relación molar  $R_{\text{ácido}} = [\text{ácido}]/[\text{colorante}]$ . La electrorreducción del colorante en presencia de ácido se produce a un potencial menos catódico que ausencia de ácido, facilitado de este modo el proceso de reducción del colorante. Por otro lado, el proceso de electrorreducción ocurre a un potencial más catódico en presencia de un exceso de base agregada que en ausencia de la misma, porque las especies disociadas son las predominantes para relaciones molares  $R_{\text{base}} = [\text{base}]/[\text{colorante}]$  altas. La extensión de la disociación ácida de la molécula del colorante tiene marcado efecto sobre el comportamiento de electrooxidación de los colorantes. Cuando la molécula del colorante no se encuentra disociada en solución de un solvente dado, la adición de ácido no afecta el comportamiento anódico. Por otra parte, para otros sistemas colorante/solvente en los cuales la molécula de colorante está muy disociada, incluso sin base agregada, la electrooxidación se produce a un potencial menos anódico. El uso  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte permite observar por VC todos los procesos de transferencia de carga separados y revela que la electrorreducción de

las hidroxiquinonas no solo procede a través de la formación de un radical anión y un dianión como está informado en la literatura.

- Los resultados EPC de los colorantes ALZ, PP y QZ en solución electrolítica de PTBA o  $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$  permiten detectar, caracterizar/identificar intermediarios y productos de reacción, para de este modo confirmar los mecanismos de reacción postulados en el Capítulo III. Los derivados metilados de los colorantes ALZ, PP y QZ obtenidos a partir de un agregado en exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  a las soluciones electrolíticas una vez finalizadas las EPC se obtienen con bajos rendimientos y son independientes del potencial aplicado. Los bajos rendimientos se relacionan posiblemente con la baja reactividad del anión ( $\text{AH}^-$ ) con su carga negativa deslocalizada a través de las estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia. Los productos de las reacciones EPC de los colorantes ALZ, PP y QZ en solución electrolítica de  $\text{ACN}/\text{NaClO}_4$  se depositan sobre la malla del electrodo de Pt para los dos potenciales investigados. Los productos son sales de sodio de los colorantes y se obtienen con altos rendimientos molares. El comportamiento electroquímico de la sal de sodio ALZ-Na ( $\text{AH}^-$ ) confirma los mecanismo de electrodo **Esquemas III.5** y **III.8** a través del **Esquema IV.3** por medio de los potenciales de reducción de las especies  $\text{AH}^-$ ,  $\text{AH}_2^{\cdot-}$  y  $\text{AH}^{2-}$ , y el potencial de oxidación de la especie  $\text{AH}^-$ . Por otro lado, los derivados metilados de los colorantes ALZ, PP y QZ, presentan en VC dos cuplas redox sucesivas, reversibles y monoelectrónicas en el barrido inicial catódico, y un único proceso de electrooxidación en el barrido inicial anódico. No se deduce la existencia de procesos de transferencia de protones inter- o intra-moleculares por voltamperometría cíclica en la escala de tiempo de las medidas, lo que sugiere que el grupo HO-fenólico sobre el (los) carbono- $\alpha$  de los derivados metilados no es lo suficientemente ácido como para protonar las especies radicalarias (anión radical y dianión) y su comportamiento de electroreducción es similar al informado en la literatura para las antraquinonas más comunes (e.g. antraquinona). Por otro lado, el proceso de electrooxidación se encuentra relacionado con la oxidación de los grupos fenólicos en la molécula del derivado metilado del colorante.
- La isatina (ISH) en la solución electrolítica  $\text{DMF}/\text{NaClO}_4$  en ausencia de ácido o base agregados es electrorreducida y no es electroactiva hacia la oxidación. Los procesos de reducción dependen de la concentración de ISH y de la velocidad de barrido del

potencial en las medidas VC. La electrosíntesis de N-metilisatina (NMI) se realiza a partir de ISH en soluciones electrolíticas de DMF/NaClO<sub>4</sub>, en ausencia o en presencia de CH<sub>3</sub>I y/o H<sub>2</sub>O, empleando la técnica EPC. Los resultados obtenidos muestran que existe un claro efecto de las condiciones experimentales sobre electrosíntesis de NMI. Cuando la EPC se realiza en presencia de CH<sub>3</sub>I únicamente se obtiene la NMI como producto de reacción con un rendimiento molar prácticamente cuantitativo. Sin embargo, si la EPC se desarrolla en ausencia de CH<sub>3</sub>I, y al finalizar la misma se agrega un exceso del reactivo metilante, resulta la formación de dos productos NMI y anhídrido N-metilatoico (ANMI). Por otro lado, no resultan cambios en la relación de productos aislados de las EPC en presencia de un exceso de H<sub>2</sub>O en el medio electrolítico. Resultado que indica que la especie oxidada ANMI obtenida no se origina por influencia del agua en el medio electrolítico. El compuesto NMI se electrosintetiza por un nuevo método, que presenta ciertas ventajas al compararlo con los publicados en la literatura, no se usan reactivos como bases o hidruros para generar la especie reactiva a la metilación, que además involucra el empleo de solventes orgánicos anhidros. La NMI presenta características de un semiconductor tipo n y su monocristal presenta varias interacciones tipo  $\pi$  ( $\pi$ -stacking) en su empaquetamiento cristalino, dos hechos que indican posibles aplicaciones como componente de dispositivos electrónicos orgánicos.

# **CAPÍTULO VIII**

## **PRODUCCIÓN CIENTÍFICA**

### **ARTICULOS PUBLICADOS**

- Electrochemical behaviour of methylene blue in non-aqueous solvents.  
J. A. Caram, J. F. Martínez Suárez, A. M. Gennaro, M. V. Mirífico  
Electrochimica Acta, 164 (2015), 353-363.
  
- Estudio voltamperométrico de la derivatización química y electroquímica de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dioxidos: nitrilos y derivados metilados.  
Nelson Rodríguez Arroyo, Jaime Fernando Martínez Suárez, José Alberto Caram, María Virginia Mirífico  
The Journal of the Argentine Chemical Society, 101 (2014), 03-109
  
- Colorantes con aplicaciones industriales: reacciones electroquímicas en medios no acuosos.  
Jaime Fernando Martínez Suárez, José A. Caram y María V. Mirífico  
Investigación Joven, 1 (2) (2014), 72
  
- Purificación y fotodegradación de índigo azul (IA) en solución de solventes para uso en estudios electroquímicos.  
Jaime F. Martínez Suárez, José A. Caram, María V. Mirífico  
J. Argent. Chem. Soc., 99 (1-2), 39, (2012)

### **ARTICULOS ENVIADOS PARA SU PUBLICACIÓN**

- Electrochemical behavior of anthraquinone dyes in non aqueous solvent solution.  
Part I. Medium effect on the electrochemical behaviour.  
J. A. Caram, J. F. Martínez Suárez, M. J. Banera, M. V. Mirífico  
Electrochim. Acta. Ms. Ref. No.: EO16-1054

Este trabajo se encuentra en etapa de corrección de acuerdo a las sugerencias de los revisores.

### **TRABAJOS EN EVENTOS CIENTIFICO-TECNOLOGICOS PUBLICADOS**

- Derivados de tetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tione 2,2-dióxido como inhibidores de la corrosión de acero en medio ácido.  
Mauro Banera, Julyeth Jiménez, Fernando Martínez, José Caram, María Mirífico  
Publicado en las Actas de: XXII Congreso de Sociedad Iberoamericana de Electroquímica.  
Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE).  
San José. Costa Rica. 14 al 18 de marzo 2016

Congreso internacional con referato  
Resumen (1 carilla)

- Electrofuncionalización y electrotransformaciones de colorantes en solventes no acuosos.

Jaime Fernando Martínez Suárez

Publicado en las Actas de: Primeras Jornadas de Tesistas de la Facultad de Ciencias Exactas.

Facultad de Ciencias Exactas. UNLP.

La Plata. Argentina. 28 al 30 Octubre de 2015

Jornada nacional

Libro de resúmenes.

- Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos en solución de solventes orgánicos.

Jaime Fernando Martínez Suárez, José A. Caram, María V. Mirífico

X Jornadas de Becarios del INIFTA 2015.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

La Plata. Argentina. 13 al 16 de octubre de 2015.

Jornada nacional

Libro de resúmenes.

-N-Metilisatina: molécula orgánica pequeña con propiedades de semiconductor tipo n.

Jaime Fernando Martínez Suárez

Publicado en las Actas del: 5to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, JIM 2015

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT)

Tandil. Argentina. 30 de septiembre al 1 de octubre de 2015

Congreso nacional con referato

Trabajo breve (4 páginas)

- Electrosíntesis de N-metilisatina.

Martínez Jaime F., Svartman Esther L., Banera Mauro J., Caram José A., Mirífico María V.

Publicado en las Actas del: XXI Congreso de Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE).

La Serena. Chile. 6 al 11 de abril 2014

Congreso internacional con referato

Resumen (1 carilla)

- Tiadiazolidina bicíclica como eficiente inhibidor de la corrosión de acero en ácido sulfúrico 0,5 M.

