



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**LA INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA APLICADA A LA
REDUCCIÓN DE CETONAS CICLÍCAS**

TESIS presentada por

LUIS NIETO LEMUS

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
Requisito parcial para obtener el grado de:**

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

INGENIERÍA QUÍMICA

Asesores:

Dr. Horacio González Rodríguez (FIQ-UMSNH)

Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña (FQ-UNAM)

Morelia, Michoacán

Marzo de 2011

RESUMEN

LA INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA APLICADA A LA REDUCCIÓN DE CETONAS CICLÍCAS

Luis Nieto Lemus

Marzo del 2011

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Asesores: Dr. Horacio González Rodríguez (FIQ-UMSNH)

Dr. Carlos Mauricio De La Cruz Castro Acuña (FQ-UNAM)

La electroquímica en medios no acuosos es una de las áreas que más desarrollo tiene en la actualidad, ya que permite establecer un vínculo muy interesante entre las técnicas experimentales de la química orgánica tradicional y los procesos de transferencia de carga. Entre los campos más promisorios podemos mencionar la electrosíntesis, la electrocatálisis y el estudio de reacciones electroquímicas de compuestos orgánicos como un elemento de apoyo en la determinación de mecanismos de reacción. En base a lo anterior, mediante este trabajo se buscó obtener mayor información relacionada con las propiedades electroquímicas de cetonas rígidas y la posible correlación con propiedades fisicoquímicas. Además, se buscaron condiciones de operación favorables para llevar a cabo procesos electroquímico, mismas que podrán ser utilizada como un referente para el diseño de reactores electroquímicos.

La metodología seguida consistió en realizar primero la síntesis de trans-2-decalonas sustituidas en C-10, para posteriormente encontrar las condiciones experimentales más favorables para llevar a cabo la reducción electroquímica (electrólito soporte, disolvente, electrodo de trabajo, electrodo auxiliar o contraelectrodo, electrodo de referencia, concentración del electrólito soporte y de cetona) y finalmente el estudio mediante voltametría cíclica de la reducción de las cetonas cíclicas, buscando una posible correlación de los valores obtenidos con propiedades fisicoquímicas de las cetonas.

En este estudio se encontró que se requieren potenciales muy negativos para poder llevar a cabo la reducción de las cetonas cíclicas, observándose que es un proceso controlado por la transferencia de carga. La rigidez de las cetonas cíclicas exhibe poco efecto sobre el potencial de inicio y el potencial de pseudo pico. Diferentes sustituyentes provocan un corrimiento del potencial de inicio de reducción hacia valores menos negativos, lo cual no sucede con los potenciales de pseudo pico. Se encontró una buena correlación de las propiedades fisicoquímicas con el potencial de inicio de reducción, por lo que el potencial de inicio de reducción se considera una buena opción para estudiar el efecto del sustituyente remoto.

THE ELECTROCHEMICAL ENGINEERING APPLIED TO THE REDUCTION OF CYCLIC KETONES

ABSTRACT

Up-to date, electrochemistry in aqueous media is a very developed area, because allows to establish very interesting links between experimental techniques in traditional organic chemistry and process with electronic charge transfer. Among the most promissory fields it is possible to mention electro-synthesis, electro-catalysis and the study of electrochemical reactions of organic compounds to be used as support tools in the determination of reaction mechanisms. On these bases, this work tries to obtain more information related to electrochemical properties of rigid ketones and their correlation with physicochemical properties. Additionally, operating conditions that favour electrochemical processes were found, in order to use them as reference on the design of electrochemical reactors.

The methodology followed along this work started with the synthesis of trans-2-decalones substituted in C-10. Later the most favourable experimental conditions (electrolyte, support, solvent, working electrode, counter-electrode, reference electrode, concentration of the supporting electrolyte and the ketone) for the electrochemical reduction were found. Finally, reduction of the cyclic ketones using the cyclic voltammetry technique was studied, looking for a possible correlation between obtained values with physicochemical properties of the ketones.

It was found that very negative potentials are required to electrochemically reduce cyclic ketones, noticing that charge transfer is the controlling step. The rigidity of the cyclic ketones exhibits small effect on the initial potential and the pseudo-peak potential. The different substituents provoke a landslide of the initial reduction potential towards less negative values, which does not happen with the pseudo-peak potentials. Good correlation of the physicochemical properties with the initial reduction potential was found, therefore the initial reduction potential is considered to be a good option to study the effect of the remote substituent in trans-2-decalones substituted in C-10.

ÍNDICE

	No. Página
Resumen	iii
Lista de Tablas	iv
Lista de Figuras	v
Nomenclatura	ix
Agradecimientos	x
Glosario	xi
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Generalidades.	1-1
1.2 Objetivos.	1-5
1.3 Justificación.	1-6
1.4 Alcance.	1-8
1.5 Hipótesis	1-9
Capítulo 2. Marco Teórico	
2.1 Importancia del desarrollo de tecnologías limpias.	2-1
2.2 Fundamentos de la voltametría cíclica.	2-5
2.3 Efectos de las reacciones químicas acopladas.	2-16
2.4 Instrumentación para voltametría cíclica.	2-24
2.5 Recomendaciones para presentar el reporte de potenciales de electrodo en solventes no acuosos.	2-25
2.6 Sistemas REDOX de referencia recomendados.	2-26
2.7 Recomendaciones para la medición de potenciales de electrodo en disolventes no acuosos.	2-28
2.8 Recomendaciones para informar los potenciales de electrodo en disolventes no acuosos contra un sistema redox de referencia	2-29
Capítulo 3. Antecedentes	3-1
Capítulo 4. Metodología	
4.1 Metodología general y equipo utilizado	4-1
4.2 Síntesis y purificación de compuestos	4-5
4.3 Determinación de las condiciones experimentales óptimas para el estudio de reducción	4-13

ÍNDICE

	No. Página
electroquímica de cetonas cíclicas mediante voltametría cíclica:	
4.3.1 Medios apróticos.	4-29
4.3.2 Medios protonados.	4-32
4.3.3 Medios apróticos con adición de donadores de protones.	4-35
4.4 Procedimiento experimental para el estudio electroquímico.	4-36
Capítulo 5. Resultados	
5.1 Adamantan-2-onas sustituidas en C-5	5-1
5.2 Ciclohexanonas sustituidas en C-4	5-16
5.3 Trans-2-Decalonas sustituidas en C-10	5-23
5.4 Efecto de la rigidez de cetonas cíclicas en el potencial de reducción	5-27
5.5 Discusión general de resultados	5-30
Capítulo 6. Conclusiones.	6-1
Bibliografía	7-1
Apéndice	A-1
(Voltametría cíclica del ferroceno)	

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2-1	Mecanismos electroquímicos que involucran reacciones químicas acopladas.	2-21
2-2	Diferencias entre los valores de $E_{1/2}$ o $\frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$, para el ferroceno y tetrafenilborato de bis(bifenil)cromo (ΔE) en soluciones de perclorato de tetraetilamonio 0.1 M y soluciones de perclorato de tetrabutilamonio 0.1 M en 22 solventes, temperatura de 298 K.	2-26
3-1	Electrorreducciones preparativas de ciclohexanona (1) usando un cátodo de mercurio [0.1 M (TBA ⁺)BF ₄ ⁻].	3-3
3-2	Electrorreducciones de cetonas cíclicas en isopropanol y en H ₂ SO ₄ - H ₂ O - MeOH.	3-6
3-3	Polarografía de ciclohexanona 1.00 mM.	3-7
4-1	Intervalo de potencial (vs. Ag/AgCl) para cada electrodo de trabajo considerados en la electroreducción de cetonas cíclicas.	4-16
5-1	Potenciales de reducción de 5 - X - Adamantan - 2 - onas.	5-3
5-2	Efecto del sustituyente remoto en la corriente de pico en adamantan - 2 - onas.	5-6
5-3	Propiedades Fisicoquímicas de 5 - X - Adamantan - 2 - onas.	5-9
5-4	Potenciales de reducción de ciclohexanonas sustituidas en C-4.	5-16
5-5	Potenciales de reducción de trans-2-decalonas sustituidas en C-10.	5-23
5-6	Efecto de la rigidez de cetonas cíclicas en el potencial de reducción.	5-27
A-1	Voltametría cíclica del ferroceno en etanol.	8-1
A-2	Voltametría cíclica del ferroceno en metanol.	8-1
A-3	Voltametría cíclica del ferroceno en HOAc 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH ₃ CN.	8-4
A-4	Voltametría cíclica del ferroceno en Fenol 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH ₃ CN.	8-4
A-5	Voltametría cíclica del ferroceno en Hidroquinona 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH ₃ CN.	8-5
A-6	Voltametría cíclica del ferroceno en PTBA 0.1 M en CH ₃ CN.	8-12
A-7	Voltametría cíclica del ferroceno en PTBA 0.1 M en DMF.	8-13
A-8	Voltametría cíclica del ferroceno a 100 mV/s.	8-13

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
2-1	Las tres formas de transporte de masa. Se han empleado diferentes escalas de distancia para construir las ilustraciones y los perfiles.	2-6
2-2	Condiciones de frontera de electrodo para perfiles de concentración típica obtenidos en la voltametría cíclica.	2-8
2-3	Señal de excitación típica para la voltametría cíclica - curva de potencial triangular con potenciales de cambio a 0.8 y -0.2 V vs SCE.	2-10
2-4	Voltamograma del $K_3Fe(CN)_6$ 6 mM en KNO_3 1 M. El barrido inicia a 0.8 V vs SCE en la dirección negativa a 50 mV/s.	2-11
2-5	Perfiles concentración-distancia (C - x) para el voltamograma de la figura 2-4.	2-13
2-6	Voltamograma del cloranfenicol 3.3 mg/25 ml en buffer de acetato 0.1 M, pH 4.62. Electrodo de pasta de carbón.	2-16
2-7	Voltamograma del 2,6-di-tert-butil-4-etilfenolato 1.42 mM, en un electrodo de platino (0.36 cm^2) en acetonitrilo con electrólito $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0.10 M.	2-18
2-8	Voltamograma de 1,2-dibromo ciclohexano 2.0 mM, 4, en un electrodo de gota de mercurio congelado en butironitrilo con $(n-C_4H_9)_4NClO_4$ 0.10 M como electrólito.	2-19
2-9	Voltamograma para una transferencia de carga reversible seguida de una etapa química irreversible para diversas relaciones de constante de rapidez química y velocidad de barrido.	2-20
2-10	Relación de las corrientes de pico anódico a catódico como una función de la velocidad de barrido de potencial para diferentes mecanismos electroquímicos.	2-22
2-11	Relación de la velocidad de cambio de potencial como una función de la velocidad de barrido para diferentes mecanismos electroquímicos.	2-22
2-12	Celda Electroquímica típica.	2-23
4-1	Celda de tres electrodos con camisa de temperatura constante y conexiones de los electrodos.	4-1
4-2	Vista frontal del Cell Stand (Analizador electroquímico BAS 100 B serie 696).	4-2
4-3	Esquema del equipo para la purificación de nitrógeno.	4-3
4-4	Características principales de los electrodos empleados.	4-3
4-5	Intervalo de potencial para electrodos de trabajo: Pasta de carbón, carbón vítreo, níquel y oro.	4-17

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
4-6	Intervalo de potencial para electrodos de trabajo: paladio, plata y platino.	4-18
4-7	Intervalo de potencial para soluciones 0.3 M de electrólito soporte en acetonitrilo: $(C_4H_9)_4NClO_4$, $(C_2H_5)_4NClO_4$ y $(C_2H_5)_4N(BF_4)$ intervalo de 0 a -3.2 V.	4-20
4-8	Intervalo de potencial para soluciones 0.3 M de electrólito soporte en acetonitrilo: $LiClO_4$ y $C_{23}H_{43}NO_3S$ intervalo de 0 a -3.2 V.	4-21
4-9	Intervalo de potencial para soluciones 0.3 M del electrólito soporte en acetonitrilo: $LiClO_4$, $C_{23}H_{43}NO_3S$ y $(C_4H_9)_4NClO_4$ intervalo de 0 a 3.2 V.	4-22
4-10	Intervalo de potencial para soluciones 0.3 M del electrólito soporte en acetonitrilo: $(C_2H_5)_4NClO_4$ intervalo de 0 a 2.7 V.	4-23
4-11	Efecto del oxígeno disuelto.	4-24
4-12	Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica en presencia de oxígeno disuelto	4-25
4-13	Voltamogramas de la Fenilciclohexanona y 4 Metoxiciclohexanona en PTBA 0.3 M en CH_3CN .	4-26
4-14	Voltamogramas comparativos de la 4 Fenilciclohexanona con electrodos de referencias de $Ag/AgCl$ y alambre de plata.	4-27
4-15	Voltametría cíclica de la solución de PTBA 0.3 M en CH_3CN .	4-29
4-16	Voltametría cíclica de la ciclohexanona 8 mM en solución de PTBA 0.3. M en CH_3CN .	4-30
4-17	Voltametría de 4- <i>t</i> -ciclohexanona en PTBA en CH_3CN .	4-31
5-1	Voltametría de adamantan-2-ona en PTBA en CH_3CN .	5-1
5-2	Voltamograma de 5 Fenil adamantan-2-ona en PTBA en CH_3CN .	5-3
5-3	Voltamograma de 5 Acetato adamantan-2-ona en PTBA en CH_3CN .	5-4
5-4	Voltamograma de 5 Cloro adamantan-2-ona en PTBA en CH_3CN	5-4
5-5	Voltamograma de 5 Bromo adamantan-2-ona en PTBA en CH_3CN .	5-5

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
5-6	Voltamograma de 5 Hidroxi adamantan-2-ona en PTBA en CH ₃ CN.	5-5
5-7	Corrimiento de potenciales de inicio en función del sustituyente en adamantan-2-onas sustituidas en C-5.	5-7
5-8	Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica de la 5 acetato adamantan-2-ona en PTBA en CH ₃ CN.	5-8
5-9	Relación del momento dipolar y el potencial de pico.	5-9
5-10	Relación entre el momento dipolar y potencial de inicio.	5-10
5-11	Relación entre el potencial de ionización y el potencial de inicio.	5-10
5-12	Relación entre el potencial de ionización y el potencial de pico.	5-11
5-13	Relación entre afinidad electrónica y el potencial de inicio.	5-11
5-14	Relación entre afinidad electrónica y potencial de pico.	5-12
5-15	Relación entre constante de Taft y potencial de inicio.	5-12
5-16	Relación entre constante de Taft y el potencial de pico.	5-13
5-17	Efecto del corrimiento de los potenciales de inicio debido al sustituyente en ciclohexanonas sustituidas en C-4.	5-17
5-18	Voltamograma de la Ciclohexanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-17
5-19	Voltamograma de la 4 Cloro ciclohexanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-18
5-20	Voltamograma de la 4 Etil ciclohexanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-18
5-21	Voltamograma de la 4 Fenil ciclohexanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-19
5-22	Voltamograma de la 4 Metoxi ciclohexanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-19
5-23	Voltamograma de la 4 Terbutil ciclohexanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-20
5-24	Voltamograma de la 4 Metil ciclohexanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-20
5-25	Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica de la 4 Cloro ciclohexanona	5-21

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
5-26	Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica de la 4 Metoxi ciclohexanona.	5-22
5-27	Voltamograma de la Decalona en PTBA en CH ₃ CN.	5-23
5-28	Voltamograma de la Trans-10-carbemetoxi decal-2-ona en PTBA en CH ₃ CN	5-24
5-29	Voltamograma de la Trans-10-carboxi decal-2-ona en PTBA en CH ₃ CN.	5-24
5-30	Voltamograma de la Trans-10-cloro decal-2-ona en PTBA en CH ₃ CN	5-25
5-31	Voltamograma de la Trans-10-bromo decal-2-ona en PTBA en CH ₃ CN	5-25
5-32	Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica de la Trans-10-carbemetoxi decal-2-ona.	5-26
5-33	Voltamograma de la ciclohexanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-28
5-34	Voltamograma de la decalona en PTBA en CH ₃ CN.	5-28.
5-35	Voltamograma de la adamantanona en PTBA en CH ₃ CN.	5-29

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
$J(x,t)$	Flux de masa
C	Concentración
ϕ	Potencial electrostático
v_x	Velocidad hidrodinámica
D	Coefficiente de difusión
F	Constante de Faraday
n	Número de electrones transferidos
A	Área del electrodo
E	Potencial de electrodo
E^0	Potencial formal del electrodo
k_f	Constante de rapidez de transferencia electrónica
k^0	Constante de rapidez de transferencia electrónica heterogénea estándar
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura absoluta
α	Coefficiente de transferencia
v	Velocidad de barrido
i_{pc}	Corriente de pico catódico
i_{pa}	Corriente de pico anódico
$E_{1/2}$	Potencial de media onda

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme la oportunidad de superarme académica y profesionalmente.

A mi familia por el apoyo incondicional que siempre me ha brindado y por alentarme a superarme continuamente.

A mis amigos quienes me han brindado su amistad incondicional y por el apoyo que en todo momento me han dado.

A los profesores del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería Química (UMSNH) por compartir sus conocimientos y experiencias.

A mis asesores, el Dr. Horacio González Rodríguez (FIQ-UMSNH) y el Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña (FQ-UNAM) por las facilidades brindadas y asesoría durante el desarrollo de este trabajo.

GLOSARIO

Ánodo	Electrodo donde se lleva a cabo la oxidación.
Cátodo	Electrodo donde se lleva a cabo la reducción.
Potencial de celda	La suma de los potenciales eléctricos en una celda electroquímica involucrados en todos los procesos redox que se llevan a cabo en la misma.
Celda Electroquímica	Dispositivo que implica la presencia de corrientes farádicas como resultado de reacciones químicas redox.
Electrodo	Conductor o semiconductor eléctrico en una celda electroquímica, es la fase conductora donde ocurre la transferencia electrónica.
Potencial de equilibrio	Potencial asociado con un electrodo donde todos los procesos redox están en equilibrio; la corriente neta es cero en estas condiciones y el potencial de electrodo está dado por la ecuación de Nernst.
Media celda	Compartimento del ánodo o cátodo en una celda electroquímica, incluyendo todas las reacciones que ocurran en ese electrodo en particular.
Electrodo de referencia	Electrodo que puede mantener un potencial constante durante las variaciones de las condiciones experimentales.
Electrodo de trabajo	Electrodo en el cual se lleva a cabo el proceso redox en estudio.
Contraelectrodo	Es un electrodo que se emplea en celdas de tres electrodos, que se emplea solamente para hacer conexión eléctrica al electrolito, para de esta manera poder aplicar una corriente al electrodo de trabajo. Dado que el proceso que ocurre sobre este electrodo no es de importancia, suele emplearse un material inerte (metal noble o grafito) para evitar su disolución. También se lo conoce como electrodo auxiliar.
Electrolito soporte	Sustancia iónica que está presente en una solución para asegurar su conductividad y que reduce los efectos de migración en la solución sin que sufra un proceso redox.
Voltametría	Técnica electroanalítica en las que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo (denominado electrodo de trabajo) sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad eléctrica que circula por este electrodo. La intensidad medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

En los últimos años han tomado popularidad los términos **Química Verde** o **Química Sustentable**: "la química de los productos y procesos químicos no contaminantes del medio ambiente, que producen un beneficio para la humanidad y que son económicamente redituables para el mercado". Los métodos electroquímicos son particularmente "verdes", el reactivo es el electrón y la ausencia de subproductos convierte a las preparaciones electroquímicas de compuestos orgánicos (Electrosíntesis Orgánica) en métodos atractivos para la síntesis de productos farmacéuticos, agroquímicos, productos naturales complejos, una amplia variedad de interesantes intermediarios de reacción, precursores tales como drogas intermediarias quirales y otros productos de la química fina.