Mauro J. Banera, Jaime Martínez Suárez, José A. Caram, Claudio A. Gervasi, María V. Mirífico

Publicado en las Actas del: XXI Congreso de Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE).

La Serena. Chile. 6 al 11 de abril 2014

Congreso internacional con referato

Resumen (1 carilla)

- Electroquímica de compuestos indólicos de amplio uso.

Martínez Jaime F., Caram José A., Mirífico María V.  
VIII Jornadas de becarios del INIFTA 2013. Octubre/2013  
Jornada nacional  
Libro (CD) de resúmenes.

- Efectos estructurales y del solvente sobre el comportamiento electroquímico y químico de derivados 3,4-disustituidos de 1,2,5- tiadiazol dioxidado a nivel del átomo de azufre.  
Mauro Banera, Jaime Martínez, Nelson Rodríguez, José Caram y María Mirífico  
XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica.  
Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica (AAIFQ).  
Rosario. Santa Fe. Argentina. 9 al 12 de abril de 2013  
Congreso nacional con referato  
Resumen (1 página)

- Purificación y fotodegradación de índigo azul (IA) en solución de solventes para uso en estudios electroquímicos.  
Jaime F. Martínez Suárez, José A. Caram, María V. Mirífico  
XXIX Congreso Argentino de Química  
Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. 3 al 5 de octubre de 2012  
Congreso nacional con referato  
Trabajo breve (5 páginas)

# CAPÍTULO IX

## TRABAJOS FUTUROS

Dentro de un trabajo de investigación es importante identificar las líneas de trabajo para dar continuidad. Por esto, esta sección pretende mostrar el trabajo futuro que es necesario realizar para seguir avanzando en el conocimiento del comportamiento electroquímico de colorantes y compuestos afines en solución de medios no acuosos. Estas líneas pueden resumirse en los puntos siguientes:

- Electrólisis a una escala preparativa para transformar la molécula de  $1^+Cl^-$  y de esta manera producir intermediarios neutros o cargados que pueden reaccionar en fase homogénea para producir nuevas moléculas.
- Detectar la formación  $H_2$  durante la EPC de ISH/ $NaClO_4$ /DMF en presencia de  $CH_3I$  para confirmar o rechazar esta ruta explicativa del proceso de formación de NMI (**Esquema V.7**), es decir si la reacción ocurre a través del anión radical  $ISH^{*-}$
- Simulación de los espectros de EPR en las condiciones evaluadas.
- EPC de ALZ en solución de DMF con  $NaClO_4$  como electrolito soporte al potencial del segundo proceso de transferencia de carga para comparar con el EPR registrado durante la EPC de ALZ/DMF/ $NaClO_4$  en presencia de base relación molar  $R_{base}$  ca. 1 para establecer si en ambas condiciones se forma la misma especie radicalaria.
- EPC de los derivados ALZ- $CH_3$  y ALZ-Na en solución electrolítica de DMF/ $NaClO_4$  al potencial del primer proceso de transferencia de carga en reducción para generar y acumular las especies radicalarias a fin de ser detectadas por VC y EPR.
- Completar el estudio del comportamiento electroquímico de los derivados PP- $CH_3$ , PP-Na, QZ- $CH_3$  y QZ-Na en solución de DMF/ $NaClO_4$ .

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. M. Christie, "The physical and chemical basis of colour," in *Colour chemistry*, Royal Society of Chemistry, 2001.
- [2] R. G. Kuehni, *Color. An introduction to practice and principles*, Second Ed. Hoboken, New Jersey: JohnWiley & Sons, Inc., 2005.
- [3] W. Herbst and K. Hunger, Eds., *Industrial organic pigments industrial*, Third Ed., vol. 53. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [4] H. Zollinger, *Color. A multidisciplinary approach*. Zürich, Suiza: Verlag Helvetica Chimica Acta, 1999.
- [5] G. Buxbaum and G. Pfaff, Eds., *Industrial inorganic pigments*, Third Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [6] G. A. Klein, *Industrial color physics*. Springer Science+Business Media, 2010.
- [7] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. Sadi Gürses, *Dyes and pigments*. Springer Science+Business Media, 2016.
- [8] J. Shore, Ed., *Colorants and auxiliaries. Organic chemistry and application properties*, Second Edi., vol. 1. Society of Dyers and Colourists, 2002.
- [9] M. G. Bamfield, P. Hutchings, *Chromic phenomena technological applications of colour chemistry*, Second Ed. The Royal Society of Chemistry, 2010.
- [10] T. Bechtold and R. Mussak, Eds., "Historical aspects," in *Handbook of natural colorants*, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [11] R. W. Sabnis, *Handbook of biological dyes and stains synthesis and industrial applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [12] M. Clark, Ed., *Handbook of textile and industrial dyeing. Vol. 2: Applications of dyes*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [13] M. Shahid, Shahid-UI-Islam, and F. Mohammad, "Recent advancements in natural dye applications: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 53, pp. 310–331, 2013.
- [14] E. D. Glowacki, G. Voss, and N. S. Sariciftci, "25th anniversary article: Progress in chemistry and applications of functional indigos for organic electronics," *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 1–15, 2013.
- [15] H. Dave and L. Ledwani, "A review on anthraquinones isolated from Cassia species and their applications," *Indian J. Nat. Prod. Resour.*, vol. 3, no. 3, pp. 291–319, 2012.
- [16] N. N. Mahapatra, *Textile dyes*. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., 2016.

- [17] Y. Caro, L. Anamale, M. Fouillaud, P. Laurent, T. Petit, and L. Dufosse, "Natural hydroxyanthraquinoid pigments as potent food grade colorants: an overview," *Nat. Prod. Bioprospect*, vol. 2, pp. 174–193, 2012.
- [18] L. Dufossé, "Anthraquinones, the Dr Jekyll and Mr Hyde of the food pigment family," *Food Res. Int.*, vol. 65, pp. 132–136, 2014.
- [19] S. H. Kim, *Functional dye*. Elsevier B.V., 2006.
- [20] H. H. Trimm and W. Hunter, Eds., *Dyes and drugs. New uses and implications*. by Apple Academic Press, Inc., 2011.
- [21] A. L. M. Reddy, S. Nagarajan, P. Chumyim, S. R. Gowda, P. Pradhan, S. R. Jadhav, M. Dubey, G. John, and P. M. Ajayan, "Lithium storage mechanisms in purpurin based organic lithium ion battery electrodes.," *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 960, pp. 1–5, 2012.
- [22] M. Yao, K. Kuratani, T. Kojima, N. Takeichi, H. Senoh, and T. Kiyobayashi, "Indigo carmine: an organic crystal as a positive-electrode material for rechargeable sodium batteries.," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 3650, pp. 1–6, 2014.
- [23] I. Sultana, M. M. Rahman, J. Wang, C. Wang, G. G. Wallace, and H. K. Liu, "Indigo carmine (IC) doped polypyrrole (PPy) as a free-standing polymer electrode for lithium secondary battery application," *Solid State Ionics*, vol. 215, pp. 29–35, 2012.
- [24] S. L. H. Rebelo, M. Linhares, M. M. Q. Simões, A. M. S. Silva, M. G. P. M. S. Neves, J. a S. Cavaleiro, and C. Freire, "Indigo dye production by enzymatic mimicking based on an iron(III)porphyrin," *J. Catal.*, vol. 315, pp. 33–40, 2014.
- [25] I. S. T. Baltac, M. Braniște, C. Țurcaș, "Synthesis of Dyes of Histological/Histochemical Interest," *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B*, vol. 74, no. 4, pp. 61–68, 2012.
- [26] M. N. Akhtar, S. Zareen, S. K. Yeap, W. Y. Ho, K. M. Lo, A. Hasan, and N. B. Alitheen, "Total synthesis, cytotoxic effects of damnacanthal, nordamnacanthal and related anthraquinone analogues," *Molecules*, vol. 18, pp. 10042–10055, 2013.
- [27] M. W. Lee, S. B. Cha, S. J. Yang, S. W. Park, K. Kim, N. G. Park, and D. H. Lee, "Synthesis of organic dyes with linkers between 9,9-dimethylfluorenyl terminal and  $\alpha$ -cyanoacrylic acid anchor, effect of the linkers on Uv-Vis absorption spectra, and photovoltaic properties in dye-Sensitized solar cells," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 30, no. 10, pp. 2269–2279, 2009.
- [28] S. Budniok and K. Z. Walczak, "Convenient synthesis of 1,4-dihydroxy-2-( $\omega$ -hydroxyalkoxy)anthracene-9,10-diones and their conjugation with D-dlucal.," *Lett. Org. Chem.*, vol. 9, pp. 539–544, 2012.
- [29] I. Drivas, R. S. Blackburn, and C. M. Rayner, "Natural anthraquinonoid colorants as platform chemicals in the synthesis of sustainable disperse dyes for polyesters," *Dye. Pigment.*, vol. 88, no. 1, pp. 7–17, 2011.
- [30] B. A. Frontana-Urbe, "Síntesis orgánica electrolizando moléculas," *Química Cent.*, vol. 3, no. 2, pp. 33–42, 2013.

- [31] R. D. Little and K. D. Moeller, "Organic electrochemistry as a tool for synthesis. Umpolung reactions, reactive intermediates, and the design of new synthetic methods," *Electrochem. Soc.*, vol. 11, no. 4, pp. 36–42, 2002.
- [32] O. Hammerich and B. Speiser, Eds., *Organic electrochemistry. Revised and expanded*, Fifth Ed. Taylor & Francis Group, LLC, 2016.
- [33] H. J. Schäfer, "Contributions of organic electrosynthesis to green chemistry," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 14, pp. 745–765, 2011.
- [34] C. Comninellis and G. Chen, Eds., *Electrochemistry for the environment*. Springer Science+Business Media, 2010.
- [35] B. a. Frontana-Uribe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. A. Palma, and R. Vasquez-Medrano, "Organic electrosynthesis: A promising green methodology in organic chemistry," *Green Chem.*, vol. 12, pp. 2099–2119, 2010.
- [36] R. Francke and R. D. Little, "Redox catalysis in organic electrosynthesis: Basic principles and recent developments," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 2492–2521, 2014.
- [37] E. J. Horn, B. R. Rosen, and P. S. Baran, "Synthetic organic electrochemistry: An enabling and innately sustainable method," *ACS Cent. Sci.*, vol. 2, no. 5, pp. 302–308, 2016.
- [38] G. G. Botte, "Electrochemical manufacturing in the chemical industry," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 25, no. 3, pp. 49–50, 2014.
- [39] C. A. C. Sequeira and D. M. F. Santos, "Electrochemical routes for industrial synthesis," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 20, no. 3, pp. 387–406, 2009.
- [40] R. Matthesen, J. Fransaer, K. Binnemans, and D. E. De Vos, "Electrocarboxylation: Towards sustainable and efficient synthesis of valuable carboxylic acids," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 10, pp. 2484–2500, 2014.
- [41] M. E. Niyazymbetov, "Electrochemical methods in organic synthesis of valuable intermediates," *Electrosynthesis*, vol. 3, no. 2, pp. 1–7, 1997.
- [42] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*. Elsevier B.V., 2007.
- [43] H. J. Schafer, Ed., *Encyclopedia of electrochemistry. Vol. 8. Organic electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [44] S. H. Yalkowsky, Y. He, and P. Jain, *Handbook of aqueous solubility data*, Second edi. Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
- [45] S.-G. Sun, P. A. Christensen, and A. Wieckowski, Eds., *In-situ spectroscopic studies of adsorption at the electrode and electrocatalysis*. Elsevier B.V., 2007.
- [46] T. Fuchigami, S. Inagi, and M. Atobe, *Fundamentals and applications of organic electrochemistry. Synthesis, materials, devices*. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.

- [47] K. Izutsu, "History of the use of nonaqueous media in electrochemistry," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, pp. 1719–1731, 2011.
- [48] E. A. M. F. Dahmen, *Electroanalysis theory and applications in aqueous and non-aqueous media and in automated chemical control*. Elsevier Science B.V., 1986.
- [49] D. Aurbach, Ed., *Nonaqueous electrochemistry*. Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [50] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions*, Second Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [51] C. Reichardt and T. Welton, Eds., *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, Fourth Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2011.
- [52] V. Gutmann, "Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents," *Electrochim. Acta*, vol. 21, no. 6, pp. 661–670, 1976.
- [53] A. J. L. Pombeiro and J. A. McCleverty, Eds., *Molecular electrochemistry of inorganic, bioinorganic and organometallic compounds*. Springer Science+Business Media, B.V., 1993.
- [54] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, Second Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [55] P. Monk, *Fundamentals of electro-analytical chemistry*. John Wiley & Sons Ltd., 2001.
- [56] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, Second Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [57] P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Second Ed. Chapman & Hall, 1994.
- [58] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, *Electrochemistry for chemists*, Second Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [59] J. G. Velasco, *Métodos experimentales en electroquímica*, Vol. 3. Cultiva Libros S.L., 2012.
- [60] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 702–706, 1983.
- [61] N. Aristov and A. Habekost, "Cyclic voltammetry - A versatile electrochemical method investigating electron transfer processes," *World J. Chem. Educ.*, vol. 3, no. 5, pp. 115–119, 2015.
- [62] R. G. Compton, E. Laborda, and K. R. Ward, *Understanding voltammetry: Simulation of electrode processes*. Imperial College Press, 2014.
- [63] J. E. B. Randles, "A cathode ray polarograph. Part II. The current-voltage curves," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 44, pp. 327–338, 1947.
- [64] A. Sevcik, "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 13, pp. 349–377, 1948.

- [65] C. Brett and A. Brett, *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford University Press, Inc., 1993.
- [66] R. S. Nicholson and I. Shain, "Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems," *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 4, pp. 706–723, 1964.
- [67] C. P. Andrieux, L. Nadjo, and J. M. Saveant, "Electrodimerization 1. One electron irreversible dimerization. Diagnostic criteria and rate determination procedures for voltammetric studies," *Electroanal. Chem. interfacial Electrochem.*, vol. 26, pp. 147–186, 1970.
- [68] C. P. Andrieux, L. Nadjo, and J. M. Saveant, "Electrodimerization. VII. Electrode and solution electron transfers in the radical-substrate coupling mechanism. Discriminative criteria from the other mechanisms in voltammetric studies (linear sweep, rotating disk, polarography)," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 42, pp. 223–242, 1973.
- [69] H. Pütter, "Industrial electroorganic chemistry," in *Organic electrochemistry*, Fourth Ed., L. Henning and O. Hammerich, Eds. 2001.
- [70] J. Grimshaw, *Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry*. Elsevier B.V., 2000.
- [71] R. Breslow, *Handbook of green chemistry. Green solvents. Vol. 5: Reactions in water*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [72] I. M. Smallwood, *Handbook of organic solvent properties*. Arnold, a member of the Hodder Headline Group, 1996.
- [73] F. Scholz, Ed., *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*, Second Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [74] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, and R. T. Weber, *Quantitative EPR*. Springer-Verlag/Wien, 2010.
- [75] S. SchlicK, Ed., *Advanced ESR method in polymer research*. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [76] F. Gerson and W. Huber, *Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
- [77] A. Lund, S. Shimada, M. Shiotani, and M. S. Lund Anders, *Principles and applications of ESR spectroscopy*. Springer Science+Business Media B.V., 2011.
- [78] H.-J. Hübschmann, *Handbook of GC-MS. Fundamentals and applications*, Third Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [79] W. Funl, V. Dammann, and G. Donnevert, *Quality assurance in analytical chemistry. applications in environmental, food, and materials analysis, biotechnology, and medical engineering*, Second Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [80] S. Bouchonnet, *Introduction to GC-MS coupling*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2013.

- [81] U. Weber and H. Thiele, *NMR spectroscopy: Modern spectral analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [82] E. Breitmaier, *Structure elucidation by NMR in organic chemistry: A practical guide*, Third Ed. John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [83] R. J. Anderson, D. J. Bendell, and P. W. Groundwater, *Organic spectroscopic analysis*. Royal Society of Chemistry, 2004.
- [84] L. Joseph and M. Eugene, "Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An introduction to principles, applications, and experimental methods." Prentice Hall, 2003.
- [85] J. Yang and K. Qiu, "Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal," *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 1, pp. 209–217, 2010.
- [86] S. H. D. A. Nicolai, P. R. P. Rodrigues, S. M. L. Agostinho, and J. C. Rubim, "Electrochemical and spectroelectrochemical (SERS) studies of the reduction of methylene blue on a silver electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 527, no. 1–2, pp. 103–111, 2002.
- [87] C. A. Pessôa, Y. Gushikem, and L. T. Kubota, "Electrochemical Study of Methylene Blue Immobilized in Zirconium Phosphate," *Electroanalysis*, vol. 9, no. 10, pp. 800–803, 1997.
- [88] M. Arvand, S. Sohrabnezhad, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, and M. A. Zanjanchi, "Electrochemical study of methylene blue incorporated into mordenite type zeolite and its application for amperometric determination of ascorbic acid in real samples," *Anal. Chim. Acta*, vol. 491, no. 2, pp. 193–201, 2003.
- [89] T. Sagara, H. Kawamura, and N. Nakashima, "Electron Reaction of Methylene Blue at an Alkanethiol-Modified Gold Electrode As Characterized by Electroreflectance Spectroscopy," *Langmuir*, vol. 12, no. 17, pp. 4253–4259, 1996.
- [90] P. Chen, M. A. Fryling, and R. L. McCreery, "Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 18, pp. 3115–3122, 1995.
- [91] M. Panizza, A. Barbucci, R. Ricotti, and G. Cerisola, "Electrochemical degradation of methylene blue," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 54, no. 3, pp. 382–387, 2007.
- [92] N. M. Abu Ghalwa and F. R. Zaggout, "Electrodegradation of Methylene Blue Dye in Water and Wastewater using Lead Oxide/Titanium Modified Electrode," *J. Environ. Sci. Heal. Part A*, vol. 41, no. 10, pp. 2271–2282, 2006.
- [93] J. D. Donaldson, S. M. Grimes, N. G. Yasri, B. Wheals, J. Parrick, and W. E. Errington, "Anodic oxidation of the dye materials methylene blue, acid blue 25, reactive blue 2 and reactive blue 15 and the characterisation of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 7, pp. 756–760, 2002.
- [94] E. I. Sáez and R. M. Corn, "In situ polarization modulation—fourier transform infrared spectroelectrochemistry of phenazine and phenothiazine dye films at polycrystalline gold electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 12, pp. 1619–1625, 1993.