Los procesos electroquímicos industriales están entre las tecnologías químicas más interesantes e innovadoras, particularmente en los casos en que se busquen síntesis de bajo costo de productos de pequeña escala, alta pureza y alto valor agregado (productos de la *química fina*). Las características singulares de los procesos electroquímicos son que el electrodo actúa como un catalizador fácilmente reciclable a través del reactivo químico más económico, el electrón, que actúa en condiciones normales de temperatura y presión y puede ser fácilmente controlado.

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 ambiental¹.

Los procesos electroquímicos de importancia comercial para la preparación de precursores de ciertos productos farmacéuticos y perfumes se conocen desde hace ya varios años, pero la producción de productos químicos en varios cientos de toneladas/año es bastante reciente. Una de las primeras plantas grandes fue construida en 1937 para la manufactura de sorbitol y manitol por reducción catódica de glucosa, pero en pocos años este proceso fue reemplazado por el de hidrogenación catalítica a elevada presión. En 1964 una preparación en gran escala fue puesta en funcionamiento en Nalco-tetraalquilplomo y al año siguiente Monsanto comenzó el suceso más grande de la historia de los procesos electroorgánicos

INTRODUCCIÓN

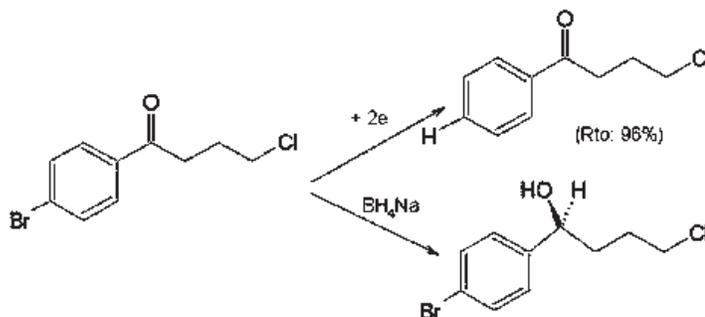
industriales, la producción electrolítica de adiponitrilo. En plantas piloto o en escala semicomercial han sido investigados varios procesos electroorgánicos que cubren una amplia gama de tipos de reacciones: reducción de ácidos ftálticos a los correspondientes ácidos dihidroftálticos²; benceno a 1,4-ciclohexadieno³, naftaleno a dihidronaftaleno⁴ y el acoplamiento reductivo de acetona a 2,3-dimetil-2,3-butanodiol (pinacolona)⁵. Los procesos anódicos examinados al menos en plantas pilotos cubren entre otros: la oxidación de propileno a óxido de propileno⁶, la síntesis de Kolbe de sebacato de dimetilo a partir de adipato de monometilo⁷ y la oxidación de 1,4-butanodiol a ácido acetileno dicarboxílico⁸. 3M Company en Haastings, Minnesota ha practicado la fluoración electroquímica de compuestos orgánicos desde 1951. Más de 40 procesos electroquímicos han sido desarrollados por el Central Electrochemical Research Institute (CECRI) en la India y muchos de ellos han sido comercializados en escala relativamente pequeña. Algunos de estos productos son: ácido p-aminobenzoico, p-aminofenol, ácido p- nitrobenzoico, ácido succínico, alcohol bencílico, benzaldehído, aldehído salicílico, bencidina y sacarina.

Existe la posibilidad de llevar a cabo una amplia gama de conversiones electroquímicas que presentan marcadas ventajas:

1. Empleo de equipos simples y poco costosos (el precio de la electricidad aumenta menos rápidamente que el de las sustancias químicas).
2. Los métodos electroquímicos son rápidos, de fácil control automático y resultan en buenos rendimientos.
3. Simplicidad de trabajo: no se forman subproductos que luego deban ser eliminados al aislar y purificar el producto deseado, evitándose operaciones de extracción lo que disminuye el costo de fabricación.
4. Mayor eficiencia que con reactivos químicos oxidantes o reductores convencionales
5. Los métodos electroquímicos son particularmente "verdes" (el reactivos es/son el/los electrón/es y el electrón es un reactivo no contaminante).
6. Se puede trabajar a temperatura ambiente, favoreciéndose ciertas reacciones difíciles variando su velocidad de reacción por modificación del potencial aplicado al electrodo de trabajo (E_{pa}).

INTRODUCCIÓN

7. Los procesos son más selectivos (el uso del potenciostato permite mantener el E_{pa} en un valor fijo previamente seleccionado).
8. Hay muchas reacciones que sólo pueden llevarse a cabo electroquímicamente, por ejemplo:



Los grupos funcionales potencialmente reducibles son: $ArBr$; $>C=O$ y RCl . Electroquímicamente se reduce el halogenuro de arilo sin necesidad de proteger el grupo carbonilo por cetalización antes de realizar la reacción electroquímica.

9. 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. Los reactivos iones-radicales (radical-anión y radical-catión) 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 crea la posibilidad de desarrollo de nuevas estrategias sintéticas para la preparación de moléculas complejas.

La transferencia electrónica en un electrodo debe considerarse como un caso particular de activación de una molécula a fin de aumentar su reactividad química. Por lo tanto, la cinética de electrodo debe ser entendida (como en el caso de otras formas de activación) a fin de controlar y eventualmente dirigir el proceso global en el camino deseado.

INTRODUCCIÓN

Aún una vez dilucidadas las características mecanísticas esenciales de un proceso dado, resulta necesario conocer las respuestas del sistema en estudio frente a cambios en las variables experimentales (factores condicionantes): potencial de trabajo, solvente, pH del medio, electrolito soporte, naturaleza del electrodo, presencia de atrapadores.

Con la ayuda de estos últimos conocimientos, se podrá dirigir una reacción hacia un nuevo rumbo, maximizar el rendimiento de un producto dado en una reacción que origina varios productos, etc.

Debe quedar claro que la importancia de la electroquímica orgánica va más allá de la puramente sintética, siendo los campos de aplicación:

- a. Análisis y síntesis de compuestos orgánicos.
- b. Determinación y confirmación de estructuras.
- c. Estudios de intermediarios de vida media corta.
- d. Naturaleza del proceso de transferencia electrónica.
- e. Relaciones entre estructura y electroactividad.
- f. Iniciación de polimerización, síntesis de catalizadores.
- g. Degradación de materiales orgánicos.
- h. Estudios de sistemas redox biológicos.
- i. Investigaciones sobre la naturaleza de la actividad catalítica
- j. y otros.

El dominio de los fenómenos conectados con la interacción de la electricidad con los compuestos orgánicos se ha extendido mucho en los últimos 30 años ya sea tanto en las áreas clásicas: electroquímica y sus aplicaciones a la fisicoquímica, electrosíntesis y sus mecanismos de reacción, como en nuevos campos relacionados con las aplicaciones prácticas de la electroquímica: celda de combustibles, baterías de alta energía, inhibidores de la corrosión, electrodeposición de metales, semiconductores orgánicos, materiales orgánicos fotoeléctricos y membranas biológicas.

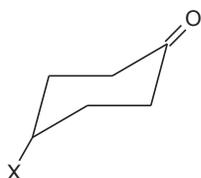
INTRODUCCIÓN

1.2 OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES:

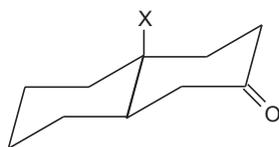
- Obtener información relativa al comportamiento electroquímico de la reducción de cetonas cíclicas que sirva como base para el diseño de reactores electroquímicos como una alternativa en el desarrollo de tecnologías limpias.
- Establecer una correlación de la estructura de cetonas rígidas, semirígidas y flexibles con su comportamiento electroquímico, considerando como grupo representativo de estas a los siguientes sistemas.

Ciclohexanonas sustituidas en C-4



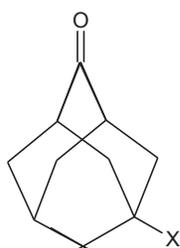
X = H, C₆H₅, Cl, OCH₃, CH₃, C₂H₅, C(CH₃)

Trans-2-decalonas sustituidas en C-10



X = H, Cl, CO₂H, Br, CO₂Me

Adamantan-2-onas sustituidas en C-5



X = H, Cl, Br, OH, AcO, C₆H₅

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Determinar el posible efecto de los sustituyentes remotos en los potenciales de reducción de las cetonas cíclicas mediante la técnica de voltametría cíclica utilizando disolventes protonados y no protonados. En este último caso con y sin la adición de donadores de protones (ácido acético, fenol, hidroquinona, etc.).

INTRODUCCIÓN

- Establecer el potencial de inicio de electrorreducción como un parámetro para evaluar el efecto del sustituyente remoto.
- Establecer una posible correlación de las propiedades electroquímicas con propiedades fisicoquímicas como son: momento dipolar, afinidad electrónica, constante de Taft (que a su vez considera los efectos a través del campo), etc., calculadas con base en métodos semiempíricos (AM1 y MNDO).

1.3 JUSTIFICACIÓN

Las tecnologías limpias son una opción amigable con el ambiente que permiten reducir la contaminación en el ambiente natural y la generación de desechos, además de aumentar la eficiencia del uso de recursos naturales como el agua y la energía. Permitiendo generar beneficios económicos, optimizando costos y mejorando la competitividad los productos.

El uso de tecnologías limpias representa una opción técnica, económica y ambientalmente apropiada que contribuye al desarrollo sostenible de las empresas, y el país en general. Muchos procesos electroquímicos son empleados para la obtención de una gran cantidad de productos químicos orgánicos e inorgánicos. Estos procesos están adquiriendo una importancia cada vez más creciente para la protección del medio ambiente.

Los métodos electroquímicos son particularmente "verdes", el reactivo es el electrón y la ausencia de subproductos convierte a las preparaciones electroquímicas de compuestos orgánicos en métodos atractivos para la síntesis de diversos productos químicos de importancia comercial. La reducción y oxidación de cetonas forma parte de las etapas en la síntesis de una gran variedad de estos.

La ingeniería electroquímica, que es una parte de la ingeniería química, se ha desarrollado lentamente, pero actualmente está bien establecida.

Si bien el electrón es uno de los reactivos más baratos, frecuentemente, en la electrosíntesis orgánica debe competir con reducciones y oxidaciones usando hidrógeno y oxígeno, respectivamente y además, siempre hay una segunda reacción en el contraelectrodo, la que es inevitable, y se adiciona al costo energético a menos que se realice una "síntesis pareada".

INTRODUCCIÓN

Un proceso de electrodo no es la respuesta a la mayoría de las rutas sintéticas de compuestos orgánicos a pesar de la amplia variedad de reacciones que pueden llevarse a cabo. Se podría decir que para que una reacción orgánica de electrodo sea de importancia comercial al compararla con una reacción química tradicional, deberían cumplirse uno o más de los siguientes criterios:

- 1) Alta selectividad y fácil procesamiento de la mezcla de reacción hasta obtener el producto deseado.
- 2) Uso de materia prima barata.
- 3) Eliminación de una o más etapas del proceso químico convencional, probablemente llevando a cabo electroquímicamente una reacción química difícil.
- 4) Evitar residuos y/o permitir un reciclado efectivo del reactivo.
- 5) Obtener productos deseados tanto en el ánodo como en el cátodo: síntesis pareada, lo cual es difícil de lograr.

Muchos de los anteriores criterios son comunes a los procesos químicos tradicionales.

Aunque la investigación en electroquímica orgánica considera muchas variables, tales como material de electrodo, densidad de corriente, potencial aplicado, composición del electrolito, pH y temperatura, para desarrollar un proceso de celda viable, se necesita además otro tipo de información y es aquí donde la disciplina ingeniería electroquímica comienza a desempeñar su papel. La ingeniería electroquímica reúne de la electroquímica la cinética de electrodo y la termodinámica de celda, de la física la teoría de potencial y la teoría de transporte de la ingeniería química. Esto resulta en dos ramas de la ingeniería electroquímica, los procesos de transporte y la ingeniería de reacciones. La consideración de estos fenómenos no solo importa para producir una celda para trabajo comercial, sino también es la llave para lograr una buena síntesis en escala de laboratorio. Una pobre distribución de corriente, ineficaz transferencia de masa o mezclado en una celda de laboratorio puede resultar en un rendimiento elevado de productos secundarios no deseados.

INTRODUCCIÓN

La electroquímica en medios no acuosos es una de las áreas que más desarrollo tiene en la actualidad, ya que permite establecer un vínculo muy interesante entre las técnicas experimentales de la química orgánica tradicional y los procesos de transferencia de carga. Entre los campos más promisorios podemos mencionar la electrosíntesis, la electrocatálisis y el estudio de reacciones electroquímicas de compuestos orgánicos como un elemento de apoyo en la determinación de mecanismos de reacción.

Dado lo anterior, mediante este trabajo se pretende obtener mayor información relacionada con las propiedades electroquímicas de cetonas rígidas y la posible correlación con propiedades fisicoquímicas, así como, condiciones de operación favorables para el proceso electroquímico, misma que podrá ser utilizada como un referente para el diseño de reactores electroquímicos.

1.4 ALCANCE

El objetivo esencial de una industria es transformar la materia prima en un producto comerciable. La generación de residuos y emisiones durante el proceso productivo puede ser considerada como una pérdida del proceso y un mal aprovechamiento de la materia prima empleada, por lo tanto, representa un costo adicional del proceso productivo. A su vez, la generación de residuos origina impactos económicos importantes asociados a los costos de tratamiento y disposición final de éstos.

El enfoque tradicional con que se ha abordado el control de la contaminación, considera como primera opción reducir los contaminantes después de que se hayan generado por los procesos industriales, exigiendo la aplicación de tecnologías de etapa final o “fin de tubo” (end of pipe), que muchas veces alcanzan costos elevados obstaculizando la competitividad de las empresas, especialmente en el caso de las PyMES.

La Producción Limpia invierte o reorienta la jerarquía de gestión de los contaminantes, considerando las oportunidades de prevención de la contaminación. Las tecnologías limpias están orientadas tanto a reducir como a evitar la contaminación, modificando el proceso y/o el producto. La incorporación de cambios

INTRODUCCIÓN

en los procesos productivos puede generar una serie de beneficios económicos a las empresas tales como la utilización más eficiente de los recursos, reducción de los costos de recolección, transporte, tratamiento y disposición final.

Los procesos electroquímicos constituyen procesos complejos, que involucran diferentes fenómenos simultáneamente. La importancia relativa de cada uno de estos fenómenos dependerá de las condiciones hidrodinámicas, de transferencia de masa, distribución de corriente y de la geometría del sistema considerado. Debido a esto se hace difícil predecir el comportamiento de los reactores electroquímicos en forma intuitiva. Es necesario recurrir a metodologías ingenieriles y herramientas de ingeniería química, para poder realizar un diseño y control adecuados.

1.5 HIPÓTESIS

El comportamiento electroquímico de las cetonas cíclicas está determinado por su estructura y los sustituyentes remotos afectan los parámetros cinéticos y electroquímicos.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 IMPORTANCIA DEL DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS LIMPIAS

Una parte del éxito de una empresa se debe, entre otros factores, a las medidas que se tomen respecto a la salud del planeta y sus recursos; y aun cuando las industrias no tienen la posibilidad de modificar sus productos con el propósito de cuidar el medio ambiente, no hay duda de que la empresa que proteja de mejor forma el medio ambiente, le llevará una ventaja a todos sus competidores. Además, cualquier persona que trabaje en una industria o empresa, sin importar la función que desarrolle, tiene la posibilidad de influir e intervenir en el cuidado y preservación del medio ambiente a su alrededor y de todo el planeta. Por otro lado, como consecuencia de los procesos de producción industrial en las sociedades de consumo, existe un problema de generación de residuos de distintos tipos y una contaminación en general, que deben ser tratados con el propósito de eliminarlos o, en su defecto, reutilizarlos. Por esto, es muy importante que se investiguen y desarrollen métodos y tecnologías que permitan la depuración de los residuos, la reutilización de los recursos, así como la recuperación y eliminación de todos los productos que puedan ser contaminantes, en beneficio de la Tierra.

El uso de tecnologías limpias tiene como función la protección del medio ambiente, mediante la prevención de la contaminación. El término "prevención de la contaminación" en lo que a las industrias compete, se utiliza para hacer referencia a la producción y desarrollo de tecnologías y estrategias que estén encaminadas a reducir o eliminar los desechos que se originan, como resultado de la actividad industrial. La Environmental Protection Agency (EPA) define dicho término como "el uso de materiales, procesos o métodos que reduzcan o eliminen la creación de contaminantes o desechos en su fuente de origen. Ello incluye los métodos para reducir el empleo de materiales peligrosos, energía, agua u otros recursos y procedimientos que protejan los recursos naturales a través de la conservación o de un uso más eficiente".

Con el propósito de responder a la inquietud de las sociedades actuales, en lo que se refiere a llevar a cabo un mayor número de actividades y procedimientos que no

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

afecten ni deterioren al ambiente, numerosas industrias alrededor de todo el planeta han decidido instaurar una gran cantidad de diferentes programas industriales, con el fin de poder poner en práctica y desarrollar métodos de prevención de la contaminación.

En resumen, se puede decir que la prevención de la contaminación:

- Es cualquier acción que sea realizada en una planta, empresa o industria con el fin de reducir o eliminar la cantidad y/o toxicidad de los elementos considerados como contaminantes, que se pueden incluir en los flujos de desechos o que serían enviados al ambiente antes de practicar ciertas técnicas de administración, como por ejemplo, el tratamiento, el reciclaje o la eliminación de desechos. Además, dicho método considera el diseño de productos y procedimientos que lleven a disminuir todos los desechos que el fabricante o el consumidor final producen.
- Cualquier industria, fábrica o empresa que genere desechos y residuos, use cierto tipo de materiales que sean peligrosos y/o deposite sus desechos al medio ambiente (agua, aire o tierra) y tenga la intención de funcionar y desarrollarse de una forma sana, responsable y con conciencia ambiental, puede desarrollar este método de prevención.
- Todas las industrias que realicen un adecuado programa de prevención de la contaminación podrán evitar que se incrementen los costos por la erradicación de los desechos, ahorrar dinero en diferentes áreas, elevar su eficiencia industrial, mantener o aumentar su nivel de competitividad, mejorar las condiciones ambientales y del lugar de trabajo, asegurar su seguridad y la de su comunidad y mantener una adecuada y correcta imagen corporativa.

En los últimos años, el sector industrial se ha visto sometido a una gran presión para reducir en forma significativa sus emisiones contaminantes. La que se origina principalmente por las restricciones impuestas en mercados internacionales, así como por la evolución que ha tenido la regulación y fiscalización a nivel nacional. Esto se suma a una creciente sensibilidad social, que se ha traducido en una mayor conciencia de los ciudadanos, consumidores, trabajadores y empresarios sobre la existencia de la contaminación y su impacto sobre la salud y la calidad de vida.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Sin embargo, la dimensión ambiental, no tiene porque ser asumida sólo como un costo para las empresas. De hecho, a mayor emisiones o descargas, es posible constatar una mayor ineficiencia en los procesos productivos, que al ser corregida, puede incluso generar beneficios para la empresa, más allá de lo que implica cumplir con las normativas.