- [95] M. M. Barsan, E. M. Pinto, and C. M. A. Brett, "Electrosynthesis and electrochemical characterisation of phenazine polymers for application in biosensors," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 11, pp. 3973–3982, 2008.
- [96] H. Ju, J. Zhou, C. Cai, and H. Chen, "The electrochemical behavior of methylene blue at a microcylinder carbon fiber electrode," *Electroanalysis*, vol. 7, no. 12, pp. 1165–1170, 1995.
- [97] R. H. Wopschall and I. Shain, "Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography," *Anal. Chem.*, vol. 39, no. 13, pp. 1514–1527, 1967.
- [98] R. Zhan, S. Song, Y. Liu, and S. Dong, "Mechanisms of methylene blue electrode processes studied by in situ electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroelectrochemistry," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 18, pp. 3125–3127, 1990.
- [99] O. Yazdani, M. Irandoust, J. B. Ghasemi, and S. Hooshmand, "Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis," *Dye. Pigment.*, vol. 92, no. 3, pp. 1031–1041, 2012.
- [100] T. Taguchi, S. Hirayama, and M. Okamoto, "New spectroscopic evidence for molecular aggregates of rhodamine 6G in aqueous solution at high pressure," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 231, no. 4–6, pp. 561–568, 1994.
- [101] K. Patil, R. Pawar, and P. Talap, "Self-aggregation of methylene blue in aqueous medium and aqueous solutions of Bu<sub>4</sub>NBr and urea," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, pp. 4313–4317, 2000.
- [102] H. Pütter, "Industrial Electroorganic Chemistry," in *Organic electrochemistry*, Fourth Ed., H. Lund and O. Hammerich, Eds. Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [103] M. M. Raj, A. Dharmaraja, S. J. Kavitha, K. Panchanatheswaran, and D. E. Lynch, "Mercury(II)-methylene blue interactions: Complexation and metallate formation," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 360, pp. 1799–1808, 2007.
- [104] E. A. Moawed, M. A. A. Zaid, and M. F. El-Shahat, "Methylene blue-grafted polyurethane foam using as a chelating resin for preconcentration and separation of cadmium(II), mercury(II), and silver(I) from waste water," *Anal. Lett.*, vol. 36, no. 2, pp. 405–422, 2003.
- [105] W. Linert, M. Holzweber, and R. S. Schmid, "Effect of Solvents on Chemical Reactions and Reactivity," in *Handbook of Solvents*, 2nd ed., vol. 1, G. Wypych, Ed. ChemTec Publishing, 2014.
- [106] K. Fujita, K. Taniguchi, and H. Ohno, "Dynamic analysis of aggregation of methylene blue with polarized optical waveguide spectroscopy," *Talanta*, vol. 65, no. 5, pp. 1066–1070, 2005.
- [107] V. I. Yuzhakov, "Aggregation of dye molecules and its influence on the spectral luminescent properties of solutions," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 61, no. 6, pp. 613–628, 1992.

- [108] L. Antonov, G. Gergov, V. Petrov, M. Kubista, and J. Nygren, "UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water," *Talanta*, vol. 49, no. 1, pp. 99–106, 1999.
- [109] Z. Zhao and E. R. Malinowski, "Determination of the Hydration of Methylene Blue Aggregates and Their Dissociation Constants Using Visible Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 12, pp. 1567–1574, 1999.
- [110] F. Eckert, I. Leito, I. Kaljurand, A. Kütt, A. Klamt, and M. Diedenhofen, "Prediction of Acidity in Acetonitrile Solution with COSMO-RS," *J. Comput. Chem.*, vol. 30, no. 5, pp. 799–810, 2010.
- [111] J. A. Dean, "Electrolytes, Electromotive Force, and Chemical Equilibrium," in *Langes's handbook of chemistry*, 50th ed., McGRAW-HILL, INC., 1999.
- [112] A. K. Ghosh, "Study of the Self-Association of Methylene Blue from Protonation Equilibria," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, no. 22, pp. 6415–6418, 1970.
- [113] T. Stanoeva, D. Neshchadin, G. Gescheidt, J. Ludvik, B. Lajoie, and S. N. Batchelor, "An investigation into the initial degradation steps of four major dye chromophores: Study of their one-electron oxidation and reduction by EPR, ENDOR, cyclic voltammetry, and theoretical calculations," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 49, pp. 11103–11109, 2005.
- [114] J. Heinze, "Cathodic reactions of Hydrocarbons," in *Organic electrochemistry*, 4th ed., H. Lund and O. Hammerich, Eds. Marcel Dekker, Inc., 2001, p. 308.
- [115] A. Mills, D. Hazafy, J. Parkinson, T. Tuttle, and M. G. Hutchings, "Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes," *Dye. Pigment.*, vol. 88, no. 2, pp. 149–155, 2011.
- [116] M. V. Mirífico, J. A. Caram, A. M. Gennaro, C. J. Cobos, and E. J. Vasini, "Radical anions containing the dioxidated 1,2,5-thiadiazole heterocycle," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 964–970, 2009.
- [117] F. Delgado-Vargas and O. Paredes-López, *Natural Colorants for Food and Nutraceutical for Uses*. CRC Press LLC No, 2003.
- [118] T. Bechtold, "Natural Colorants – Quinoid, Naphthoquinoid and Anthraquinoid Dyes," in *Handbook of Natural Colorants*, T. Bechtold and R. Mussak, Eds. John Wiley & Sons, Ltd., 2009, p. 151.
- [119] D. Cardon, *Le Monde des Teintures Naturelles*, Nouvelle. Paris: Belin, 2014.
- [120] D. Cardon, *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*. London: Archetype Publications, 2007.
- [121] M. S. Hosseini and M. Asadi, "Speciation determination of chromium using 1,4-Diaminoanthraquinone with spectrophotometric and spectrofluorometric methods," *Anal. Sci.*, vol. 25, pp. 807–812, 2009.

- [122] S. S. Mitic, G. Z. Miletic, A. N. Pavlovic, S. B. Tosic, and D. S. Velimirovic, "Development and evaluation of kinetic-spectrophotometric method for the determination of Arginine," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 54, no. 1, pp. 47–54, 2007.
- [123] M. Chamsaz, M. H. A. Zavar, and M. S. Hosseini, "Flotation Spectrophotometric Determination of Aluminium with Alizarin," *Anal. Lett.*, vol. 33, no. 8, pp. 1625–1633, 2000.
- [124] J. Feng, X.-J. Yang, X.-C. Li, H. Yang, and Z.-G. Chen, "An Automated Fluid-transport Device for a Microfluidic System," *Anal. Sci.*, vol. 27, pp. 1057–1060, 2011.
- [125] C. Miliani, A. Romani, and G. Favaro, "Acidichromic effects in 1, 2-di- and 1, 2, 4-trihydroxyanthraquinones. A spectrophotometric and fluorimetric study," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 13, pp. 141–150, 2000.
- [126] S. Das, A. Bhattacharya, P. C. Mandal, M. C. Rath, and T. Mukherjee, "One-electron reduction of 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone and some of its transition metal complexes in aqueous solution and in aqueous isopropanol–acetone-mixed solvent: a steady-state and pulse radiolysis study," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 65, pp. 93–100, 2002.
- [127] P. Cysewski, T. Jeliński, M. Przybyłek, and A. Shyichuk, "Color prediction from first principle quantum chemistry computations: a case of alizarin dissolved in methanol," *New J. Chem.*, vol. 36, pp. 1836–1843, 2012.
- [128] J. Preat, A. D. Laurent, C. Michaux, E. a. Perpète, and D. Jacquemin, "Impact of tautomers on the absorption spectra of neutral and anionic alizarin and quinizarin dyes," *J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 901, pp. 24–30, 2009.
- [129] S. Say-Liang-Fat and J. P. Cornard, "Al(III) complexation by alizarin studied by electronic spectroscopy and quantum chemical calculations," *Polyhedron*, vol. 30, pp. 2326–2332, 2011.
- [130] L. Quinti, N. S. Allen, M. Edge, B. P. Murphy, and A. Perotti, "A study of the luminescent complexes formed by the dye 1,4-dihydroxyanthraquinone (quinizarin) and Ga(III) and In(III)," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 155, pp. 93–106, 2003.
- [131] M. Savko, S. Kaščáková, P. Gbur, P. Miškovský, and J. Uličný, "Performance of Time Dependent Density Functional Theory on excitations of medium sized molecules - Test on ionic forms of anthraquinone dihydroxy derivatives," *J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 823, pp. 78–86, 2007.
- [132] T. Jeliński, P. Cysewski, and E. Makarewicz, "Application of alizarin colorimetric measurements for quantification of amine extraction by model food simulants from epoxy polymer.," *Springerplus*, vol. 2, no. 593, pp. 1–10, 2013.
- [133] Z. M. Abou-Gamra, "Kinetics of Decolorization of Alizarin Red S in Aqueous Media By Fenton-Like Mechanism," *Eur. Chem. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 108–112, 2014.
- [134] M. V. Cañamares, J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo, and S. Sanchez-Cortes, "Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid," *Vib. Spectrosc.*, vol. 40, pp. 161–167, 2006.

- [135] C. Miliani, A. Romani, and G. Favaro, "A spectrophotometric and fluorimetric study of some anthraquinoid and indigoid colorants used in artistic paintings," *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 54, pp. 581–588, 1998.
- [136] P. J. Almeida, J. A. Rodrigues, A. A. Barros, and A. G. Fogg, "Voltammetric studies of anthraquinone dyes adsorbed at a hanging mercury drop electrode using fast pulse techniques," *Anal. Chim. Acta*, vol. 385, no. 1–3, pp. 287–293, 1999.
- [137] A. M. Faouzi, B. Nasr, and G. Abdellatif, "Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond," *Dye. Pigment.*, vol. 73, no. 1, pp. 86–89, 2007.
- [138] C. Saez, M. Panizza, M. A. Rodrigo, and G. Cerisola, "Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 6, pp. 575–581, 2007.
- [139] T. Bechtold, C. Fitz-Binder, and A. Turcanu, "Electrochemical characteristics and dyeing properties of selected 9,10-anthraquinones as mediators for the indirect cathodic reduction of dyes," *Dye. Pigment.*, vol. 87, no. 3, pp. 194–203, 2010.
- [140] T. Grygar, Š. Kučková, D. Hradil, and J. Hradilová, "Electrochemical analysis of natural solid organic dyes and pigments," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, no. 10, pp. 706–713, 2003.
- [141] J. A. Caram, J. F. Martínez Suárez, A. M. Gennaro, and M. V. Mirífico, "Electrochemical Behaviour of Methylene Blue in Non-Aqueous Solvents," *Electrochim. Acta*, vol. 164, pp. 353–363, 2015.
- [142] J. M. Mayer and I. J. Rhile, "Thermodynamics and kinetics of proton-coupled electron transfer: Stepwise vs. concerted pathways," *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 1655, pp. 51–58, 2004.
- [143] J. J. Warren, T. a. Tronic, and J. M. Mayer, "Thermochemistry of proton-coupled electron transfer reagents and its implications," *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 6961–7001, 2010.
- [144] C. Costentin, C. Louault, M. Robert, and J.-M. Savéant, "The electrochemical approach to concerted proton–electron transfers in the oxidation of phenols in water," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 106, no. 43, pp. 18143–8, 2009.
- [145] M. M. Habeeb and R. M. Alghanmi, "Spectrophotometric Study of Intermolecular Hydrogen Bonds and Proton Transfer Complexes Between 1, 2-Dihydroxyanthraquinone and Some Aliphatic Amines in Methanol and Acetonitrile," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, pp. 930–936, 2010.
- [146] A. J. Fry and R. G. Reed, "Electrochemical reduction of imines in dimethylformamide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 91, no. 23, pp. 6448–6451, 1969.
- [147] P. S. Guin, S. Das, and P. C. Mandal, "Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review," *Int. J. Electrochem.*, vol. 2011, no. Article ID 816202, pp. 1–22, 2011.
- [148] P. S. Guin, S. Das, and P. C. Mandal, "Electrochemical reduction of sodium 1,4-dihydroxy-9,10- anthraquinone-2-sulphonate in aqueous and aqueous dimethyl formamide mixed solvent: A cyclic voltammetric study," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, pp. 1016–1028, 2008.

- [149] T. Komura, S. Isogai, T. Yamaguchi, and K. Takahashi, "Voltammetric behavior of 1, 2-dihydroxyanthraquinones attached to glassy carbon electrodes and their surface complexation with copper," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 490, pp. 70–78, 2000.
- [150] K. R. Mahanthesha, B. E. Kumara Swamy, U. Chandra, Y. D. Bodke, K. V. K. Pai, and B. S. Sherigara, "Cyclic voltammetric investigations of alizarin at carbon paste electrode using surfactants," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 4, pp. 1237–1247, 2009.
- [151] A. Doménech-Carbó, M. T. Doménech-Carbó, M. C. Saurí-Peris, J. V. Gimeno-Adelantado, and F. Bosch-Reig, "Electrochemical identification of anthraquinone-based dyes in solid microsamples by square wave voltammetry using graphite/polyester composite electrodes.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 375, no. 8, pp. 1169–1175, 2003.
- [152] M. V. Mirífico, J. A. Caram, and E. J. Vasini, "Electroreduction of 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole-1,1-dioxide in acetonitrile solution and reactions with proton donors," *Electrochim. Acta*, vol. 36, no. 1, pp. 167–171, 1991.
- [153] J. Jover, R. Bosque, and J. Sales, "Neural network based QSPR study for predicting pKa of phenols in different solvents," *QSAR Comb. Sci.*, vol. 26, no. 3, pp. 385–397, 2007.
- [154] J. A. Riddick and W. B. Bunger, "Techniques of Chemistry," in *Organic solvents Vol. 2*, 3th third., New York: Wiley Interscience, 1970.
- [155] D. Ajloo, B. Yoonesi, and a. Soleymanpour, "Solvent Effect on the Reduction Potential of Anthraquinones Derivatives. The experimental and Computational Studies," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 5, pp. 459–477, 2010.
- [156] P. A. Christensen and A. Hamnett, "Examples of the Application of Electrochemical Methods," in *Techniques and mechanisms in electrochemistry*, Glasgow: Chapman & Hall, 1994.
- [157] S. K. Ling-Chuna, P. J. I. Runciman, K. D. Sales, and J. H. P. Utlely, "Electro-organic reactions. Part 34. Kinetic basicities of some electrogenerated organic dianions and the competition between protonation and reproporationation," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 250, pp. 373–384, 1988.
- [158] E. V. Anslyn and D. a. Doughert, *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books, 2006, pp. 259–296.
- [159] Z. Jaworska and T. Urbanski, "Infrared Spectroscopic Investigation of Metal Complexes of 1-Hydroxyanthraquinone," *Bull. L'Academie Pol. des Sci.*, vol. 17, no. 10, pp. 579–585, 1969.
- [160] S. Nor, M. Sukari, S. Azziz, W. Fah, H. Alimon, and S. Juhan, "Synthesis of New Cytotoxic Aminoanthraquinone Derivatives via Nucleophilic Substitution Reactions," *Molecules*, vol. 18, pp. 8046–8062, 2013.
- [161] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8. Wiley Interscience, 2004.
- [162] D. A. McKeown, "Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25 °C through the melting temperature," *Am. Mineral.*, vol. 90, pp. 1506–1517, 2005.

- [163] P. Charisiadis, V. G. Kontogianni, C. G. Tsiafoulis, A. G. Tzakos, M. Siskos, and I. P. Gerothanassis, "1H RMN as a structural and analytical tool of intra- and intermolecular hydrogen bonds of phenol-containing natural products and model compounds," *Molecules*, vol. 19, pp. 13643–13682, 2014.
- [164] L. J. Farrugia, "ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)," *J. Appl. Cryst.*, vol. 30, p. 565, 1997.
- [165] J. M. Friedrich, C. Ponce-de-León, G. W. Reade, and F. C. Walsh, "Reticulated vitreous carbon as an electrode material," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 561, pp. 203–217, 2004.
- [166] F. A. Rashwan, H. S. Mohran, and A. a. El-samahy, "Electrochemical Characteristics of Some Purpurins in Aqueous and Nonaqueous Solutions," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1174–1177, 2005.
- [167] E. Lewars, *Computational chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [168] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology Gold Book*, Second edi. Blackwell Science, 2014.
- [169] M. R. Truter, "Alkali Metal Complexes with Organic Ligands," in *Structure and bonding. Vol. 16*, J. D. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jorgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, and R. J. P. Williams, Eds. Spfinger-Verlag, 1973.
- [170] A. Amat, C. Miliani, A. Romanicb, and S. Fantacci, "DFT/TDDFT investigation on the UV-vis absorption and fluorescence properties of alizarin dye," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 6374–6382, 2015.
- [171] W. Furukawa, M. Takehara, Y. Inoue, and C. Kitamura, "1,4-Dihydroxy-2,3-dinitro-9,10-anthraquinone," *IUCrData*, vol. 1, no. 3, pp. 1–3, 2016.
- [172] A. Turcanu and T. Bechtold, "pH Dependent redox behaviour of Alizarin Red S (1,2-dihydroxy-9,10- anthraquinone-3-sulfonate) - Cyclic voltammetry in presence of dispersed vat dye," *Dye. Pigment.*, vol. 91, no. 3, pp. 324–331, 2011.
- [173] J. J. Li, *Name Reactions. A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*, Fifth Edit. Springer, 2014.
- [174] A. R. Katritzky and D. Topsom, "Infrared intensities: A guide to intramolecular interactions in conjugated systems," *Chem. Rev.*, vol. 77, no. 5, pp. 639–658, 1977.
- [175] J. Workman and L. Weyer, *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. Taylor & Francis Group, LLC, 2008.
- [176] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman characteristic of organic compounds*, vol. 4225. Academic Press, 1991.
- [177] P. S. Sindhu, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, First Edit. New Age International (P) Ltd., 2006.