Esta es la esencia del concepto de Producción Limpia, que consiste básicamente en solucionar un problema ambiental a través de una estrategia ambiental preventiva, que al ser aplicada a los productos, procesos y organización del trabajo, permite usar con mayor eficiencia los recursos materiales y energéticos, y con ello incrementar la productividad y competitividad de la empresa. En forma simultánea, se minimizara las emisiones y/o descargas en la fuente, reduciendo el impacto negativo para el medio ambiente.

En relación al manejo de residuos existen tres grandes alternativas de gestión ambiental para la industria, habiéndose demostrado en la práctica, que hay una clara jerarquización respecto del orden en que éstas deben aplicarse, de acuerdo a sus ventajas y desventajas. En orden de conveniencia, es posible distinguir las siguientes alternativas:

- **Reducción de Residuos en el Origen**, que involucra cambios en los productos y cambios en los procesos productivos (sustitución de materias primas e insumos, cambios tecnológicos y la aplicación de buenas prácticas en la gestión de operaciones).
- **Reciclaje** (reúso de materiales o residuos).
- **Tecnología de Control**, que se aplica al final del proceso («end of pipe») y que comprende el tratamiento de los residuos y su disposición final.

La solución de los problemas ambientales debe ser buscada a través de la aplicación secuencial de las alternativas señaladas, en el mismo orden descrito. Las dos primeras alternativas pueden generar importantes beneficios para la industria, que se traducen en una mayor productividad y competitividad. En cambio, el tratamiento y disposición final de los residuos sólo involucra costos.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Mediante la primera alternativa, generalmente la más simple de aplicar, es posible mejorar algunos sistemas y procedimientos que permiten reducir los volúmenes de desechos en la industria, con lo cual se disminuye en forma ostensible la necesidad de reutilizar o reciclar, y se reduce o elimina la necesidad de un sistema de tratamiento y disposición final.

Adicionalmente a las ventajas directas o indirectas en términos ambientales de la reducción de residuos en el origen, éstas normalmente redundan en una reducción de costos de producción a través de un mejor manejo de materiales y una mayor eficiencia del proceso.

La aplicación de la segunda alternativa, el reciclaje o reutilización, todavía puede generar beneficios tangibles para la empresa, aunque en menor grado que aplicando la reducción en el origen. Finalmente, el tratamiento y disposición final sólo está asociado a costos, en términos de inversión y de operación.

La reducción en el origen elimina o disminuye la necesidad de tratamiento y disposición de los residuos. Incluye el uso racional de los recursos, materias primas, insumos y energía, y el uso de materiales menos nocivos para el medio ambiente. De este modo, la reducción en el origen es una de las alternativas menos costosas para la solución de problemas ambientales, y en muchos casos genera rentabilidades atractivas y bajos niveles de inversión. Esta alternativa, por incluir el mejoramiento de los procedimientos de operación y las denominadas buenas prácticas productivas, genera productos de mejor calidad y con menos problemas ambientales. Algunas de las modalidades de esta práctica son las siguientes:

a) Cambios en las materias primas o insumos

Corresponde al uso de materias primas e insumos que no generen o que generen un nivel inferior de residuos indeseables o peligrosos. El resultado de estos cambios es una minimización de los residuos y una menor exposición de los trabajadores a contaminantes producidos en el proceso manufacturero.

b) Cambios de tecnología

Esto significa modificar sistemas obsoletos o costosos por tecnologías adecuadas donde la inversión es recuperada en el corto plazo, por el ahorro de materias primas e insumos y/o mejoramiento de la productividad. Estos cambios generan beneficios ambientales ya que el uso más eficiente de las materias primas e insumos tiene como consecuencia una disminución en la cantidad de residuos.

c) Cambios en las prácticas de operación

La aplicación de buenas prácticas de gestión de operaciones en la empresa se basa en la aplicación de una serie de procedimientos y/o políticas organizacionales y administrativas destinadas a mejorar y optimizar los procesos productivos y a promover la participación del personal en actividades destinadas a lograr la minimización de los residuos.

2.2 FUNDAMENTOS DE LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica es una técnica electroanalítica que consiste en medir la corriente que fluye en un electrodo como una función del potencial aplicado al electrodo. La curva corriente-potencial es el equivalente electroquímico al de un espectro obtenido en espectroscopia. Estas curvas pueden ser empleadas por el químico analítico para *determinaciones cualitativas* y *cuantitativas* y por el fisicoquímico en la obtención de *información termodinámica* y *cinética* de los sistemas electroquímicos.

La rapidez de una reacción electroquímica que se lleva a cabo en un electrodo depende principalmente de dos factores: 1) la rapidez con la que el material por difusión en el medio, llega al electrodo desde el seno de la solución (denominado *transporte de masa*); 2) la rapidez con que se transfieren los electrones del electrodo a las especies en solución y viceversa (llamado *transferencia de carga*).

El transporte de masa se lleva a cabo mediante los siguientes mecanismos:

(1) *Difusión*, movimiento espontáneo de cualquier material de donde se encuentra hacia donde haya menor concentración;

(2) *migración*, movimiento de partículas cargadas en un campo eléctrico; y

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

(3) *convección*, movimiento de material contenido en un elemento de volumen de una solución hidrodinámica.

Estas tres formas de transporte de masa se ilustran en la figura 2-1.

En términos matemáticos, el *flux* (transporte de masa) hacia el electrodo (en una dimensión) se describe con la ecuación de Nerst-Planck:

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - \frac{zF}{RT} DC(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C(x,t) v_x(x,t) \quad (2-1)$$

en donde J es el flux ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$); D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C es la concentración (mol/cm^3), ϕ es el potencial electrostático, y v_x es la velocidad hidrodinámica. En términos simples, la ecuación diferencial parcial establece que el flujo de material hacia el electrodo es proporcional ya sea a la pendiente del perfil de C o ϕ o del perfil de v_x que se muestra en la figura 2-1. Nótese que este flujo puede ser evaluado en diferentes *tiempos* y *posiciones*. Si la corriente se controla ya sea por el transporte de masa o por un proceso de estado estacionario, puede determinarse a partir del flujo asociado con esta pendiente:

$$i(t) = n F A D \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2-2)$$

en la que n es el “número de electrones” (faradays/mol), A es el área del electrodo, y F es la constante de Faraday e igual a 96500 C/faraday.

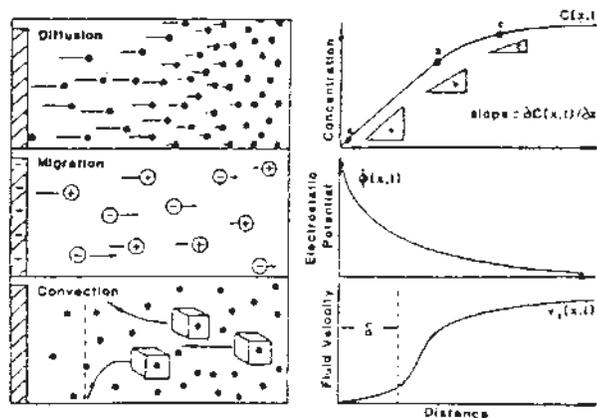


Fig. 2-1. Las tres formas de transporte de masa. Se han empleado diferentes escalas de distancia para construir las ilustraciones y los perfiles²⁰.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Para que la ecuación (2-2) sea válida como se indicó, solamente la difusión debe contribuir al flujo hacia la superficie del electrodo. Si se desea eliminar el transporte por *convección*, solamente es necesario mantener la solución en reposo (sin agitación) y a temperatura constante; sin embargo, aun si se agita la solución, la ecuación (2) es válida. La velocidad del fluido siempre se hace cero en la superficie del electrodo donde la solución en movimiento se encuentra con un electrodo impenetrable. Si se añade una sal inerte en un 100 % en exceso a la solución que contiene el material iónico que está reaccionando en el electrodo polarizado, el campo eléctrico del electrodo se disipa sobre todos los iones de la solución y no sólo en el material electroactivo. (Las fuerzas de campo de atracción-repulsión se comparten en forma equitativa a través de los iones con carga similar). Esto es, la adición de un electrólito soporte, *elimina* la forma *migracional* del transporte de masa para el material electroactivo presente, a un nivel del 1%.

Al considerar la cinética de la transferencia de carga, una pregunta crucial es “¿Se transfieren los electrones hacia el electrodo o desde el electrodo a una rapidez que es suficiente para mantener las leyes de la termodinámica respecto al potencial del electrodo y la concentración de los materiales en contacto con él?”. Si la respuesta a esta pregunta es afirmativa, la concentración de las especies electroquímicas en la superficie del electrodo puede predecirse (a 25° C) de la ecuación de Nernst



$$\frac{n(E - E^0)}{59 \text{ mV}} = \log \frac{[O]}{[R]} = \log \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (2-4)$$

para la cual E^0 es el *potencial formal* del electrodo. Si la respuesta es negativa, entonces las leyes de la cinética determinan la concentración de las especies O y R en la superficie del electrodo en vez de las leyes de la termodinámica. Los electrodos que obedecen la ecuación de Nernst se denominan *reversibles*. Los electrodos que operan bajo control cinético se clasifican, por lo tanto, como *irreversibles* o *cuasireversibles*. Estos términos no tienen nada que ver con la reversibilidad *química* de las reacciones redox²⁰⁻²³.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

La constante de rapidez de transferencia de electrones para un proceso de reducción es una función del potencial y puede ser descrita teóricamente.

$$k_f = k^0 \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^{0'}) \right]$$

en donde k^0 es la constante de rapidez de transferencia electrónica heterogénea estándar. (Su valor es una propiedad de la reacción entre el compuesto particular y la superficie del electrodo utilizada). El número de electrones transferidos es n ; F es la constante de Faraday; R es la constante universal de los gases; T es la temperatura en Kelvin y $E^{0'}$ es el potencial formal de reducción. (La prima significa que el efecto de la energía libre de los reactivos y productos incluidos en los coeficientes de actividad han sido combinados con el potencial de reducción termodinámico para formar un término que se puede medir directamente pero que está sujeto a las condiciones de la solución). El término α es conocido como el coeficiente de transferencia. Surge debido a que solamente una fracción de la energía que se suministra al sistema (en forma del potencial aplicado) reduce la barrera de la energía de activación. Su valor varia de cero a la unidad (frecuentemente ≈ 0.5) dependiendo de la forma de las superficies de energía libre para los reactivos y productos.

Matsuda y Ayabe²⁸ indicaron que en voltametría cualquier desviación del comportamiento reversible sería imperceptible si el valor de k^0 (en cm/seg) es mayor del valor numérico de $0.3 v^{1/2}$ (en la cual v es la rapidez de barrido en V/seg)²⁸.

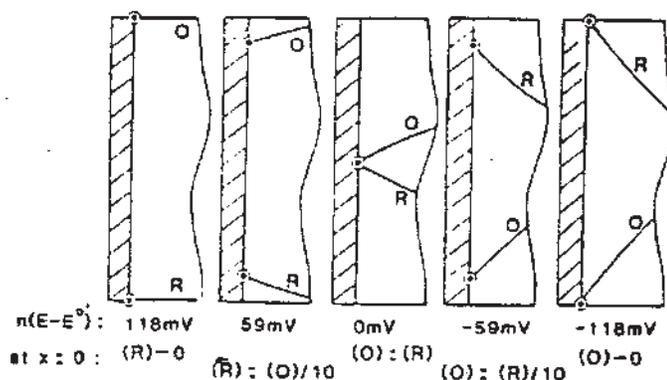


Fig. 2-2. Condiciones de frontera de electrodo para perfiles de concentración típica obtenidos en la voltametría cíclica. Estas concentraciones de interfase (en la superficie de electrodo) solo se lograrán si la cinética de transferencia de carga es lo suficientemente rápida para mantener las predicciones termodinámicas de la ecuación de Nernst²⁰.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Las condiciones de la superficie del electrodo se ilustran en la figura 2-2. Esta figura muestra la concentración de las especies O y R en solución en la vecindad del electrodo en diferentes tiempos durante la electrólisis de una solución que inicialmente sólo contiene a O. A potenciales mayores de +118 mV de E^0 (primer recuadro) el potencial no es suficientemente negativo para reducir O a R y las concentraciones en la superficie del electrodo son iguales a las concentraciones en el seno de la solución. Cuando el potencial del electrodo es +59 mV de E^0 , la ecuación (4) predice que la concentración de O en la superficie del electrodo es diez veces mayor que R, y los gradientes de concentración (segundo recuadro) serían establecidos como corresponde. Cuando $E = E^0$, la concentración de O en el electrodo es igual a la concentración de R (recuadro central), etc. De esta secuencia solo es importante observar que la concentración de O y R en la superficie del electrodo están determinadas por las leyes de la termodinámica (ecuación de Nernst). Finalmente cuando se alcanza una condición como la mostrada en el último recuadro (a potenciales más negativos de -118 mV de E^0), la concentración de las especies O en la superficie del electrodo se hace cero.

En la figura 2-2 observamos que el *potencial* del electrodo puede ser utilizado para establecer las concentraciones en la superficie del electrodo que difieren de las de la solución; estas diferencias dan origen a gradientes de concentración que se pueden emplear para determinar la *corriente* de acuerdo con la ecuación (2-2). Por ejemplo, la corriente asociada con el último recuadro de la figura 2-2 sería mucho mayor que la asociada al primer recuadro debido a que el gradiente de concentración de O es mucho más grande cuando la diferencia de concentraciones entre las cercanías de la superficie del electrodo y el resto de la solución es mayor.

La forma en que varía el *gradiente* de concentración *con el tiempo* es la manera en que varía la *corriente con el tiempo*. En ausencia de migración y convección, esta variación está determinada matemáticamente por la resolución de las Leyes de Difusión de Fick. La solución de estas ecuaciones diferenciales parciales generalmente requieren de la aplicación de métodos numéricos.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Como se señaló la voltametría cíclica (VC) consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual se sumerge en una solución sin agitación, y medir la corriente resultante. El potencial de este *electrodo de trabajo* se controla contra un *electrodo de referencia*, por ejemplo electrodo saturado de calomel (SCE) o plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). El potencial controlado que se aplica a través de estos dos electrodos se puede considerar como una *señal de excitación*. La señal de excitación para la VC es un barrido lineal de potencial que presenta una curva de forma triangular como se muestra en la figura 2-3. Esta señal de excitación triangular barre el potencial del electrodo entre dos valores, a veces llamados los *potenciales de cambio*. La señal de excitación de la figura 2-3 primero provoca que el potencial cambie de +0.80 a -0.20 V vs SCE y en dicho punto la dirección del barrido se invierte, regresando al potencial original de +0.80 V. La velocidad de barrido, como se observa de la pendiente, es 50 mV/s. Un segundo ciclo está indicado por la línea punteada. Se puede emplear uno o varios ciclos.

Se obtiene un voltamograma midiendo la corriente del electrodo de trabajo durante el barrido de potencial. Se puede considerar la corriente como la *señal de respuesta* a la señal de excitación.

En la figura 2-4 se presenta un voltamograma típico para un electrodo de trabajo de platino en una solución que contiene $K_3Fe(CN)_6$ como especie electroactiva en KNO_3 1.0 M en agua como electrólito soporte.

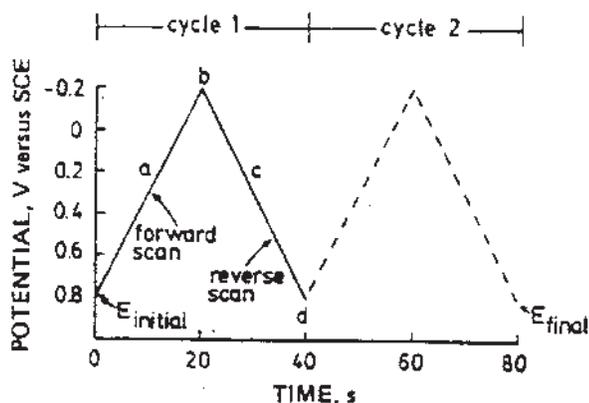
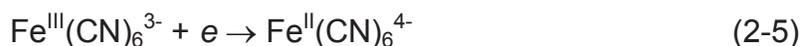


Figura 2-3. Señal de excitación típica para la voltametría cíclica - curva de potencial triangular con potenciales de cambio a 0.8 y -0.2 V vs SCE²¹.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

La señal de excitación empleada para obtener este voltamograma se muestra en la figura 2-3, pero con un potencial de cambio de -0.15 V. Esto es, el eje vertical de la figura 2-3 es ahora el eje horizontal para la figura 2-4. El *potencial de inicio* (E_i) de 0.80 V aplicado en (a) se elige de manera que se evite electrólisis alguna del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ cuando se conecta el electrodo. El potencial se barre entonces negativamente, como se indica por la flecha. Cuando el potencial es suficientemente negativo para reducir $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, la *corriente catódica* que se indica en (b) es debida al proceso que ocurre en electrodo.



El electrodo es ahora un reductor suficientemente fuerte para reducir $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$. La corriente catódica se incrementa rápidamente (b→d) hasta que la concentración del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ en la superficie del electrodo disminuya substancialmente, dando lugar a la corriente de pico (d). Posteriormente la corriente decae (d→g) conforme se agotan las especies de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ de la solución que rodean el electrodo debido a la conversión electroquímica a $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. La dirección del barrido se cambia de sentido a partir de -0.15 V (f) para el *barrido inverso*. El potencial es aun suficientemente negativo para reducir el $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, de manera que continua la corriente catódica no obstante que ahora el barrido de potencial es positivo. Cuando el electrodo llega a ser un oxidante suficientemente fuerte, el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, que se ha acumulado en la vecindad del electrodo, se puede oxidar mediante el proceso



Esto causa la *corriente anódica* (i → k). La corriente anódica se incrementa rápidamente hasta que la concentración de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en la superficie ha disminuido, dando origen al pico de corriente (j).

Entonces la corriente disminuye (j →k) conforme se agotan las especies de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ de la solución que rodea el electrodo. El primer ciclo se completa cuando el potencial alcanza +0.80 V. Ahora que se ha obtenido el voltamograma, parece que cualquier potencial positivo de ~ +0.4 V sería adecuado como potencial de inicio ya que no

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

ocurriría la reducción del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ cuando se aplica el potencial. Este procedimiento evita una electrólisis inadvertida como resultado de la aplicación del potencial inicial.

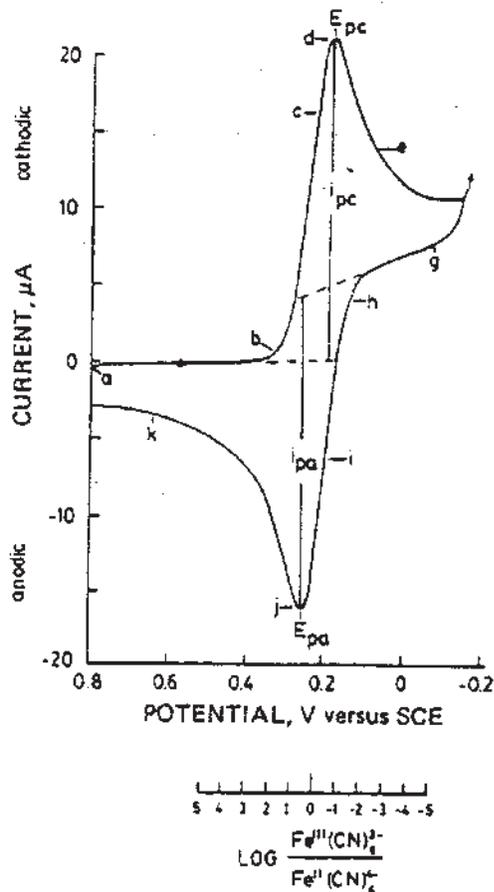


Fig. 2-4. Voltamograma del $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 mM en KNO_3 1 M. El barrido inicia a 0.8 V vs SCE en la dirección negativa a 50 mV/s. El área del electrodo de platino es 2.54 mm^2 .¹³

Expresado en forma simple, en el primer segmento del barrido el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se genera electroquímicamente a partir del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ como se indica por la corriente catódica. En el barrido inverso el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se oxida a $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ como lo indica la corriente anódica.