- [178] D. N. Chin, J. a. Zerkowski, J. C. MacDonald, and G. M. Whitesides, "Strategies for the Design and Assembly of Hydrogen-bonded Aggregates in the Solid State," in *Organised Molecular Assemblies in the Solid State*, J. K. Whitesell, Ed. John Wiley & Sons, 1999, p. 185.
- [179] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, and C. D. Sherrill, "Estimates of the Ab Initio Limit for  $\pi$ - $\pi$  Interactions: The Benzene Dimer," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 36, pp. 10887–10893, 2002.
- [180] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, "The Nature of  $\pi$  –  $\pi$  Interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 14, pp. 5525–5534, 1990.
- [181] H.-K. Wu, Y.-Q. Ji, and Y. Liu, "Crystal Engineering of Supramolecular Interaction Based on Different Molecular Synthons," *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 41, pp. 1293–1298, 2011.
- [182] C. Frontana and I. González, "The Role of Intramolecular Hydrogen Bonding in the Electrochemical Behavior of Hydroxy-Quinones and in Semiquinone Stability," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 16, no. 3A, pp. 299–307, 2005.
- [183] A. Ashnagar, J. M. Bruce, P. L. Dutton, and R. C. Prince, "One- and two-electron reduction of hydroxy-1,4-naphthoquinones and hydroxy-9,10-anthraquinones. The role of internal hydrogen bonding and its bearing on the redoxchemistry of the anthracycline antitumour quinones," *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 801, pp. 351–359, 1984.
- [184] J. Gendell, W. R. Miller, and G. K. Fraenkel, "Electron spin resonance studies of hydroxysemiquinone radicals. Hydrogen-deuterium isotope effects in intramolecular hydrogen bonds," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 91, no. 6, pp. 4369–4380, 1969.
- [185] A. Ullah, A. Rauf, U. A. Rana, R. Qureshi, M. N. Ashiq, H. Hussain, H. B. Kraatz, A. Badshah, and A. Shah, "pH dependent electrochemistry of anthracenediones at a glassy carbon electrode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 3, pp. H157–H163, 2015.
- [186] R. S. Vijeth, S. G. Suresh, M. Ramaiah, M. K. Mahadevan, and H. N. Doddahalli, "Novel synthetic approach for 1,4-dihydroxyanthraquinone and the development of its lithiated salts as anode materials for aqueous rechargeable lithium-ion batteries," *New J. Chem.*, vol. 39, pp. 8534–8544, 2015.
- [187] O. L. Erdmann, "Untersuchungen über den indigo," *J. Prakt. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 321–362, 1840.
- [188] A. Laurent, "Recherches sur l'indigo," *Ann. Chim. Phys.*, vol. 3, no. 3, pp. 393–434, 1840.
- [189] C. Oberthür, B. Schneider, H. Graf, and M. Hamburger, "The elusive indigo precursors in woad (*Isatis tinctoria* L.)-identification of the major indigo precursor, isatan a, and a structure revision of isatan B," *Chem. Biodivers.*, vol. 1, pp. 174–182, 2004.
- [190] M. Yoshikawa, T. Murakami, A. Kishi, T. Sakurama, H. Matsuda, M. Nomura, H. Matsuda, and M. Kubo, "Novel indole S,O-bisdesmoside, calanthoside, the precursor glycoside of tryptanthrin, indirubin, and isatin, with increasing skin blood flow promoting effects, from two *Calanthe* species (Orchidaceae).," *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, vol. 46, no. 5, pp. 886–888, 1998.

- [191] M. Premanathan, S. Radhakrishnan, K. Kulangiappar, G. Singaravelu, V. Thirumalaiarasu, T. Sivakumar, and K. Kathiresan, "Antioxidant & anticancer activities of isatin (1H-indole-2,3-dione), isolated from the flowers of *Couroupita guianensis* Aubl.," *Indian J Med Res*, vol. 136, pp. 822–826, 2012.
- [192] L. Wei, Q. Wang, and X. Liu, "Application of thin-layer chroma-tography in quality control of Chinese medicinal preparations. II. Qualitative analysis of some Chinese medicinal preparations of Chansu.," *Yaowu Fenxi Zazhi*, vol. 2, pp. 288–291 (CA 98:95726b), 1982.
- [193] M. D'Ischia, A. Palumbo, and G. Prota, "Adrenalin oxidation revisited. New products beyond the adrenochrome stage," *Tetrahedron*, vol. 44, no. 20, pp. 6441–6446, 1988.
- [194] N. S. H. Narayana, E. Manivannan, C. Karthikeyan, and P. Trivedi, "6H-Indolo [ 2 , 3-b ] Quinoxalines : DNA and Proteins Interacting Scaffold for Pharmacological Activities," *Mini-Reviews Med. Chem.*, vol. 13, pp. 1–6, 2013.
- [195] S. Bajpai and S. Singh, "Simple and efficient microwave-assisted synthesis of quinoxaline and spiro-indole derivatives in xylene," *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 9, pp. 4830–4838, 2013.
- [196] G. Bentabed-Ababsa, A. Derdour, T. Roisnel, J. a Sáez, L. R. Domingo, and F. Mongin, "Polar [3 + 2] cycloaddition of ketones with electrophilically activated carbonyl ylides. Synthesis of spirocyclic dioxolane indolinones.," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 6, no. 17, pp. 3144–57, 2008.
- [197] G. S. Singh and Z. Y. Desta, "Isatins as privileged molecules in design and synthesis of spiro-fused cyclic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, p. 6104–6155, 2012.
- [198] S. S. Chhajed and M. S. Padwal, "Antimicrobial evaluation of some novel Schiff and Mannich bases of isatin and its derivatives with quinolin," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 209–213, 2010.
- [199] P. Pakravan, S. Kashanian, M. M. Khodaei, and F. J. Harding, "Biochemical and pharmacological characterization of isatin and its derivatives: From structure to activity," *Pharmacol. Reports*, vol. 65, pp. 313–335, 2013.
- [200] J. F. M. Da Silva, S. J. Garden, and A. C. Pinto, "The Chemistry of Isatins: A Review from 1975 to 1999," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 12, no. 3, pp. 273–324, 2001.
- [201] C. Karaaslan and S. Suzen, "Electrochemical Behavior of Biologically Important Indole Derivatives," *Int. J. Electrochem.*, vol. 2011, no. ID 154804, pp. 1–10, 2011.
- [202] V. C. Diculescu, S. Kumbhat, and A. M. Oliveira-Brett, "Electrochemical behaviour of isatin at a glassy carbon electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 575, pp. 190–197, 2006.
- [203] H. Qi and C. Zhang, "Electrogenerated chemiluminescence reaction of lucigenin with isatin at a platinum electrode," *Luminescence*, vol. 19, no. 17, pp. 21–25, 2004.
- [204] S. C. B. Oliveira, I. P. G. Fernandes, B. V. Silva, A. C. Pinto, and A. M. Oliveira-Brett, "Isatin nitro-derivatives redox behaviour," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 689, pp. 207–215, 2013.