La señal de excitación controla la relación $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en la superficie del electrodo como se describe por la ecuación de Nernst para un sistema reversible

$$E = E^0_{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (2-7)$$

en donde E^0 es el potencial formal de reducción del par. Un valor inicial de E que es suficientemente positivo respecto a E^0 mantiene una relación en la cual predomina grandemente el $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$. Por lo que, la aplicación de un potencial de inicio de +0.8 V como potencial de inicio genera una corriente despreciable. Sin embargo, conforme se realiza el barrido negativamente, la conversión de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ a $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ es obligatorio para satisfacer la ecuación de Nernst. Las relaciones de estados redox del fierro que deben existir en la *superficie del electrodo* en presencia de varios potenciales durante el barrido se muestran en el eje horizontal inferior de la figura 4. La relación entre E y el logaritmo del cociente $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}]$ se refleja por una relación de cambio rápida en la región en donde $E = E^0$, ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}] = 1$). Esto causa el gran incremento de la corriente catódica (b \rightarrow d) durante el barrido del primer segmento.

La situación física en la solución adyacente al electrodo durante el barrido de potencial se ilustra mediante los *perfiles de concentración-distancia* (perfiles C-x) de la figura 2-5 para diferentes potenciales seleccionados de la figura 2-3. El perfil C-x es una ilustración gráfica de cómo la concentración (C) de la solución varía como una función de la distancia (x) medida a partir de la superficie del electrodo.

Los perfiles C-x en la figura 2-5a corresponden al $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ al potencial inicial. Nótese que la aplicación de E_i no altera mensurablemente la concentración del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ en la superficie del electrodo comparada con la concentración de la solución. Conforme el potencial se barre negativamente, la concentración del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ en la superficie del electrodo disminuye a fin de establecer una relación $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ que satisfaga la ecuación de Nernst para el potencial aplicado en cualquier instante en particular. Esto se ilustra mediante los perfiles c-e. Obsérvese que el perfil (c) (para el cual la concentración del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ en la superficie del electrodo es exactamente igual a la concentración del $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$) corresponde a un valor de E que es igual al potencial formal de electrodo (vs SCE) del par.

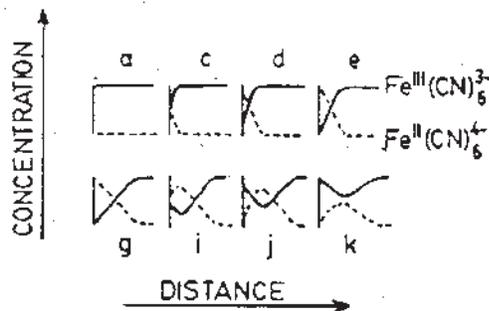


Fig.2-5. Perfiles concentración-distancia (C - x) para el voltamograma de la figura 2-4 ²¹.

Los perfiles (e,g) corresponden a potenciales suficientemente negativos del potencial formal del electrodo de forma que la concentración del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ es *efectivamente* cero en la superficie del electrodo. Una vez que el potencial ha alcanzado un valor suficiente para una concentración de superficie del reactivo de cero, el potencial y su rapidez de cambio no son importantes para la corriente controlada difusionalmente.

El comportamiento de la corriente durante el barrido de potencial puede ser comprendido examinando cuidadosamente los perfiles C-x en la figura 5. La corriente es proporcional a la superficie del electrodo como se describe por la ecuación

$$i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = K \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2-8)$$

en donde i es la corriente (Amp), n es el número de electrones transferido por ion (equivalentes/mol), A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C es la concentración (mol/cm^3), y x es la distancia a partir del electrodo (cm). Así, la corriente observada en presencia de un potencial particular para el voltamograma de la figura 2-4 se puede explicar por la pendiente del perfil C-x de la figura 2-5. La pendiente del perfil (a) es cero y la corriente es despreciable ante ese potencial. Conforme el potencial se barre negativamente, $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ se incrementa para los perfiles (c-d), y la corriente catódica en la figura 4 aumenta. Sin embargo, cuando se alcanza el perfil (d), $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ decrece como se muestra en los perfiles (e) y (g) debido a la disminución del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ cerca del electrodo. Correspondientemente, la corriente ahora decrece. De esta manera, el comportamiento observado de la corriente para el voltamograma es un aumento hasta el pico de

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

corriente, punto en el cual la corriente decae debido al agotamiento de las especies electroactivas cerca del electrodo.

Durante el barrido negativo se reduce el $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ a $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, la disminución del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ en la vecindad del electrodo esta acompañada de una acumulación de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Lo cual se puede observar en los perfiles C-x para el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Después de que se cambia la dirección del barrido a un potencial de -0.15 V, continua la reducción (como es evidente de la corriente catódica y el perfil C-x) hasta que el potencial aplicado es suficientemente positivo para oxidar el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ acumulado. La oxidación del $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ esta indicado por la aparición de la corriente anódica. Una vez más, la corriente aumenta conforme el potencial se hace más positivo hasta que la concentración del $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se agota en el electrodo. En este punto se forma un pico de corriente y entonces empieza a decrecer. Así, el fenómeno físico que provoca el pico de corriente durante el ciclo de reducción también causa un pico de corriente durante el ciclo de oxidación. Esto se puede apreciar comparando los perfiles para los dos barridos.

Los parámetros importantes de un voltamograma son las magnitudes de la *corriente de pico anódica* (i_{pa}) y la *corriente de pico catódica* (i_{pc}), el *potencial de pico anódico* (E_{pa}) y el *potencial de pico catódico* (E_{pc}). Estos parámetros se indican en la figura 2-4.

Un par redox en el que ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo es denominado par *electroquímicamente reversible*. El *potencial formal de reducción* (E^0) para un par reversible se encuentra ubicado en el centro entre E_{pa} y E_{pc} .

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2-9)$$

El número (n) de electrones transferidos en la reacción de electrodo para un par reversible se puede determinar por la separación de los potenciales de pico

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong 0.059/n \quad (2-10)$$

Así, un proceso de un electrón como la reducción del $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ a $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ presenta un ΔE_p de 0.059 V. Una transferencia electrónica lenta en la superficie del electrodo, "irreversibilidad", incrementa la separación de picos.

La corriente de pico para un sistema reversible se describe por la ecuación de Randles-Sevcik para el primer segmento del barrido del primer ciclo

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{2/3} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2-11)$$

en donde i_p es la corriente de pico (A), n es el número de electrones transferido, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C es la concentración (mol/cm^3), y v es la velocidad de barrido (V/s). Por consiguiente, i_p aumenta con $v^{1/2}$ y es directamente proporcional a la concentración. La relación con la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios de mecanismos electroquímicos en electrodos. Los valores de i_{pa} y i_{pc} deberían ser idénticos para un par reversible simple (rápido). Esto es

$$i_{pa}/i_{pc} = 1 \quad (2-12)$$

Sin embargo, la relación de corrientes de pico puede ser influida significativamente por reacciones químicas acopladas.

La corriente de pico para un sistema cuasi-reversible no es proporcional a $v^{1/2}$ excepto cuando los picos están tan separados que el sistema se describe más apropiadamente como totalmente irreversible.

La *irreversibilidad electroquímica* es debida a un intercambio lento de electrones de las especies redox con el electrodo de trabajo. En este caso, no son aplicables las ecuaciones (2-9), (2-10), (2-11) y (2-12). La irreversibilidad electroquímica se caracteriza por una separación de los potenciales de pico mayores a los indicados por la ecuación (2-10).

2.3 Efecto de reacciones químicas acopladas

Uno de los aspectos de mayor utilidad de la VC es su aplicación para diagnosticar cualitativamente reacciones químicas homogéneas que están acopladas a la reacción que ocurre en la superficie del electrodo. La VC tiene la capacidad de generar especies

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

durante el barrido de potencial y posteriormente probar su destino con el barrido inverso y ciclos subsecuentes, todo en cuestión de segundos o menos. Además, la escala de tiempo del experimento se ajusta a diferentes órdenes de magnitud cambiando la velocidad de barrido de potencial, permitiendo algunos avalúos de las velocidades de varias reacciones²³⁻²⁵.

En la figura 2-6 se presenta el voltamograma del cloramfenicol. El barrido se inició en dirección negativa a partir de 0.0 volts. Se observan tres picos, el pico A para la reducción inicial, pico B para la oxidación del producto de esta reducción, y el pico C para la reducción del producto que resulta del proceso correspondiente al pico B. Los “picos” o “curvas” involucran más que una reacción de transferencia electrónica simple.

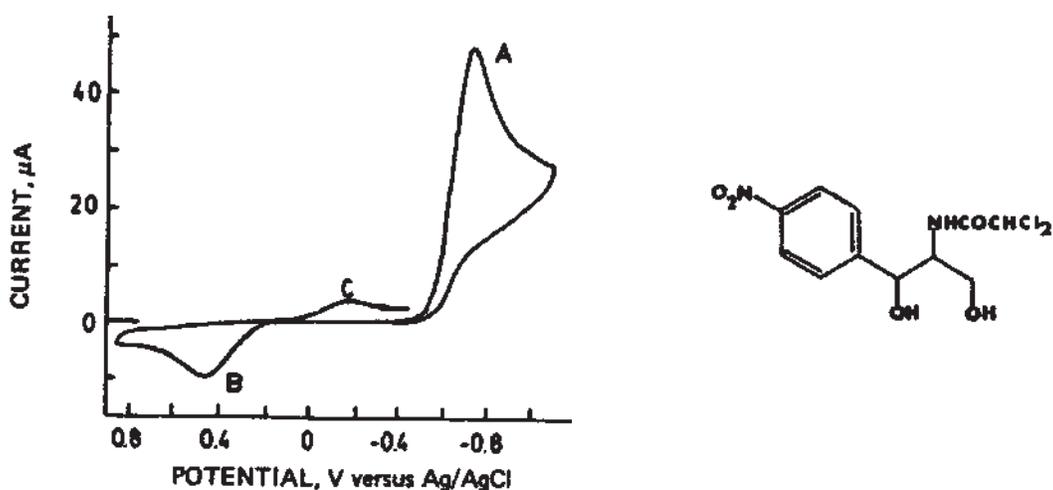
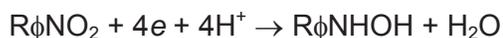


Fig. 2-6. Voltamograma del cloramfenicol 3.3 mg/25 ml en buffer de acetato 0.1 M, pH 4.62. Electrodo de pasta de carbón. Velocidad de barrido = 350 mV/s.¹³

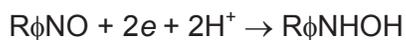
pico A



pico B



pico C



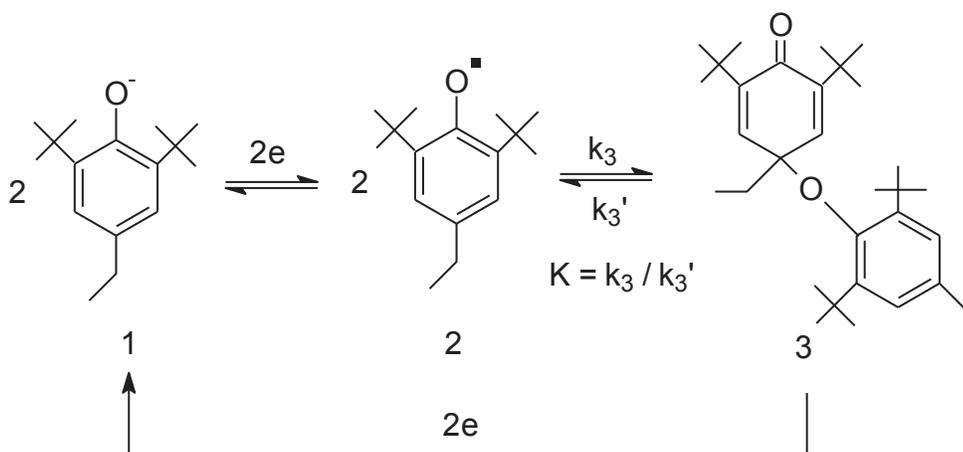
Para ayudar a “probar” el diagnóstico, se pueden emplear muestras auténticas de hidroxilamina y del derivado nitroso para confirmar las asignaciones de los picos B y C.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Casos en los que el producto de la reacción electroquímica se pierde mediante reacción química son particularmente fáciles de detectar mediante VC. El pico de retorno se reducirá en magnitud si ocurre alguna reacción química y estará completamente ausente si la primera mitad de la vida del reactivo es mucho menor que la duración del barrido.

Un esquema de reacción como el indicado se designa por EC, para la cual E representa la etapa electroquímica, y C la subsecuente reacción química. La etapa C puede ser de primero, segundo o tercer orden, irreversible o reversible. Esquemas de reacción más complejos se designan mediante cadenas de letras según la secuencia de las etapas del esquema de reacción, por ejemplo, CE, ECE, ECEC, EEC, etc. En ocasiones se utilizan subíndices para indicar reversibilidad, orden de reacción u otra característica.

En la figura 2-7²³ se presenta un ejemplo de una reacción de dimerización reversible seguida de una transferencia de electrones ($E_rC_{2,r}$). La primera etapa de la reacción electroquímica total es la oxidación reversible del ion fenolato, 1, al radical fenoxilo, 2, que se dimeriza formando 3 provocando que el pico de retorno sea correspondientemente pequeño (figura 7c)



En contraste, no ocurre dimerización para sustituyentes más grandes como $i\text{-C}_3\text{H}_7$ y $t\text{-C}_4\text{H}_9$ y los picos son siempre de tamaño normal.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

La rapidez de dimerización es mucho mayor de manera que no es posible detectar 2 aun a altas velocidades de barrido antes que se dimerice. Sin embargo, la reacción es reversible y la velocidad de disociación de 3 es lenta pero significativa y proporciona algo de radical fenoxilo, 2, para la reducción a 1 durante el barrido de retorno y este proceso se vuelve más y más importante a más bajas velocidades de barrido (figuras 2-7A y 2-7B) observándose picos de retorno grandes.

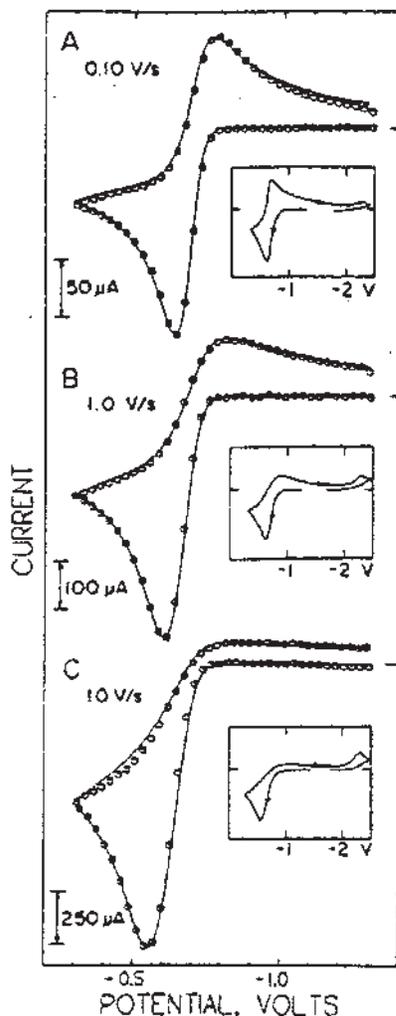


Fig. 2-7. Voltamograma del 2,6-di-tert-butil-4-etilfenolato 1.42 mM, en un electrodo de platino (0.36 cm²) en acetonitrilo con electrólito (C₂H₅)₄NCIO₄ 0.10 M. Temperatura 18°C. Electrodo de referencia: Ag/0.01 M, AgNO₃/0.10 M, (C₂H₅)₄NCIO₄ en acetonitrilo²³.

La reducción del dímero 3 puede observarse cuando el barrido regresa a -2.2 V (recuadros de la figura 2-7). El pico catódico a -2.2 V es provocado por la reducción irreversible de 3 a 1. En este caso la asignación del nuevo pico a 3c se basa en la comparación con potenciales de reducción de especies estructuralmente similares y el

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

hecho de que el pico se comporta como debería, es decir, está presente a altas velocidades de barrido y ausente a bajas velocidades. En casos donde se puede aislar el producto, se debería hacer una comparación directa entre el pico de potencial del material auténtico y el potencial de pico del proceso al cual está siendo asignado.

El siguiente ejemplo también ilustra el uso de la VC para caracterizar una reacción en un electrodo con una reacción química acoplada, pero involucra etapas electroquímicas totalmente irreversibles. En la figura 2-8 se presentan algunos resultados para la reducción del *trans*-1,2-dibromo ciclohexano, 4, a tres temperaturas diferentes²³.

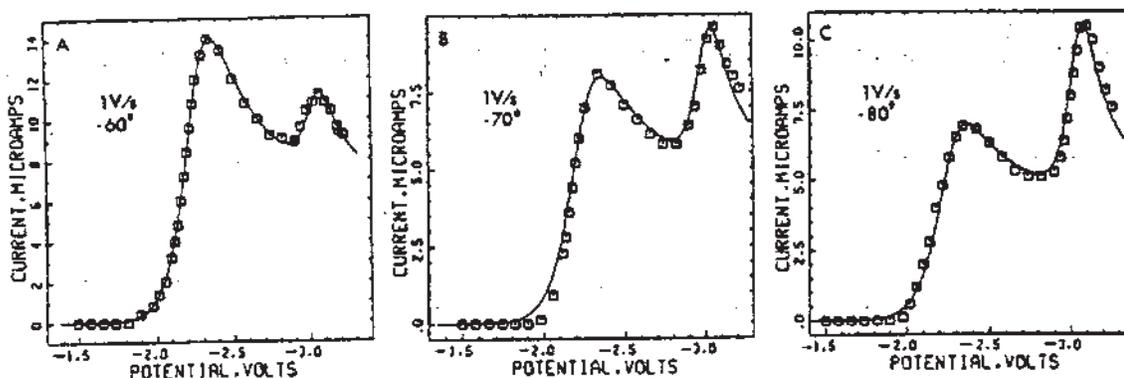
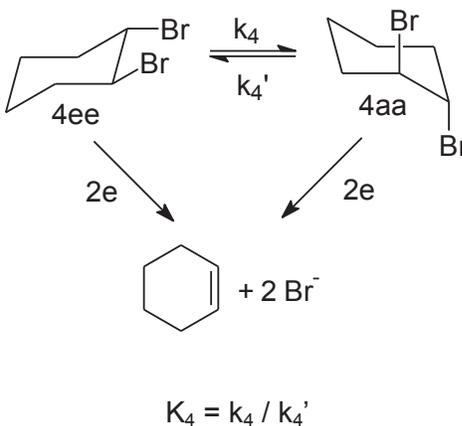


Fig. 2-8. Voltamograma de 1,2-dibromo ciclohexano 2.0 mM, 4, en un electrodo de gota de mercurio congelado en butironitrilo con $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 0.10 M como electrólito. Vel. de barrido: 1 V/s²³.