- [205] W. C. Sumpter, J. L. Williams, P. H. Wilken, and B. Lou Willoughby, "The polarographic behavior of isatin," *J. Org. Chem.*, vol. 14, no. 5, pp. 713–722, 1949.
- [206] F. A. Rashwan, "Determination of A . C . Impedance Spectroscopic and Cyclic Voltammetric Behavior of Some Heterocarbonyl Compounds in Both Aprotic and Aqueous Media Farouk A . Rashwan," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1153–1157, 2005.
- [207] H. Xu, D. Wang, W. Zhang, W. Zhu, K. Yamamoto, and L. Jin, "Determination of isatin and monoamine neurotransmitters in rat brain with liquid chromatography using palladium hexacyanoferrate modified electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 577, pp. 207–213, 2006.
- [208] E. Labisbal, A. Sousa-pedrares, W. Kaminsky, and X. Douglas, "Structure of N-Methylisatin N ( 4 ) -Dimethylthiosemicarbazone and its Electrochemically Synthesized 6-Coordinate Cadmium ( II ) Complex," *Zeitschrift fur Naturforsch. B*, vol. 57, pp. 908–913, 2002.
- [209] I. P. G. Fernandes, B. V. Silva, B. N. M. Silva, A. C. Pinto, S. C. B. Oliveira, and A. M. Oliveira-Brett, "Isatin halogen-derivatives redox behaviour," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 780, pp. 75–83, 2016.
- [210] K. Naik, A. R. G. Prasad, Y. S. Narasimha, and L. R. K. R. Ravindranath, "Novel Mannich bases bearing pyrazolone moiety Synthesis, characterization and electrochemical studies," *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 57–79, 2013.
- [211] G. Farnia, G. Capobianco, and A. Romanin, "Polarographic behaviour of isatin and some of its derivatives in DMF," *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 45, pp. 397–404, 1973.
- [212] A. K. Gupta and R. S. Sindal, "A comparative study of electrochemical reduction of isatin and its synthesized Schiff bases at HMDE," *J. Chem. Sci.*, vol. 121, no. 3, pp. 347–351, 2009.
- [213] P. H. Given, M. E. Peover, and J. Schoen, "Polarography of some aromatic carbonyl compounds in dimethylformamide," *J. Chem. Soc.*, pp. 2674–2679, 1958.
- [214] R. Hosseinzadeh, Y. Sarrafi, and H. Khaledi, "Simple and Efficient Method for the Preparation of 5-Bromoisatins," *Casp. J. Chem.*, vol. 1, pp. 67–71, 2012.
- [215] A. H. Reidies, D. Jensen, and M. Guisti, "How Oxidation of Indigo Contributes To the Yellowing of Acid Washed Denim," *Text. Chem. Color.*, vol. 24, no. 5, pp. 26–30, 1992.
- [216] M. M. Sousa, C. Miguel, I. Rodrigues, a J. Parola, F. Pina, J. S. Seixas de Melo, and M. J. Melo, "A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 7, pp. 1353–1359, 2008.
- [217] N. Kuramoto and T. Kitao, "Communications Contribution of Singlet Oxygen to the Photofading of Indigo," *J. Soc. Dye. Colour.*, vol. 95, pp. 257–261, 1979.
- [218] N. Gandra, A. T. Frank, O. Le Gendre, N. Sawwan, D. Aebisher, J. F. Liebman, K. N. Houk, A. Greer, and R. Gao, "Possible singlet oxygen generation from the photolysis of indigo dyes in methanol, DMSO, water, and ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate," *Tetrahedron*, vol. 62, pp. 10771–10776, 2006.

- [219] P. Novotna, J. J. Boon, J. van der Horst, and V. Pacakova, "Photodegradation of indigo in dichloromethane solution," *Color. Technol.*, vol. 119, pp. 121–127, 2003.
- [220] R. Campos, a. Kandelbauer, K. H. Robra, A. Cavaco-Paulo, and G. M. G??bitz, "Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*," *J. Biotechnol.*, vol. 89, pp. 131–139, 2001.
- [221] S. Smitha, S. N. Pandeya, J. P. Stables, and S. Ganapathy, "Anticonvulsant and sedative-hypnotic activities of N-acetyl/ methyl isatin derivatives," *Sci. Pharm.*, vol. 76, pp. 621–636, 2008.
- [222] K. L. Vine, J. M. Locke, M. Ranson, K. Benkendorff, S. G. Pyne, and J. B. Bremner, "In vitro cytotoxicity evaluation of some substituted isatin derivatives," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 15, pp. 931–938, 2007.
- [223] G. Chen, Y. Wang, X. Hao, S. Mu, and Q. Sun, "Simple isatin derivatives as free radical scavengers: Synthesis, biological evaluation and structure-activity relationship.," *Chem. Cent. J.*, vol. 5, no. 37, pp. 1–5, 2011.
- [224] D. Ronen, L. Sherman, S. Bar-Nun, and Y. Teitz, "N-methylisatin-beta-4',4'-diethylthiosemicarbazone, an inhibitor of Moloney leukemia virus protein production: characterization and in vitro translation of viral mRNA.," *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 31, no. 11, pp. 1798–1802, 1987.
- [225] G. Kiran, T. Maneshwar, Y. Rajeshwar, and M. Sarangapani, "Microwave-Assisted Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Antioxidant Activity of Some New Isatin Derivatives," *J. Chem.*, vol. 2013, no. Article ID 192039, pp. 1–7, 2013.
- [226] H. Kobayashi, A. Kobayashi, and H. Tajima, "Studies on molecular conductors: From organic semiconductors to molecular metals and superconductors," *Chem. - An Asian J.*, vol. 6, pp. 1688–1704, 2011.
- [227] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa, "Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, pp. 1623–1628, 2007.
- [228] Q. Meng and W. Hu, "Recent progress of n-type organic semiconducting small molecules for organic field-effect transistors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 14152, 2012.
- [229] A. Mishra and P. Bäuerle, "Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy technology," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, pp. 2020–2067, 2012.
- [230] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, and X. Zhan, "N-Type organic semiconductors in organic electronics," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 3876–3892, 2010.
- [231] L. Baiocchi, M. Giannangeli, V. Rossi, V. Ambrogi, G. Grandolini, and L. Perioli, "Synthesis and antimicrobial activity of some new indolo[2,1-b]quinazolin-6(12H)ones," *Farmaco*, vol. 48, no. 4, pp. 487–501, 1993.
- [232] O. Meth-Cohn and S. Goon, "Synthetic applications of umpoled Vilsmeier reagents - A new simple one-pot route to isatins from formamides," *Tetrahedron Lett.*, vol. 37, no. 52, pp. 9381–9384, 1996.

- [233] L. A. Casey, R. Galt, and M. Page, "The mechanisms of hydrolysis of the  $\gamma$ -Lactam satin and its derivatives," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 1, pp. 23–28, 1993.
- [234] W. C. Sumpter, "The chemistry of isatin," *Chem. Rev.*, vol. 34, pp. 393–434, 1944.
- [235] P. D. Popp, "The chemistry of isatin," *Adv. Heterocycl. Chem.*, vol. 18, pp. 1–58, 1975.
- [236] M. G. Bursavich, A. M. Gilbert, S. Lombardi, K. E. Georgiadis, E. Reifenberg, C. R. Flannery, and E. a. Morris, "5'-phenyl-3'H-spiro[indoline-3,2'-[1,3,4]thiadiazol]-2-one inhibitors of ADAMTS-5 (Aggrecanase-2)," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 17, pp. 5630–5633, 2007.
- [237] A. Jarrahpour and D. Khalili, "Synthesis of some mono- and bis-spiro- $\beta$ -lactams of benzylisatin," *Tetrahedron Lett.*, vol. 48, pp. 7140–7143, 2007.
- [238] D. Basavaiah and K. R. Reddy, "Simple and one-pot protocol for synthesis of indene-spirooxindoles involving tandem Prins and Friedel-Crafts reactions," *Org. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 57–60, 2007.
- [239] K. L. Vine, J. M. Locke, M. Ranson, S. G. Pyne, and J. B. Bremner, "An investigation into the cytotoxicity and mode of action of some novel N-alkyl-substituted isatins," *J. Med. Chem.*, vol. 50, pp. 5109–5117, 2007.
- [240] L. Zhou, Y. Liu, W. Zhang, P. Wei, C. Huang, J. Pei, Y. Yuan, and L. Lai, "Isatin compounds as noncovalent SARS coronavirus 3C-like protease inhibitors," *J. Med. Chem.*, vol. 49, pp. 3440–3443, 2006.
- [241] W. Chu, J. Rothfuss, A. Avignon, D. Zhou, R. S. Hotchkiss, and R. H. Mach, "Isatin sulfonamide analogs containing a Michael addition acceptor: A new class of caspase 3/7 inhibitors," *J. Med. Chem.*, vol. 50, no. 15, pp. 3751–3755, 2007.
- [242] K. Kopka, A. Faust, P. Keul, S. Wagner, H. J. Breyholz, C. Hölte, O. Schober, M. Schäfers, and B. Levkau, "5-Pyrrolidinylsulfonyl isatins as a potential tool for the molecular imaging of caspases in apoptosis," *J. Med. Chem.*, vol. 49, pp. 6704–6715, 2006.
- [243] S. J. Garden, J. C. Torres, L. E. da Silva, and A. C. Pinto, "A convenient methodology for the N-alkylation of isatin compounds," *Synth. Commun. An Int. J. Rapid Commun. Synth. Org. Chem.*, vol. 28, no. 9, pp. 1679–1689, 1998.
- [244] S. J. Shuttleworth, D. Nasturica, C. Gervais, M. a Siddiqui, R. F. Rando, and N. Lee, "Parallel synthesis of isatin-based serine protease inhibitors," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 10, pp. 2501–2504, 2000.
- [245] Y. Torisawa, T. Nishi, and J. I. Minamikawa, "An efficient conversion of 5-nitroisatin into 5-nitroindole derivative," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 11, pp. 829–832, 2001.
- [246] M. S. Shmidt, A. M. Reverdito, L. Kremenchuzky, and I. A. Perillo, "Simple and efficient microwave assisted N-alkylation of isatin," *Molecules*, vol. 13, pp. 831–840, 2008.
- [247] N. I. Gidopoulos and S. Wilson, Eds., *The fundamentals of electron density, density matrix and density functional theory in atoms, molecules and the solid state*. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2003.