La reducción irreversible de 4aa ocurre a potenciales negativos menores que 4ee. A temperatura ambiente la interconversión de las dos formas de silla es tan rápida que solamente se observa un pico de reducción pues todas las moléculas de 4 se reducen vía 4aa.



Sin embargo, conforme se baja la temperatura la rapidez de la reacción $4ee \rightleftharpoons 4aa$ disminuye a un punto donde un nuevo pico para la reducción de $4ee$ comienza a aparecer (-3.0 V, figura 8A). Si la temperatura disminuye aun mas (figuras 8B y 8C) el nuevo pico crece a expensas del primer pico debido se impide la reacción $4ee \rightarrow 4aa$. A -80°C (figuras 8C) los dos picos representan aproximadamente las concentraciones de equilibrio de $4aa$ y $4ee$, respectivamente. A temperatura constante, el segundo pico es más grande ante velocidades de barrido mayores.

El diagnóstico de reacciones químicas acopladas con frecuencia se basan en las alturas relativas de los picos catódico y anódico. Por ejemplo, considere una transferencia de carga reversible seguida de una reacción química irreversible. Si la conversión de R a Z es rápida y el potencial se barre lentamente, algo de R se transformara en Z. Una menor cantidad de R estará disponible para la oxidación a O en el barrido de retorno y, por lo tanto, el pico anódico será más pequeño. En el caso extremo, k puede ser muy rápida en relación a la velocidad de barrido, de forma que todo R se convertirá a Z y el pico de retorno desaparecerá por completo. La figura 2-9 ilustra como cambian los voltamogramas dependiendo de la relación de la constante de reacción química y la velocidad de barrido.

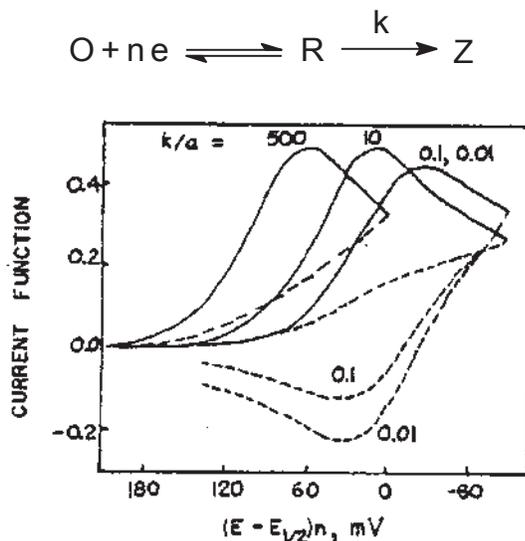
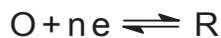


Fig. 2-9. Voltamograma para una transferencia de carga reversible seguida de una etapa química irreversible para diversas relaciones de constante de rapidez química y velocidad de barrido, k_f/a donde $a = n F v / R T$ y v esta en volts/segundo.²²

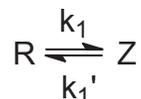
Otros mecanismos electroquímicos se pueden identificar. En la siguiente tabla se da una lista de los más comunes.

Tabla 2-1. Mecanismos electroquímicos que involucran reacciones químicas acopladas²²

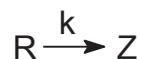
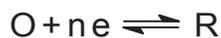
I. Transferencia de carga reversible, sin complicaciones químicas



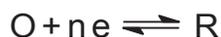
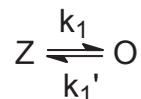
II. Transferencia de carga reversible seguida de una reacción química reversible (mecanismo E_rC_r).



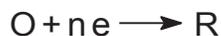
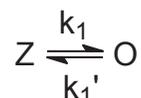
III.- Transferencia de carga reversible seguida de una reacción química irreversible (mecanismo E_rC_i).



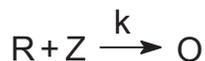
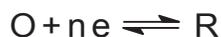
IV. Reacción química reversible precediendo a una transferencia de carga reversible (mecanismo C_rE_i).



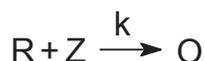
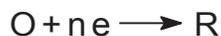
V. Reacción química reversible precediendo a una transferencia de carga irreversible (mecanismo C_rE_i)



VI. Transferencia de carga reversible seguida de una regeneración irreversible del material de inicio (mecanismo catalítico).

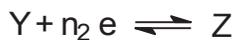


VII. Transferencia de carga irreversible seguida de una regeneración irreversible del material de inicio.



Mecanismos electroquímicos que involucran reacciones químicas acopladas
(continuación)

VIII. Transferencia de carga múltiple con la intervención de reacciones químicas
(mecanismo ECE)



En la figura 2-10 se muestra la tendencia general que sigue la relación de corriente de pico como una función de la velocidad de barrido para cada uno de los casos que involucran una transferencia de carga reversible según lo indicado en la tabla anterior y en la Figura 2-11 se aprecia la tendencia de la velocidad de cambio de $E_{p/2}$ como una función de la velocidad de barrido.

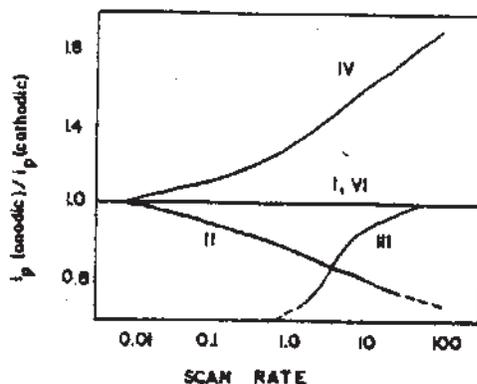


Fig. 2-10. Relación de las corrientes de pico anódico a catódico como una función de la velocidad de barrido de potencial para diferentes mecanismos electroquímicos.²³

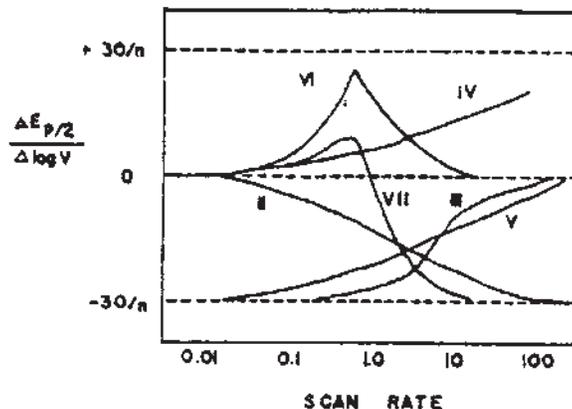


Fig. 2-11. Relación de la velocidad de cambio de potencial como una función de la velocidad de barrido para diferentes mecanismos electroquímicos.²³

2.4 INSTRUMENTACIÓN PARA VOLTAMETRÍA CÍCLICA²¹

El principal instrumento para la voltametría es un potenciostato, que aplica un potencial a la celda electroquímica, y una corriente al convertidor de voltaje, que mide la corriente resultante. Se emplea un sistema de tres electrodos. El potenciostato aplica la diferencia de potencial deseado entre el *electrodo de trabajo* y un *electrodo de referencia*. El electrodo de trabajo es el electrodo en el que se lleva a cabo la electrólisis. La corriente requerida para mantener la electrólisis en el electrodo de trabajo es proporcionada por el *electrodo auxiliar*. Este arreglo impide que el electrodo de referencia sea sometido a grandes corrientes que podrían cambiar su potencial.

En la figura 2-12 se ilustra una *celda electroquímica* típica, la cual consiste de un recipiente de vidrio con una tapa que tiene agujeros para introducir los electrodos y el nitrógeno. El oxígeno se remueve burbujeando la solución con nitrógeno. La celda se mantiene libre de oxígeno haciendo pasar una corriente de nitrógeno sobre la solución. El nitrógeno puede ser desoxigenado mediante procedimientos como el pasarlo por un horno de cobre caliente o a través de soluciones de reductores fuertes como el vanadio o ion cromo. El electrodo de referencia generalmente es un electrodo de calomel saturado (SCE) o de Ag/AgCl, que con frecuencia se separan de la solución mediante un puente salino. El electrodo auxiliar usualmente es un alambre coloidal de platino que se coloca directamente en la solución. Debido a que la corriente límite (o de pico) en cualquier tipo de voltametría depende de la temperatura, se debe mantener constante la temperatura de la celda con un termostato para un trabajo más preciso.

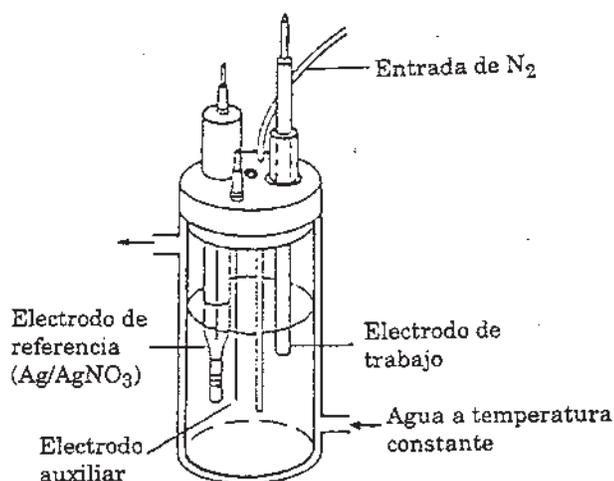


Fig. 2-12. Celda electroquímica típica

2.5 RECOMENDACIONES PARA PRESENTAR EL REPORTE DE POTENCIALES DE ELECTRODO EN SOLVENTES NO ACUOSOS

Los estudios electroquímicos en solventes no acuosos se han incrementado considerablemente en los últimos treinta años. Un número importante de estas investigaciones emplean técnicas como la polarografía, voltametría cíclica y en menor grado técnicas potenciométricas para aprender a cerca del comportamiento de compuestos inorgánicos y orgánicos en solventes no acuosos. Los intereses de los diversos grupos de investigación varían. Algunos emplean solventes no acuosos solamente debido a que los compuestos de interés no son solubles en agua, otros buscan técnicas analíticas, algunos están interesados principalmente en la cinética del electrodo, otros únicamente en los productos que se obtienen en un procesos electroquímico en solventes no acuosos. Así, al presentar los datos experimentales se hacía énfasis en aquellos parámetros que eran de particular interés para el investigador. En muchos de estos casos se daba poca importancia al electrodo de referencia utilizado. Con mucha frecuencia los potenciales de electrodo han sido publicados contra electrodos de referencia acuosos como el electrodo de calomel, electrodo de plata/cloruro de plata o el electrodo estándar de hidrógeno en agua. Muchos de los arreglos experimentales que han sido empleados incluyen potenciales de unión líquida. Si bien algunos arreglos experimentales tenían fronteras de fase que daban potenciales de unión líquida estables y ciertos grupos de investigación reportaron valores reproducibles para los potenciales de unión líquida, en un gran número de casos no se justificaba la suposición de un potencial de unión líquida estable y reproducible. Algunos de los electrodos de referencia estudiados propuestos para solventes acuosos no dan potenciales estables y reproducibles, así muchos de los datos obtenidos contra electrodos de referencia en el mismo medio también tienen que ser considerados con precaución. Muchos potenciales de electrodo publicados en la literatura han sido medidos en condiciones que no son reproducibles y por lo tanto son de poco o ningún valor. Además las diferencias de potencial de electrodos de referencia confiables en solventes no acuosos, rara vez han sido medidas, impidiendo comparaciones entre potenciales de electrodo en un solvente dado reportados por diferentes grupos de investigación. Por estas razones se ha impedido severamente la

recopilación de potenciales de electrodo confiables y definitivos en solventes no acuosos. Es por tanto necesario trabajar con métodos normalizados y concordantes para medir e informar potenciales de electrodo en comparación con estándares generalmente aceptados.

Se podría estar de acuerdo en un electrodo de referencia para cada solvente y medir los potenciales redox contra este electrodo de referencia bajo condiciones que estén libres de cualquier unión líquida. También sería concebible que un sistema redox pudiera servir en los solventes respectivos como una referencia del electrodo. Se ha utilizado en algunos estudios⁶¹ el sistema plata, perclorato de plata o nitrato de plata, disuelto en un disolvente no acuoso. La desventaja de dichos electrodos de referencia es que mientras se obtienen potenciales estables en algunos disolventes, la descomposición limita la aplicación en otros. Otra posibilidad es el uso de sistemas redox de referencia. El concepto de sistema redox de referencia ha sido desarrollado en estudios para encontrar sistemas redox cuyos potenciales de electrodo son ligeramente afectados por la naturaleza del disolvente. Preferentemente tal variación en los potenciales de electrodo deberían ser más pequeños que el error experimental²⁶⁻²⁷.

2.6 SISTEMAS REDOX DE REFERENCIA RECOMENDADOS

Por razones pragmáticas se recomienda que los potenciales de electrodo en disolventes no acuosos sean medidos contra sistemas redox típicos de referencia, además de la facilidad con que tales sistemas pueden ser empleados experimentalmente, especialmente en polarografía y voltametría, las dos técnicas más comúnmente empleadas, y el beneficio adicional de emplear los datos ya publicados contra sistemas redox.

Como se indicó anteriormente el número de sistemas redox de referencia propuestos se ha incrementado a través de los años. Mientras que cada sistema redox de referencia puede tener sus méritos, así como, su hipótesis extratermodinámica, es necesario limitarnos a dos de ellos. Un número mayor anularía el propósito de esta recomendación y obstaculizaría una vez más una fácil compilación de potenciales de electrodo en disolventes no acuosos. Si bien un sólo sistema redox de referencia podría ser el objetivo final, se sugieren dos sistemas, ya que no todos los sistemas

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

redox de referencia pueden ser empleados en todos los disolventes. A fin de mantener las mismas condiciones experimentales el sistema redox de referencia se adiciona a la solución en estudio exenta de aire y agua. Con mucha frecuencia el potencial redox de referencia de un sistema coincidirá con el potencial redox de las especies en estudio, haciendo difícil la evaluación de los datos obtenidos mediante las técnicas de voltametría cíclica y polarografía. Estos problemas se pueden evitar mediante el uso de dos sistemas redox de referencia, cuyas diferencias de potencial han sido determinadas.

Cualquier selección de dos de los diferentes sistemas redox de referencia publicados podría ser un tanto arbitraria. Se recomienda que los sistemas ferroceno / ion ferricinio y bis (bifenil) cromo (0) / ion bis (bifenil) cromo (I) sean empleados como sistemas redox de referencia. Ambos sistemas cumplen con los requerimientos para sistemas redox de referencia en muchos solventes. Se ha encontrado que la diferencia entre los potenciales redox respectivos de estos dos sistemas de referencia es prácticamente constante en una variedad de solventes⁶²⁻⁶⁵, como se puede apreciar en la siguiente tabla. La desviación observada para un valor promedio de 1.124 V obtenida para 22 solventes fue ± 12 mV, que es un poco mayor que el error experimental de ± 4 mV.

Tabla 2-2. Diferencias entre los valores de $E_{1/2}$ o $\frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$, para el ferroceno y tetrafenilborato de bis(bifenil)cromo (ΔE) en soluciones de perclorato de tetraetilamonio 0.1 M y soluciones de perclorato de tetrabutilamonio 0.1 M en 22 solventes^(a), temperatura de 298 K.

Solvente	No. referencia	ΔE (ferroceno-bis(bifenil)-cromo (I))
1,2 Dicloroetano	(21)	1.13 ₁ ^(b)
Diclorometano	(21) ^(d)	1.14 ₈ ^(b) 1.15 ₂ ^(c)
Nitrometano	(21)	1.11 ₂
Nitrobenceno	(21)	1.13 ₀
Acetonitrilo	(21)	1.11 ₈ 1.11 ₉ ^(b)
Carbonato de propileno	(21)	1.11 ₄
Butirolactona	(21)	1.11 ₂

Tabla 2-2. (Continuación)

Solvente	No. referencia	ΔE (ferroceno-bis(bifenil)-cromo (I))
Acetona	(21)	1.13 ₀
Metanol	(21)	1.13 ₄
Etanol	(21)	1.13 ₄
N,N-Dimetilformamida	(21)	1.12 ₇
Metil-2-pirrolidina	(21)	1.12 ₆
Dimetil sulfóxido	(21)	1.12 ₃
Tetrametil sulfona	(21)	1.11 ₄
N,N-Dimetilacetamida	(23)	1.13 ₁ ^(b)
N,N-Dietilacetamida	(23)	1.13 ₅
Formamida	(23)	1.12 ₉ ^(b)
Trimetil fosfato	(23)	1.13 ₀ ^(b)
Tetrametilurea	(23)	1.13 ₀ ^(b)
Triamida hexametilfosfórico	(23)	1.12 ₄
N-Metilformamida	(24)	1.13 ₅
2,2'- Tiodietanol	(22)	1.12 ₁ ^(b)

(a) Para más datos como ($E_{3/4} - E_{1/4}$), ($E_{pa} - E_{pc}$), etc. ver referencias 21, 22-24.

(b) Solución de perclorato de tetrabutilamonio 0.1 M

(c) Solución saturada de perclorato de tetraetilamonio.

(d) El ferroceno reacciona irreversiblemente en diclorometano.

2.7 RECOMENDACIONES PARA LA MEDICIÓN DE POTENCIALES DE ELECTRODO EN DISOLVENTES NO ACUOSOS

Es de primordial importancia que todas las mediciones empleando las técnicas de polarografía y voltametría se hagan contra electrodos de referencia cuyos potenciales no varíen durante el tiempo del experimento. Si uniones líquidas son parte del arreglo experimental es obligatorio que el potencial de unión líquida permanezca constante dentro del error experimental durante el tiempo de la medición. La estabilidad del electrodo de referencia y el potencial de unión líquida (si esta incluido) deben ser verificados cuidadosamente. Si no se observa ninguna variación en los valores de potencial obtenido para el sistema redox que se investiga, se deberá agregar una solución que contenga el electrólito soporte en la misma concentración y el sistema

redox de referencia, exenta de aire y agua. Después de la adición se deberá medir el sistema redox y el sistema redox de referencia por lo menos dos veces contra el electrodo de referencia. Los datos de potencial de sistema redox estudiado antes y después de añadirse el sistema redox de referencia deberán concordar dentro de los límites del error experimental. Se puede entonces calcular la diferencia en potenciales entre el sistema redox estudiado y el sistema redox de referencia. Los datos para las dos mediciones deberán estar dentro del error experimental.

Si se emplea un electrodo de referencia estable sin unión líquida en mediciones de polarografía y voltametría es suficiente medir el potencial redox del ferroceno y tetrafenil borato bis (bifenil) cromo(I) contra tal electrodo. Para solventes en los que estos sistemas de referencia no han sido estudiados, se debe investigar también el comportamiento polarográfico y voltamétrico.

2.8 RECOMENDACIONES PARA INFORMAR LOS POTENCIALES DE ELECTRODO EN DISOLVENTES NO ACUOSOS CONTRA UN SISTEMA REDOX DE REFERENCIA

Se recomienda que los potenciales de electrodo de los sistemas en estudio sean expresados directamente junto con el sistema redox de referencia elegido, en todos los disolventes y todas las temperaturas, en la medida de lo posible. Las mediciones potenciométricas deben ser realizadas en celdas sin uniones líquidas, si es posible evitar el uso de puentes salinos. En cualquiera de estos casos se debe dar una descripción detallada del aparato utilizado.

Los potenciales de electrodo determinados mediante las técnicas de polarografía y voltametría se realizan generalmente en soluciones que contienen un electrólito soporte. Generalmente se supone (y en muchos casos es cierto) que los percloratos de tetralalquilamonio, comúnmente utilizados como electrólitos soporte, no afectan significativamente los potenciales redox, se han publicado casos en los que al cambiar el catión²⁵ o el anión²⁶ del electrólito soporte cambian de manera importante los potenciales redox de las especies activas. Es por tanto obligatorio que se dé cuenta de la naturaleza y concentración del electrólito soporte y de cualquier otro compuesto en solución diferente al sistema redox en estudio.

CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

Es notable el efecto que presentan los sustituyentes remotos en algunas propiedades fisicoquímicas que manifiestan las moléculas⁽⁹⁾. En el caso de la cinética de oxidación química de ciclohexanonas sustituidas en C-4 se refleja el efecto conformacional y del sustituyente en el valor de la constante de rapidez de la reacción⁽¹⁰⁾. Por otro lado, Mateos y Menchaca⁽¹¹⁾ al oxidar ciclohexanonas 4-alkil sustituidas determinaron que la rapidez de reacción aumenta en el siguiente orden: $H < CH_3 < C(CH_3)_3$. Si bien, este orden concuerda con el obtenido para las cetonas aromáticas, tal efecto resulta ser inesperado por tratarse de un sistema saturado. Esta influencia remota del sustituyente en cetonas cíclicas también se ha observado en reacciones de adición⁽¹²⁾ y de halogenación⁽¹³⁾, manifestándose principalmente el efecto en la reactividad y estereoselectividad de estos sistemas.

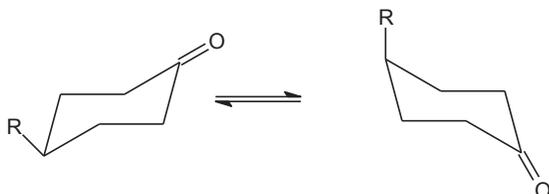
La constante de Taft es un parámetro que indica el efecto inductivo de un sustituyente; en adamantan-2-onas se han encontrado correlaciones lineales entre la constante de Taft y el desplazamiento químico en ppm de R.M.N. de ^{13}C en la posición C-2 CO ⁽¹⁴⁾; por otra parte el potencial de ionización, calculado con base en métodos semiempíricos (AM1 y MNDO) mostró que hay una correlación lineal con la constante de Taft⁽¹⁵⁾.

Al reducir adamantanona con borohidruro de sodio, si el sustituyente es un atractor de electrones (e.g. Halógenos, OH, OMe), se favorece la adición *sin* al sustituyente en C-5 y por tanto la formación del alcohol diastereoisómero E; por lo contrario, un sustituyente donador (ejemplo: $SiMe_3$, $SnMe_3$) favorece la adición *anti*⁽¹⁶⁾.

En los sistemas como el representado por las ciclohexanonas, la rapidez de reacción química depende principalmente de la influencia conformacional de los sustituyentes remotos, así como de sus efectos polares, lo cual hace difícil establecer conclusiones precisas con relación a este último efecto.

CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES

En el caso de las trans -2 - decalonas sustituidas la única conformación posible es la de silla – silla⁽¹⁷⁾, eliminándose con esto el problema del equilibrio conformacional del tipo



Los sustituyentes se encuentran en la posición axial, mientras que en las trans-1-decalonas ocupan la posición ecuatorial, estableciéndose con esto, la posición del sustituyente, en cualquier momento de la reacción.

El sistema de las adamantan -2- sustituidas en C-5 presenta un esqueleto básico rígido y el grupo distante en la posición ecuatorial no afecta estéricamente la química del centro trigonal, por lo tanto, solo se deberá manifestar el efecto electrónico del sustituyente⁽¹⁸⁾.

El grupo carbonilo es difícil de reducir electroquímicamente, sin embargo, se ha encontrado que dicha reducción es posible si se emplean potenciales muy negativos y sales de tetralquilamonio (TAA^+) como electrólito soporte. En general, la reducción de cetonas alifáticas en solventes orgánicos neutros ocurren a potenciales muy negativos a los cuales el TAA^+ también puede reaccionar⁽¹⁹⁾.

En este trabajo se estudian propiedades electroquímicas de cetonas cíclicas, tanto rígidas como semi-rígidas y flexibles, que sirvan como base para conocer aspectos relacionados con las condiciones de operación más adecuadas (solvente, electrólito soporte, efecto del pH, sistema de electrodos, etc.) y otros factores que afecten al proceso electroquímico, mismos que sirvan como referente para el diseño de reactores electroquímicos.

El grupo carbonilo es difícil de reducir electroquímicamente, sin embargo, se ha encontrado que dicha reducción es posible si se emplean potenciales muy negativos y sales de tetralquilamonio (TAA^+) como electrólito soporte.

Essie Kariv - Miller y Tendai J. Mahachi¹⁹ han demostrado que un gran número de grupos funcionales que no presentan curvas voltamétricas pueden ser reducidos preparativamente utilizando potenciales muy negativos, electrólitos de tetraalquilamonio (TAA^+), y un cátodo de mercurio. Además, encontraron que en el intervalo de potencial

CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES

requerido para la reducción de estos sustratos orgánicos, los cationes del electrólito también son reactivos y postularon una conexión íntima entre estos dos procesos. En un ejemplo típico, el tetrabutilamonio (TBA^+) se usó para catalizar la reducción del anisol a 1,4-dihidroanisol. Los datos sugirieron que el TAA^+ se redujo inicialmente, formando un intermediario que contiene mercurio o una "amalgama" y que este intermediario reaccionaba entonces con el sustrato orgánico.

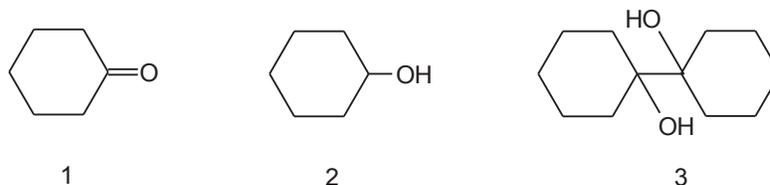
En general, la reducción de cetonas alifáticas en disolventes orgánicos neutros ocurren a potenciales muy negativos a los cuales el TAA^+ también puede reaccionar. Además, se informa que los productos de reducción formados de la ciclohexanona y 6-hepten-2-ona pueden ser cambiados completamente con sólo añadir una pequeña cantidad de una sal de TAA^+ diferente al electrólito de tetrabutilamonio.

Tabla 3-1. Electroreducciones preparativas de ciclohexanona (1) usando un cátodo de mercurio [0.1 M (TBA^+) BF_4^-]¹⁹

Solvente	Catalizador ^a	E (Volts) vs SCE	Q ^b (F/mol)	Producto principal (% rendimiento)
DMF		- 3.1	2.0	2 (75) ^c
Diglima - agua (0.5 %)		-2.9	2.5	2 (73) ^{c,d}
DMF	DMP ⁺	-2.7	1.0	3 (95) ^e
Diglima - agua (0.5 %)	DMP ⁺	-2.7	1.1	3 (95) ^e

^a0.01 M (DMP^+) BF_4^- . ^b Carga transferida para el consumo total del reactivo. ^c Rendimiento GC determinado vs. *n*-octano como estándar interno; no se pudo detectar cantidad alguna de reactivo 1 mediante GC. ^d Después de transferir 1 F/mol la mezcla de electrólisis consistía de 34 % 2 y 48 % de 1 sin reaccionar. ^e Rendimiento crudo aislado no se pudo detectar 2 mediante GC; 65 % de 3 puro se obtuvo después de recrystallizar repetidamente.

La reducción electroquímica de la ciclohexanona (1) en un cátodo de mercurio da como producto de reacción ciclohexanol (2) o pinacol (3) dependiendo de las condiciones de reacción:

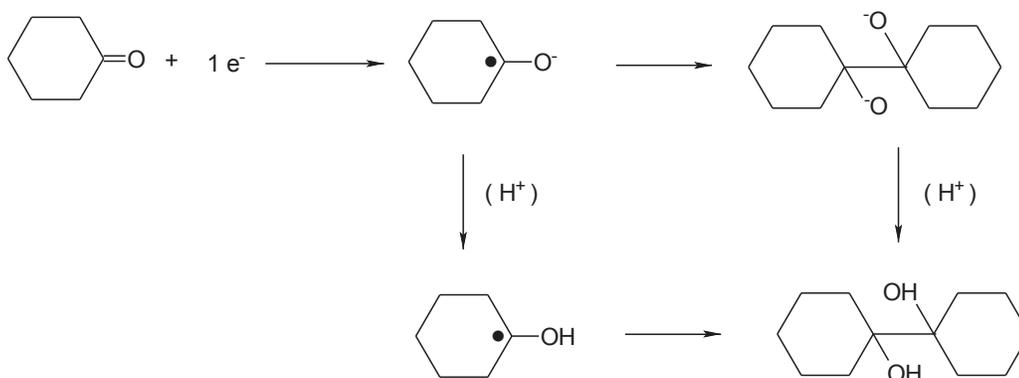


CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES

El progreso de la reacción fue seguida por CG determinando las cantidades de ciclohexanona y ciclohexanol, empleando *n*-octano como estándar interno. Una vez completa la electrólisis se aisló, purificó e identificó el producto principal (2,3), comparándolo (RMN, IR, EM) con muestras auténticas.

Cuando se realizó una electrólisis utilizando una diferencia de potencial de -3.1 V en DMF conteniendo (TBA⁺)BF₄⁻, la ciclohexanona consumió 2 F/mol, con un rendimiento del 75 %. El ciclohexanol se obtuvo similarmente en diglima acuosa con la diferencia de potencial de -2.9 V. En presencia de 0.01 M de (DMP⁺)BF₄⁻ la reducción de la ciclohexanona pudo llevarse a cabo en ambos disolventes a un potencial menos negativo de -2.7 V. La reacción se completó después de la transferencia de 1 F/mol y el único producto formado fue el pinacol 3.

El hecho de que la reducción preparativa de la ciclohexanona en presencia de DMP⁺ ocurre a un potencial más positivo que en la ausencia de este, sugiere que el DMP⁺ cataliza la reacción. La voltametría cíclica, muestra que el DMP⁺ presenta un pico de reducción a -2.75 V. Cuando se adiciona la ciclohexanona la corriente a -2.75 V se incrementa. Puesto que se ha demostrado que el DMP⁺ se reduce vía un proceso de un electrón, un mecanismo posible es¹⁹



En este proceso el intermediario producido por una reducción de un electrón del DMP⁺ dirige la reducción de un electrón de la ciclohexanona al pinacol. La etapa en la que son transferidos los protones se supone continua después de la transferencia inicial de electrones en un medio ácido débil¹⁹.

CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES

En solución de etanol en el cátodo de gota de mercurio, se han publicado curvas polarográficas de $2e$ a $E_{1/2}$ ca. -2.5 V [vs. electrodo de calomel saturado (SCE)] para la ciclohexanona y algunas cetonas esteroideas. En solución de dimetilformamida (DMF) se ha encontrado $E_{1/2}$ -2.79 V (vs. SCE) para la ciclohexanona. La adición a la DMF de pequeñas cantidades de un donador de protones, fenol, movieron el potencial de media onda $E_{1/2}$ anódicamente (a -2.70 V)³¹.

En el presente trabajo los experimentos de voltametría cíclica utilizando 4 - t - butil ciclohexanona 8 mM mostraron que en solución de perclorato de tetra - n - butilamonio 0.3 M en acetonitrilo y una velocidad de barrido de 0.3 V/seg se observó un sólo pico de reducción irreversible a -2.65 V (vs. alambre de plata) en ambos casos al utilizar cátodo de gota de mercurio y carbón vítreo. En este sistema la adición de un donador de protones (quinol o ácido acético) conducen a una descarga preferente de ion hidrógeno que impiden la observación del pico de reducción de la acetona.

En solventes protonados (MeOH o EtOH) y en DMF con la adición de un donador de protones los productos principales de la reducción de la 4 - t - butilciclohexanona son *cis* - y *trans* - 4 - t - butilciclohexanol. En algunos experimentos se obtuvieron cantidades significantes (ca. 10%) del producto de reducción $4e$, 4 - t - butilciclohexano. No se formaron pinacoles en ningún experimento. Podrían haber sido fácilmente detectados debido a que la 4 - t - butilciclohexanona fue transformada químicamente a pinacol y analizada por g.l.c. bajo las condiciones empleadas para el análisis de los productos de la reducción catódica³¹.

T. Shono y M. Mitani²⁹ realizaron la reducción electroquímica de cetonas a un potencial catódico de -2.5 a -2.7 Volts vs SCE utilizando un electrodo de varilla de carbón en isopropanol conteniendo *p* - toluensulfonato de tetraetil amonio como electrólito soporte y con $H_2SO_4 - H_2O - MeOH$ a un potencial catódico de -1.7 a -1.9 Volts vs SCE. Estos resultados se resumen en la tabla 3-2³⁰.

Tabla 3-2. Electroreducciones de cetonas cíclicas en isopropanol y en H₂SO₄ - H₂O - MeOH

Cetona	Relación epimérica (<i>trans cis</i>)		Rendimiento total ^a %	
	Isopropanol	H ₂ SO ₄ - H ₂ O - MeOH	Isopropanol	H ₂ SO ₄ - H ₂ O - MeOH
3 – Metilciclohexanona	22/78	52/48	58	48
4 – Metilciclohexanona	78/22	38/62	60	45
4 - t – butilciclohexanona	85/15	48/52	56	55
3,3,5 - Trimetilciclohexanona	26/74	40/60	55	50
2 – Metilciclopentanona	59/41	50/50	58	42
2 - i - propilciclopentanona	58/42	42/58	54	40
Norcanfor	16/84 ^b	98/2 ^b	60	30
Camfor	76/24 ^b		55	

^a Analizado por VPC. ^b Relación epimérica (*endo exo*).

E. J. Denney and B. Mooney³² señalan que las cetonas $\alpha \beta$ - insaturadas son reducidas generalmente a potenciales más positivos que las cetonas saturadas. Para cetonas aromáticas insaturadas³³⁻³⁷ en solución ácida se obtienen normalmente dos curvas de un electrón, aunque el más negativo de estos puede ser opacado por la descarga de hidrógeno en presencia de un pH bajo. Con el incremento del pH, estas curvas se fusionan, o el más positivo puede disminuir la altura conforme la curva negativa se incrementa, para dar una sola curva de dos electrones. La altura de ésta disminuye de un pH de 9 - 10 en adelante.

Para cetonas alifáticas insaturadas y alicíclicas³⁸⁻⁴¹ en solución ácida se observa una sola curva de un electrón⁴². Esta reducción en la altura con el incremento del pH son reemplazadas por una posterior curva de un electrón a potencial más negativo. Este comportamiento ha sido explicado como debido a la velocidad de protonación controlante.

Las cetonas $\alpha \beta$ - insaturadas se han estudiado también en medio sin solución amortiguadora, y las curvas resultantes utilizada para la determinación de metil - vinil - cetona⁴³⁻⁴⁴ para el análisis de mezclas de ciclohexanona y ciclohexilideneciclohexanona y de aceites esenciales^{45 - 47}.

Las curvas de reducción para ciclohexanonas se obtuvieron a un pH entre 11 y 14 en soluciones buffer preparadas de ácido fosfórico, cloruro de tetrametil amonio, e hidróxido de tetrametil amonio.

CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES

La curva observada fue de difusión controlada con corriente límite proporcional a la raíz cuadrada de la altura del mercurio y a la concentración de la ciclohexanona por encima del intervalo de 10^{-2} - 10^{-3} M. Los resultados típicos se dan en la tabla 3-3.

La ciclohexanona examinada entre un pH de 0 y 3 dio una curva análoga con un punto máximo en la curva precediendo inmediatamente a una descarga de hidrógeno desplazada negativamente. El potencial de media onda cambió 90 mV por unidad de pH. Los cambios de concentración movieron el potencial al que la descarga de hidrógeno siguió la curva pero no cambiaron la altura de la curva. Para concentraciones por debajo de 0.4×10^{-3} M no se detectó alguna curva. Los cambios en la concentración del buffer de 0.01M a 2.0M redujo la corriente límite un 6% mostrando que la curva no es catalítica³¹. La corriente límite fue linealmente dependiente con la altura del mercurio, pero duplicada con una elevación de temperatura 10° . La adición de Tritón X - 100 provocó un cambio en el potencial de media onda y disminuyó la altura de la curva. Los resultados se muestran en la tabla 3-3³².

Tabla 3-3. Polarografía de ciclohexanona 1.00 mM

BUFFER	pH	$E_{1/2}$ vs S. C. E (v)*	Corriente límite (A) †
Ácido clorhídrico	0.03‡	-1.174	12.5
	0.51	-1.213	9.4
	1.01	-1.250	8.5
Formiato	1.78	-1.338	12.9
	3.02	-1.435	13.5
Diversos	3 - 11	No se presentaron curvas polarográficas	
Fosfato	11.33	-2.34	2.35
	11.65	-2.33	2.44
Me ₄ NOH	12.80	-2.28	2.50
	13.16	-2.27	2.56
	14.05§	-2.20	2.21

* ± 5 mV en adelante hasta un pH 3.02; ± 10 mV a pH 11 – 14.05. † Las corrientes muestran poca reproducibilidad pero buena precisión para tres repeticiones; en fosfato y Me₄NOH, $\pm 0.18 \mu\text{A}$. ‡ a este pH (HCl 1.0 M) se observa un pico a -1.0 V creciendo desde cero a $53 \mu\text{A}$ en 200 min. § 1.0 M - (CH₃)₄NOH, pH medido.

Entre un pH de 3 y 11 no se observó curva polarográfica.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

4.1 METODOLOGÍA GENERAL Y EQUIPO UTILIZADO

La identificación y caracterización de los compuestos sintetizados se efectuó por análisis de sus espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear. Los espectros de absorción en el infrarrojo se realizaron en pastilla de KBr, película o en solución según el estado físico y propiedades de cada compuesto. La pureza de los compuestos fue comprobada tanto por la comparación de sus constantes físicas con las publicadas en la literatura química (en los casos en que fue posible), como por cromatografía en capa fina de gel de sílice.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no fueron corregidos.

El baño de temperatura constante utilizado fue de marca Fisher Scientific.

Las voltametrías de las cetonas se llevaron a cabo empleando un analizador electroquímico BAS 100 B/W serie 696. Todos los compuestos se estudiaron en una celda de tres electrodos con camisa de temperatura constante.

Las características principales de los electrodos y el analizador electroquímico empleados se muestran en la figura 4-1.