- [248] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, Inc., 1989.
- [249] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, and G. C. Bazan, "Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 2367–2371, 2011.
- [250] J.-L. Bredas, "Mind the gap!," *Mater. Horiz.*, vol. 1, pp. 17–19, 2014.
- [251] T. Koopmans, "Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms," *Physica*, vol. 1, no. 1–6, pp. 104–113, 1934.
- [252] Y. Xie, Y. Shuku, M. M. Matsushita, and K. Awaga, "Thiadiazole dioxide-fused picene: acceptor ability, anion radical formation, and n-type charge transport characteristics.," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 50, pp. 4178–4180, 2014.
- [253] K. R. J. Thomas and P. Tyagi, "Synthesis, spectra, and theoretical investigations of the triaryl amines based on 6 H -indolo[2,3- b ]quinoxaline," *J. Org. Chem.*, vol. 75, no. 23, pp. 8100–8111, 2010.
- [254] A. M. Shaikh, B. K. Sharma, and R. M. Kamble, "Photophysical, electrochemical and thermal studies of 5-methyl-5H-benz[g]indolo[2,3-b]quinoxaline derivatives: Green and yellow fluorescent materials," *Can. Chem. Trans.*, vol. 3, no. 2, pp. 158–170, 2015.
- [255] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 3, pp. 515–520, 2009.
- [256] G. Li, B. Zhao, C. Kang, Z. Lu, C. Li, H. Dong, W. Hu, H. Wu, and Z. Bo, "Side chain influence on the morphology and photovoltaic performance of 5-fluoro-6-alkyloxybenzothiadiazole and benzodithiophene based conjugated polymers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 10710–10717, 2015.
- [257] A. Gupta and R. S. Sindal, "Cyclic voltammetric behaviour of isatin on HMDE in different conditions," *J. Ind. Chem. Soc.*, vol. 84, no. 6, pp. 688–692, 2007.
- [258] P. Berci-Filho, F. H. Quina, M. H. Gehlen, M. J. Politi, M. G. Neumann, and T. C. Barros, "Photophysics of ambident organic anions I," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 92, pp. 155–161, 1995.
- [259] P. Kruk, H. Stankovičová, R. Bodor, A. Gáplovský, and M. Masár, "A study on the alkaline hydrolysis of isatin- $\beta$ -thiosemicarbazone by capillary electrophoresis with enhanced sample loadability," *J. Chromatogr. A*, vol. 1237, pp. 122–127, 2012.
- [260] A. S. Al-Ayed, M. S. Ali, H. a. Al-Lohedan, A. M. Al-Sulaim, Z. a. Issa, and Kabir-ud-Din, "Micellar effects on the alkaline hydrolysis of isatin and its derivatives," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 357, no. 2, pp. 393–399, 2011.
- [261] V. Srikanth, P. Shyamala, A. Satyanarayana, and P. V. S. Rao, "Alkaline hydrolysis of isatin in the presence of mixed CTAB and Triton X-100 micellar systems : Micellisation and kinetic investigations," *Indian J. Chem.*, vol. 51A, pp. 1701–1705, 2012.

- [262] H. M. A. El-Nader and M. N. H. Moussa, "Solvent effect on the kinetics of the basic hydrolysis of isatin," *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 44, no. 9, pp. 1641–1646, 1996.
- [263] R. F. Radman, A. M. Ismail, and N. a. Al-Jallal, "Kinetics of the alkaline hydrolysis of isatin and N-methylisatin in water and water-N,N-dimethylacetamide mixtures," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 14, no. 2, pp. 223–229, 2010.
- [264] Y. Chi, H. Chen, and G. Chen, "Electrochemical reduction of isatic acid at mercury electrodes in aqueous media," *Anal. Chim. Acta*, vol. 354, pp. 365–373, 1997.
- [265] D. J. Cram, *Fundamentals of carbanion chemistry*. Academic Press, 1965.
- [266] D. Swern, *Organic Peroxides*, vol. II. Wiley Interscience. Wiley and Sons, 1971, pp. 708–712.
- [267] P. G. Mahajan, D. P. Bhopate, G. B. Kolekar, and S. R. Patil, "N-methyl isatin nanoparticles as a novel probe for selective detection of Cd<sup>2+</sup> ion in aqueous medium based on chelation enhanced fluorescence and application to environmental sample," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 220, pp. 864–872, 2015.
- [268] V. B. Singh, A. Gupta, and M. K. Singh, "Ab initio and DFT investigations for the isatin dimer," *J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 909, no. 1–3, pp. 6–8, 2009.
- [269] W. J. Houlihan, Ed., "Indoles part one," in *The chemistry of heterocyclic compounds*, John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [270] M. T. Silva and J. C. Netto-Ferreira, "Laser flash photolysis study of the photochemistry of isatin and N-methylisatin," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 162, pp. 225–229, 2004.
- [271] G. Haucke, B. Seidel, and A. Graness, "The photochemistry of isatin," *J. Photochem.*, vol. 37, pp. 139–146, 1987.
- [272] Q. Miao, X. Chi, S. Xiao, R. Zeis, M. Lefenfeld, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, and C. Nuckolls, "Organization of acenes with a cruciform assembly motif," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 4, pp. 1340–1345, 2006.
- [273] A. Misra, P. Kumar, R. Srivastava, S. K. Dhawan, M. N. Kamalasanan, and S. Chandra, "Electrochemical and optical studies of conjugated polymers for three primary colours," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 43, pp. 921–925, 2005.
- [274] J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, C. F. R. A. C. Lima, A. Mendes, and L. M. N. B. F. Santos, "Optical band gaps of organic semiconductor materials," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 58, pp. 51–60, 2016.
- [275] R. Könenkamp, *Photoelectric properties and applications of low-mobility semiconductors*. Springer, 2002.
- [276] G. Thomas, "Materials science: Invisible circuits," *Nature*, vol. 389, pp. 907–908, 1997.
- [277] J. F. Wager, D. A. Keszler, and R. E. Presley, *Transparent electronics*, vol. 53. Springer, 2008, p. 212.

- [278] A. Facchetti and T. J. Marks, Eds., *Transparent electronics: From synthesis to applications*. John Wiley & Sons Ltd, 2010, p. 448.
- [279] C. W. Lin, Y. Tai, D. J. Liaw, M. C. Chen, Y. C. Huang, C. T. Lin, C. W. Huang, Y. J. Yang, and Y. F. Chen, "Towards transparent electronics: Fabrication of an organic transistor with a wide bandgap polymer," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 57–59, 2012.
- [280] B. J. Cornil, D. Beljonne, J. Calbert, J. Brédas, J. Cornil, D. Beljonne, J. Calbert, and J.-L. Brédas, "Interchain interactions in organic  $\pi$ -conjugated materials: Impact on electronic structure, optical response, and charge transport," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 14, pp. 1053–1067, 2001.
- [281] A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, and K. I. Grandberg, "(2,3-Dioxindolinyln) (triphenylphosphine-P) gold (I)," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. C54, pp. 54–56, 1998.
- [282] M. O. Banikhaled, J. D. Mottishaw, and H. Sun, "Steering power of perfluoroalkyl substituents in crystal engineering: Tuning the  $\pi$ - $\pi$  distance while maintaining the lamellar packing motif for aromatics with various sizes of  $\pi$ -conjugation," *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, pp. 2235–2242, 2015.
- [283] E. V. Mironova, a. V. Bogdanov, D. B. Krivolapov, L. I. Musin, I. a. Litvinov, and V. F. Mironov, "X-ray crystallographic study of diversely substituted isatin derivatives," *J. Mol. Struct.*, vol. 1079, pp. 87–93, 2015.
- [284] W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, "Purification of Laboratory Chemicals," in *Journal of Organometallic Chemistry*, 7th ed., Elsevier Inc., 2013.
- [285] J. W. Cretzmeyer, "Process for producing anhydrous lithium perchlorate," US Patent 3,075,827, 1963.
- [286] D. B. G. Williams and M. Lawton, "Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants," *J. Org. Chem.*, vol. 75, pp. 8351–8354, 2010.
- [287] R. M. Fernanda, "Estudios de propiedades fisicoquímicas de heterociclos derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido," UNLP, 2009.
- [288] Oxford Diffraction Ltd., "CrysAlisPro." 2009.
- [289] G. M. Sheldrick, "SHELXS-97 Program for Crystal Structure Resolution." University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [290] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97 Program for Crystal Structure Resolution." University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [291] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, and J. Van De Streek, "Mercury: Visualization and analysis of crystal structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 39, pp. 453–457, 2006.