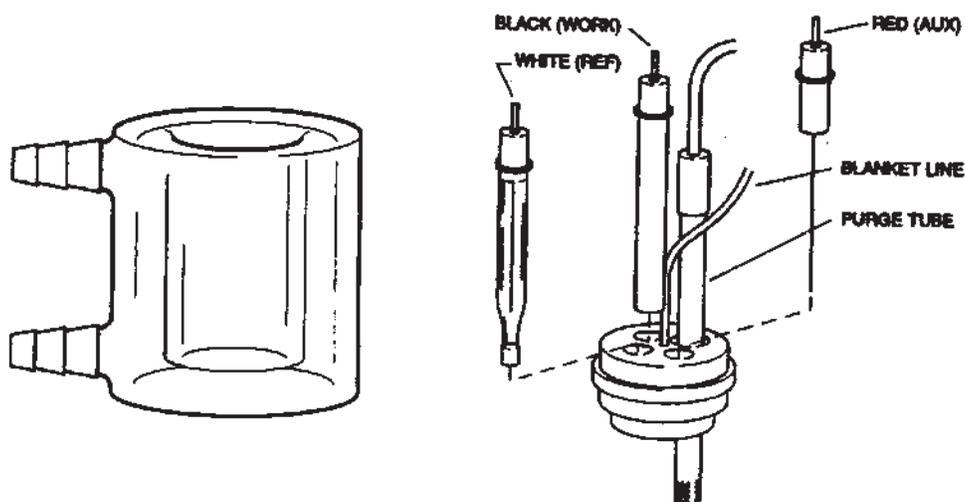


Fig. 4-1. Celda de tres electrodos con camisa de temperatura constante y conexiones de los electrodos⁵⁸

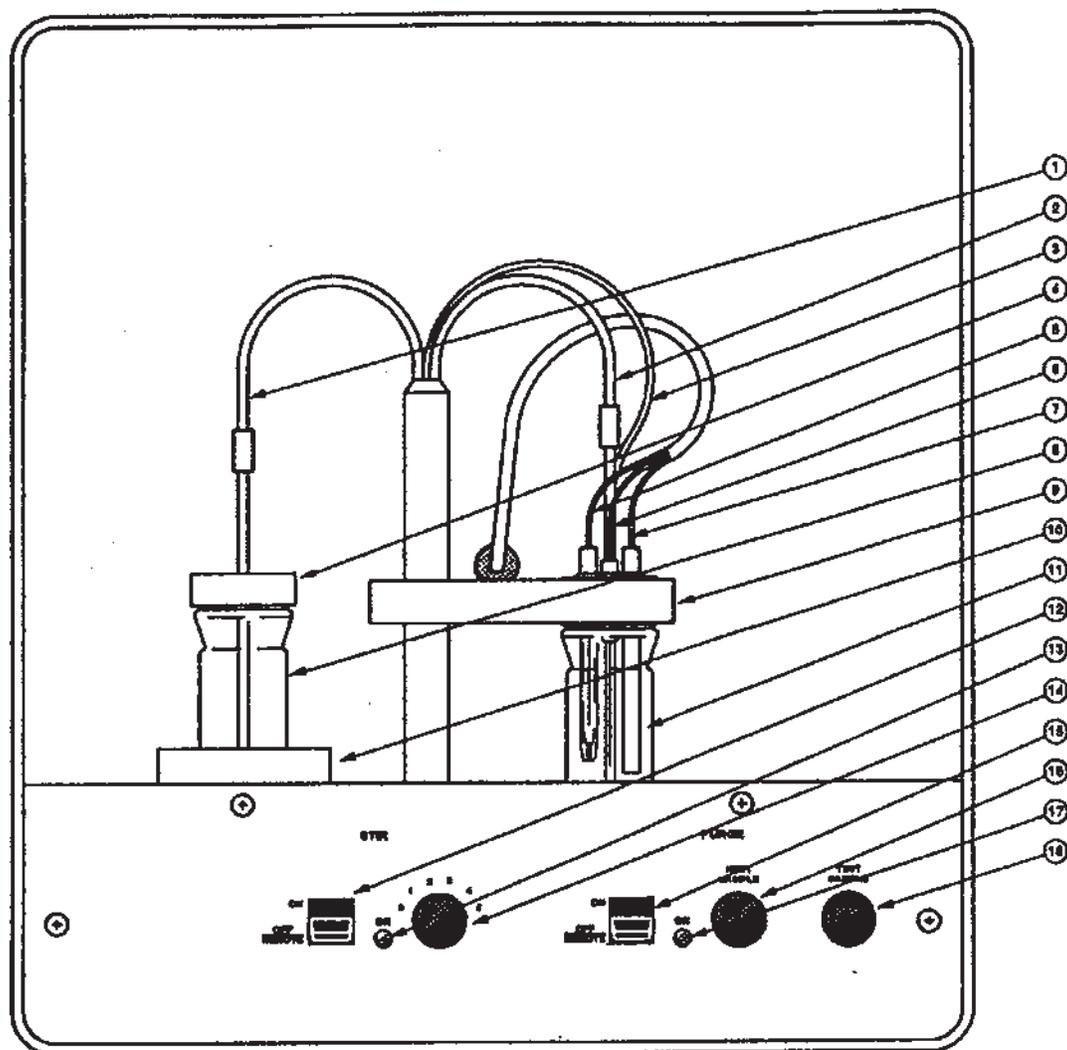


Fig. 4-2. Vista frontal del *Cell Stand* (Analizador Electroquímico BAS 100B serie 696) ⁵⁸

Identificación de las partes principales del *Cell Stand*:

- 1.- Línea de suministro de gas para la segunda muestra.
- 2.- Línea de suministro de gas para la muestra en estudio.
- 3.- Línea de suministro de gas para la atmósfera de la muestra.
- 4.- Tapa de la celda de la segunda muestra.
- 5.- Interlínea para el electrodo de referencia.
- 6.- Interlínea para el electrodo auxiliar.
- 7.- Interlínea para el electrodo de trabajo.
- 8.- Celda de la segunda muestra.
- 9.- Tapa y soporte de la celda.

PARTE EXPERIMENTAL

- 10.- Soporte de la celda de la segunda muestra.
- 11.- Celda para la muestra en estudio.
- 12.- Selector para controlar manualmente o en forma remota la agitación.
- 13.- Señal luminosa de agitación.
- 14.- Selector de velocidad de agitación.
- 15.- Selector para controlar manualmente o en forma remota la purga de gas.
- 16.- Control de la purga de gas para la segunda muestra.
- 17.- Señal luminosa de purga de gas.
- 18.- Control de flujo del gas de purga.

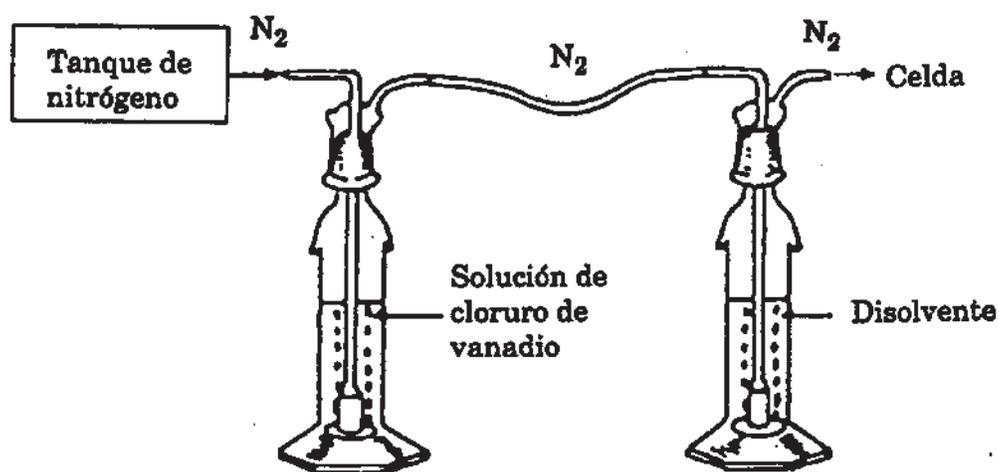


Fig. 4-3. Esquema del equipo utilizado para la purificación del nitrógeno

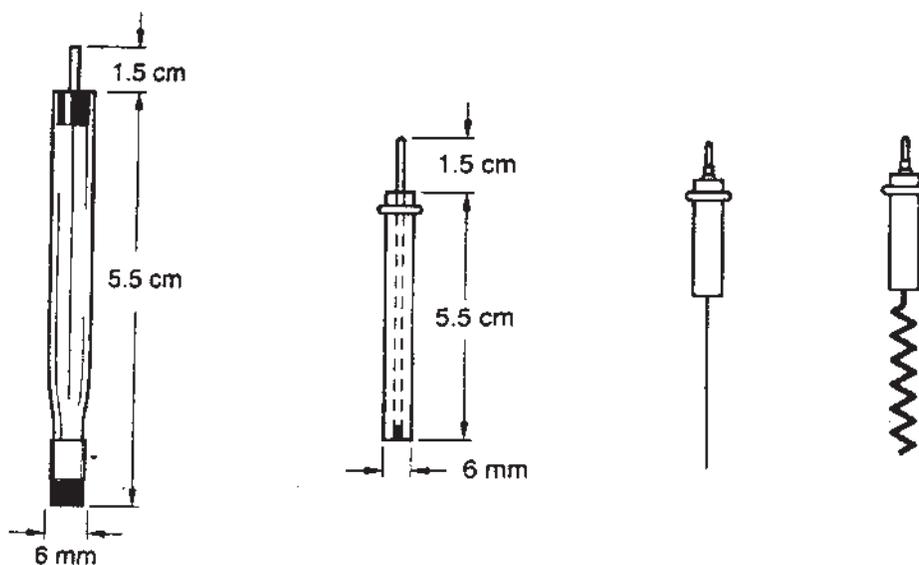
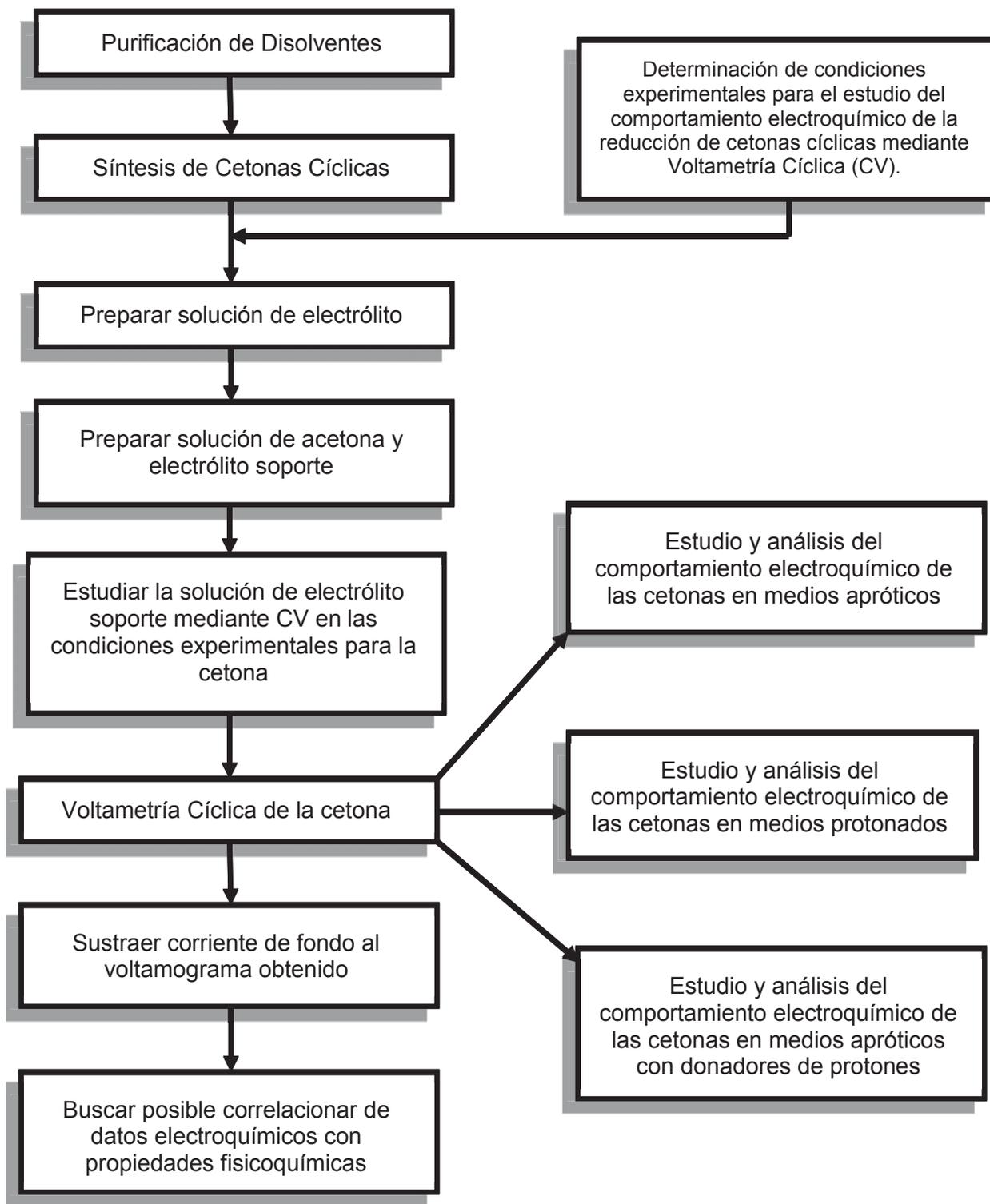


Fig. 4-4. Características principales de los electrodos empleados ⁵⁸

PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental seguido se resume en el diagrama que se indica a continuación:



4.2 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE COMPUESTOS

Purificación de compuestos

Disolventes

Etanol⁴⁸. Se colocan 5 gr de magnesio limpio y seco y 0.5 gr de iodo (o unas cuantas gotas de CCl₄) en un matraz de 2 lts, seguido de 50 a 75 ml de etanol y se calienta la mezcla hasta que ocurra una reacción vigorosa, cuando esto ocurra, se continúa el calentamiento hasta que todo el magnesio se convierta a óxido de magnesio. Se adiciona hasta un litro de etanol y, después de una hora de reflujo, se destila. El contenido de agua debe ser inferior a 0.05%.

Metanol⁴⁸. Se emplea el mismo procedimiento de purificación del etanol.

N,N-Dimetilformamida (DMF)⁶⁸. Se mezcla DMF (250 g), benceno (30 g) o ciclohexanona (30 g) y agua (12 g). Se destila junto con el agua y el benceno a 140°C para eliminar las impurezas. Se enfría (para evitar la humedad) y se destila bajo presión reducida, posteriormente se debe almacenar en la oscuridad.

Benceno⁶⁸. a) Se destila descartando el 10% de la cabeza de destilación. b) Se sigue una destilación a partir de una dispersión de hidruro de sodio (0.5 g/l). c) Se agita en forma repetida con pequeñas porciones (5% del volumen) de ácido sulfúrico concentrado, se lava bien en agua y se seca con sulfato de calcio (100 g/l), se decanta, y se destila nuevamente a partir de hidruro de sodio (10.5 g/l). Así, este último método tiene que usarse con el tolueno, o el xileno, debe evitarse el contacto prolongado con el ácido sulfúrico, ya que la sulfonación de estos últimos hidrocarburos es muy fácil.

Acetonitrilo⁶⁸. Se usó como disolvente para la obtención de las voltametrías cíclicas. Se destila sobre 1% (por peso) de pentóxido de fósforo, y después en aproximadamente 5% (por peso) de carbonato de potasio anhidro. La purificación del acetonitrilo no produjo cambios en los resultados por lo que en algunos casos se empleó de esa pureza.

PARTE EXPERIMENTAL

Acetato de etilo⁶⁸. Se somete a reflujo durante 2 horas sobre óxido de bario (5 g/l), se destila; b) se seca sobre pentóxido de fósforo o con un tamiz molecular de 4 Å y después se destila.

Iso-propanol⁶⁸. Se efectúa un presecado con sulfato de calcio (200 g/l), se decanta, se adiciona sodio en forma de alambre o virutas delgadas (8 g/l) y se calienta lentamente hasta que alcance la ebullición. Cuando se completa la formación de alcóxidos, se adiciona benzoato de *iso*-propilo (35 cm³/l), se somete a reflujo durante 3 horas y después se destila.

Hexano⁶⁸. Se destila con hidruro de sodio en dispersión (0.5 g/l). Para eliminar las trazas de alquenos, es necesario un pretratamiento agitando varias veces con ácido sulfúrico concentrado (5% en volumen), después lavar hasta que esté neutro.

Ciclohexanonas^{48,68}

Ciclohexanona. De pureza grado analítico (Aldrich), se destiló a presión atmosférica y a una temperatura de 143.5-144°C, con una pureza de 99.98% verificada por cromatografía en fase vapor.

4 metilciclohexanona. De pureza grado analítico (Aldrich), se destiló a presión reducida (40 mmHg) y se colectó la fracción de punto de ebullición 76-77°C. Comprobándose la pureza por cromatografía en fase vapor, la cual fue de 99.99%.

4 etilciclohexanona. De pureza grado analítico (Aldrich), se destiló a presión reducida (2 mmHg) y se recogió la fracción de punto de ebullición 36-37°C.

4 terbutilciclohexanona. De pureza grado analítico (Aldrich), se destiló a presión reducida (6 mmHg) y se recogió la fracción de punto de ebullición 85-90°C, su pureza fue de 99.99% determinada por cromatografía en fase vapor.

4 fenilciclohexanona. De pureza grado analítico (Aldrich), se recrystalizó de acetona, el punto de fusión fue de 73-74°C. La pureza de esta cetona fue de 99.94% determinada por cromatografía en fase vapor.

PARTE EXPERIMENTAL

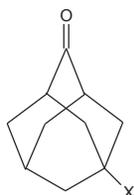
4 metoxiciclohexanona⁶⁹. Esta cetona se preparó según lo indicado en la literatura, el producto fue purificado por destilación a presión reducida (0.6 mm) recogiendo la fracción de punto de ebullición de 65-44°C de pureza 99.70% verificada por cromatografía en fase vapor.

4 clorociclohexanona⁷⁰. Preparada según la bibliografía, el producto crudo fue purificado por destilación a presión reducida (6 mmHg), recogiendo la fracción que destiló a 74-75°C de pureza 99.90% determinada por cromatografía en fase vapor.

Adamantanonas

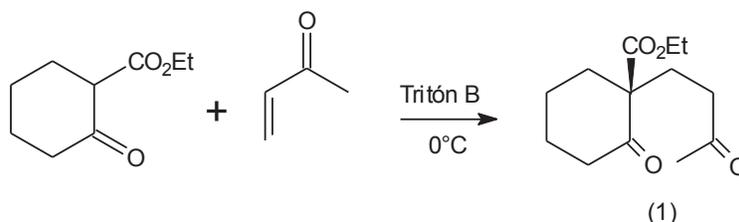
Adamantan-2-ona. De pureza grado analítico (Aldrich) y purificada por cromatografía de columna de gel de sílice (Hexano 80: AcOEt 20).

Las adamantan-2-onas sustituidas se prepararon de acuerdo con los métodos descritos en la literatura⁷¹ y fueron las siguientes:



donde X = Cl, Br, AcO, C₆H₅, OH.

Síntesis de *trans*-2-decalonas sustituidas en C-10

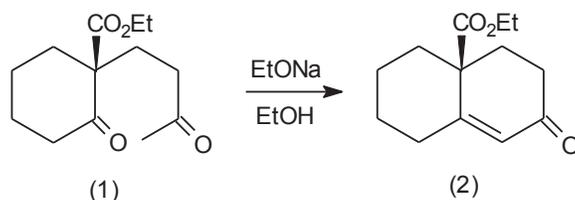


2 - (3' - Ceto - 1' - N - Butil) - 2 - Carbetoxiciclohexanona (1)⁷². En un baño de hielo se coloca un matraz con una mezcla de 85 g (0.5 moles) de 2 - Carbetoxiciclohexanona y 3 ml. de Tritón B. Se adiciona gota a gota 40 g (0.57 moles) de metil - vinil - cetona, en un lapso de 30 min. con agitación y la mezcla se deja reaccionar a temperatura ambiente por 12 horas. El producto obtenido se

PARTE EXPERIMENTAL

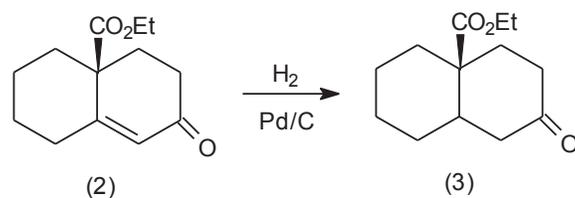
disuelve con éter y se lava consecutivamente con agua, ácido clorhídrico diluido, solución de NaHCO_3 y solución saturada de NaCl . Después de secar con Na_2SO_4 anhidro y concentrar, el residuo se destila y el éster diceto **1** se recolecta en el intervalo de $138 - 140^\circ\text{C}$ ($0.4 - 0.5 \text{ mm}$), η_D^{25} 1.4730, rendimiento 110 g. (91 %).

IR (cm^{-1}), película: 2940, 2866, CH_3 , CH_2 ; 1714, CO. **RMN- ^1H** (CDCl_3): δ 1.15 (t), (3H); 1.66 (m), (8H); 2.15 (s), (3H); 2.33 (m), (4H); 4.22 (c), (2H).



10 - Carbetoxi - Δ^1 :9- 2 - Octalona (2)⁷². A una solución de 80 g (0.333 moles) de éster diaceto **1** y etóxido de sodio (preparado a partir de 10 g, 0.435 moles, de sodio), en 500 ml. de etanol anhidro se deja reaccionar a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno por 2 horas. Después de acidificar con ácido acético glacial y filtrar el acetato de sodio formado, el filtrado se concentra a presión reducida y el residuo se disuelve en benceno. La solución se lava con solución saturada de NaCl y posteriormente con solución de NaHCO_3 . Después de secar con sulfato de magnesio y concentrar, el ceto éster insaturado **2** se destiló a $125 - 132^\circ\text{C}$ (1mm), rendimiento 51 g. (66%), η_D^{25} 1.5070.

IR (cm^{-1}), película: 2936, 29862, CH_3 , CH_2 ; 1724, CO (éster); 1676, CO (α , β insat.); 1624, $\text{C}=\text{C}$. **RMN- ^1H** (CDCl_3): δ 1.15 (t), (3H); 1.33-2.4 (m), (12H); 4.22 (c), (2H); 5.9 (s), (1H) (H en C-1).

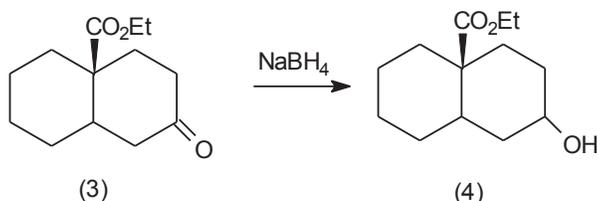


Trans - 10 - Carbetoxi - 2 - Decalona (3)⁷². Una solución de 50 g del cetoéster **2** en 250 cm^3 de etanol se agita bajo 40 lb de hidrógeno en presencia de 1 g de

PARTE EXPERIMENTAL

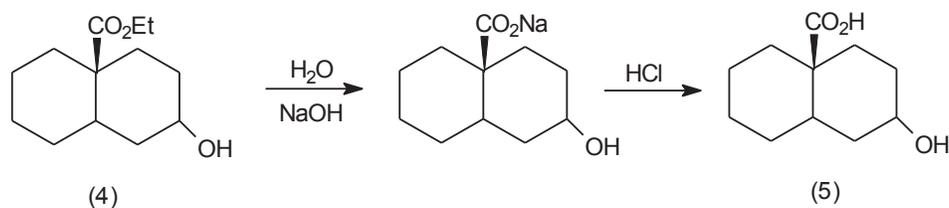
Pd/C al 10% como catalizador hasta que ya no haya más consumo de hidrógeno. Después de filtrar el catalizador y evaporar el alcohol, se destila y se recoge la fracción entre 115 - 135°C (1mm), $\eta_D^{21.5}$ 1.4820, rendimiento 91%.

IR (cm^{-1}), película: 2928, 2858, CH_3 , CH_2 ; 1718, CO. **RMN- H^1** (CDCl_3): δ 1.15 (t), (3H); 1.33-2.4 (m), (15H); 4.22 (c), (2H).



Trans - 10 - Carbetoxi - decal - 2 - ol (4)⁷³. Se adiciona la cetona 3 (0.012 mol) a una solución de borohidruro de sodio (0.012 mol) en metanol a 0 °C. Se continua la reacción por 4 horas, posteriormente se adiciona ácido clorhídrico diluido hasta un pH de 4. Se evapora el metanol y el residuo se extrae con éter. Después secar con Na₂SO₄ anhidro y evaporar el éter.

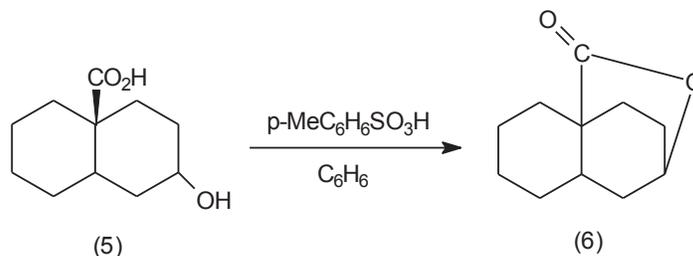
IR (cm^{-1}), película: 3400, OH; 2921, 2855, 2663, CH_3 , CH_2 ; **RMN- H^1** (CDCl_3): δ 1.15 (t), (3H); 1.2-1.9 (m), (15H); 3.55 (m), (1H), (H en C-2); 4.05 (c), (2H).



Trans - 10 - Carboxi - decal - 2 - ol (5)⁷⁴. Se disuelven 15 g de 4 en 30 ml de metanol y se le adicionan una solución de 5 gramos de hidróxido de sodio en 50 ml de agua. Esta mezcla se pone a reflujo por 2 horas y después se enfría abajo de 20 °C. El residuo se extrae con acetato de etilo. La fase orgánica se concentra y el extracto corresponde a la cantidad de 4 que no reaccionó. La fase acuosa se acidifica con HCl diluido y se extrae con acetato de etilo. Se lava con agua, se seca y concentra en el rotavapor. El producto se recrystaliza en etanol-hexano. El rendimiento fue del 65% y el punto de fusión correspondiente de 152.4-152.9°C.

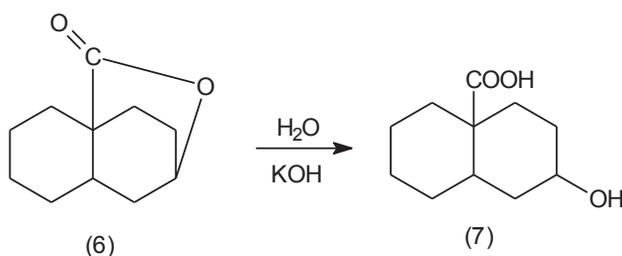
PARTE EXPERIMENTAL

IR (cm^{-1}), pastilla de KBr: 3199, OH; 2860, 2666, CH_2 ; 1704, CO. **RMN- H^1** (CDCl_3): δ 0.9-2 (m), (15H); 2.65 (s), (OH); 3.4 (m), (1H) (H en C-2).



Trans - 10 - Carboxi - 2 - cis - decalol Lactona (6)⁷⁵. Una solución de 20.4 g del hidroxíácido 5 y 2 g. de ácido p-toluensulfónico monohidratado en 20 ml de benceno se calienta a reflujo por 0.75 hr. La mezcla se enfría y diluye con 200 ml de éter. Se separa la capa orgánica y se extrae con una solución acuosa de carbonato de potasio y agua, se seca con Na_2SO_4 y se concentra a presión reducida. La lactona se destila a 145-148°C a 5 mm., η_{D}^{25} 1.4990.

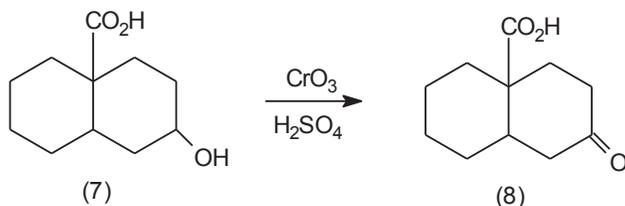
IR (cm^{-1}), película: 2864, 2662, CH_2 ; 1742, CO. **RMN- H^1** (CDCl_3): δ 0.9-2.2 (m), (15H); 4.63 (t) (1 H) (H en C-2).



Trans - 10 - Carboxi - 2 - cis - decalol (7)⁷⁶. Una mezcla de lactona 6 y 40 ml de hidróxido de potasio al 10 % se calientan en baño de vapor por 18 horas. El *cis* - 10 - carboxi - 2 - cis - decalol se recristaliza con alcohol para dar 1.27 g. (85 %) de ácido puro, punto de fusión 149.2 - 150.6 °C.

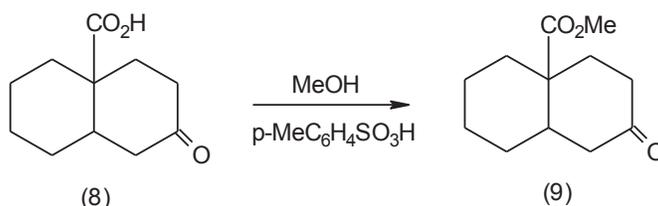
IR (cm^{-1}), pastilla de KBr: 3199, OH; 2860, 2666, CH_2 ; 1704, CO. **RMN- H^1** (CDCl_3): δ 0.9-2 (m), (15H); 2.65 (s), (OH); 3.4 (m), (1H) (H en C-2).

PARTE EXPERIMENTAL



Trans - 10 - carboxi decal - 2- ona (8). Se adicionan lentamente 6.8 ml de una solución de CrO_3 (5.4 g) en agua (10 ml) y H_2SO_4 concentrado (4.6 g) a una solución de 0.5455 g (0.032 moles) en acetona con agitación a 5°C . Esta operación se efectúa en atmósfera de nitrógeno. Después se deja reaccionar con atmósfera inerte por 30 min y posteriormente la mezcla se diluye con agua y se extrae con éter, se seca con Na_2SO_4 anhidro y se concentra en el rotavapor. El punto de fusión de esta cetona es de $90\text{-}91^\circ\text{C}$ y el rendimiento obtenido de 50%.

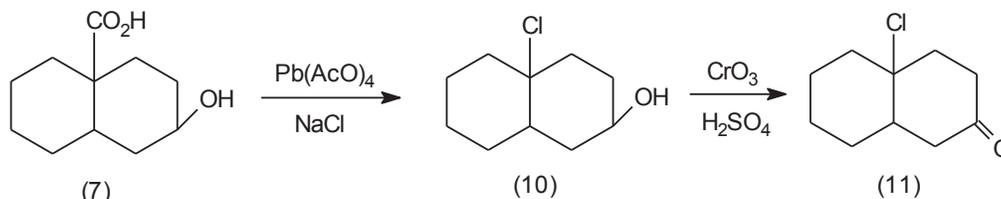
IR (cm^{-1}), pastilla de KBr: 3199, OH; 2860, 2666, CH_2 ; 1704, CO. **RMN- H^1** (CDCl_3): δ 0.9-2 (m), (15H); 2.65 (s), (OH); 3.4 (m), (1H) (H en C-2).



Trans 10 - carboxi - decal - 2- ona (9). Una solución de 2.45 g de metanol, 20 g de *trans* - 10 - carboxi decal - 2- ona (8) y 1.4 g ácido *p* - toluensulfónico en 10 ml de benceno se calientan a reflujo por 2 horas. La mezcla se enfría y diluye con 100 ml de acetato de etilo y se extrae con una solución acuosa de NaHCO_3 , se seca con sulfato de sodio anhidro y se concentra a presión reducida.

IR (cm^{-1}), pastilla de KBr: 3199, OH; 2860, 2666, CH_2 ; 1704, CO. **RMN- H^1** (CDCl_3): δ 0.9-2 (m), (15H); 2.65 (s), (OH); 3.4 (m), (1H) (H en C-2).

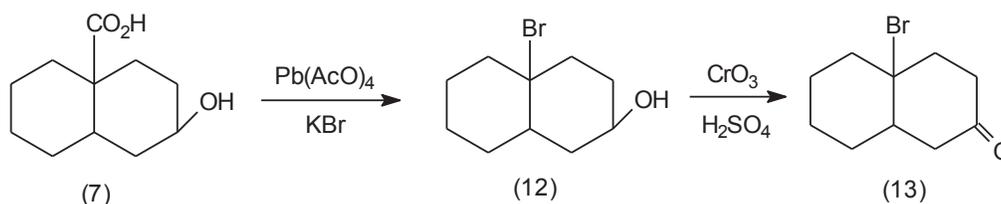
PARTE EXPERIMENTAL



Trans 10 - cloro - decal - 2 - ona (11)⁷⁷. Se pesan 2.0 g. (4.5 meq.) de acetato de Pb^{IV} y se adicionan a una solución de 9.8 meq de ácido carboxílico 7 en benceno (20 ml). La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se homogeneice. Se adicionan 6.9 meq de KCl e inmediatamente se hace pasar una corriente de nitrógeno o argón. Para facilitar la descarboxilación, es necesario burbujear la solución cuidadosamente para remover el oxígeno. La mezcla se coloca en un baño de sal de temperatura constante ($81 \pm 0.3^\circ\text{C}$) y se deja reaccionar por 24 horas. La solución se extrae con una solución acuosa de ácido perclorico diluido, seguida de un lavado con solución de Na_2CO_3 y se seca con Na_2SO_4 anhidro.

La oxidación para dar **Trans 10 - cloro - decal - 2 - ona (11)** se hizo de acuerdo a lo indicado en el paso (8) de la reacción.

IR (cm^{-1}), pastilla de KBr: 2860, 2666, CH_3 , CH_2 ; 1704, CO. **RMN- ^1H** (CDCl_3): δ 1.15 (t), (3H); 1.33-2.4 (m), (15H); 4.22 (C), (2H).



Trans 10 - bromo - decal - 2 - ona (13). Se pesan 2.0 g. (4.5 meq) de acetato de Pb^{IV} y se adicionan a una solución de 9.8 meq de ácido carboxílico 7 en benceno (20 ml). La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se homogeneice. Se adicionan 6.9 meq de KBr e inmediatamente se hace pasar una corriente de nitrógeno o argón. Para facilitar la descarboxilación, es necesario burbujear la solución cuidadosamente para remover el oxígeno. La mezcla se

PARTE EXPERIMENTAL

coloca en un baño de sal de temperatura constante ($81 \pm 0.3^\circ\text{C}$) y se deja reaccionar por 24 horas. La solución se extrae con una solución acuosa de ácido perclórico diluido, seguida de un lavado con solución de Na_2CO_3 y se seca con Na_2SO_4 anhidro.

La oxidación para dar *trans* 10 - bromo - decal - 2 - ona se realizó según lo señalado en el paso (8).

IR (cm^{-1}), pastilla de KBr: 2860, 2666, CH_3 , CH_2 ; 1704, CO. **RMN- H^1** (CDCl_3): δ 1.15 (t), (3H); 1.33-2.4 (m), (15H); 4.22 (C), (2H).

4.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES ÓPTIMAS PARA EL ESTUDIO DE REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CETONAS CÍCLICAS MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Primeramente se procedió a buscar las condiciones experimentales adecuadas para el estudio electroquímico de las cetonas cíclicas, esto es, elegir el disolvente, electrólito soporte, electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia apropiados para el sistema en cuestión.



En relación al grupo de cetonas consideradas en este proyecto de investigación en la literatura se han reportado datos sobre estudios electroquímicos de la ciclohexanona^{19,31,32}, adamantanona⁷⁸, decalona y 4-t-butilciclohexanona³¹, estos han sido enfocados principalmente a determinar la estereoselectividad, estereoquímica, efecto de los cationes del electrólitos soporte y de pH en la electroreducción de estos compuestos. Con base a esta información se consideró, como punto de partida, probar las siguientes condiciones experimentales:

PARTE EXPERIMENTAL

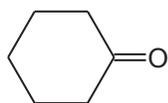
Electrodo de trabajo:	Oro, platino, pasta de carbón, níquel, plata, paladio y carbón vitreo.
Electrodo de referencia:	Alambre de Ag (directamente sumergido en la solución) ³¹ , Ag/AgCl y Ag/Ag ⁺ (separados por un capilar de Luggin).
Contraelectrodo o electrodo auxiliar:	Platino.
Electrólito soporte:	(C ₄ H ₉) ₄ NCIO ₄ , (C ₂ H ₅) ₄ NCIO ₄ , LiClO ₄ , tetra fluoro borato de tetra etil amonio, T ₄ TSBA.
Concentración del electrólito soporte:	0.3 M.
Concentración de la cetona:	8 mM.
Solventes apróticos:	Acetonitrilo y N, N-Dimetilformamida.
Solventes protonados:	Metanol, etanol e isopropanol.
Donadores de protones:	Fenol, hidroquinona y ácido acético.
Temperatura de trabajo:	25°C.

El estudio electroquímico se divide en tres partes, según el tipo de disolvente utilizado:

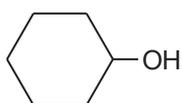
- Uso de solventes apróticos,
- Empleo de solventes apróticos con la adición de donadores de protones y,
- Utilización de solventes protonados.

Como se indicó anteriormente los productos de las reacciones electroquímicas de las cetonas pueden variar dependiendo de las condiciones experimentales, por ejemplo, la electrorreducción de la ciclohexanona (1) puede producir ciclohexanol (2) o el pinacol (3), favoreciéndose la formación de este último en un medio aprótico.

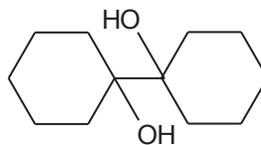
PARTE EXPERIMENTAL



1



2



3

Con la finalidad de determinar las condiciones experimentales óptimas para cada uno de los casos indicados, se prepararon soluciones 0.3 M de los diferentes electrólitos soporte y se realizó la voltametría cíclica de cada una de estas soluciones probando los diferentes tipos de electrodos, encontrando así los intervalos de potencial de trabajo para cada sistema considerado. Posteriormente se prepararon soluciones 8 mM de las cetonas de las cuales ya se disponía de información electroquímica (ciclohexanona, decalona, 4-*t*-butilciclohexanona y adamantanona) y se realizó la voltametría correspondiente con la finalidad de determinar los potenciales de reducción y poder comparar los resultados experimentales así obtenidos con los reportados en la literatura, cuando esto fuera posible. Cabe señalar que la concentración de la cetona y del electrólito soporte especificada anteriormente se eligió precisamente con el fin de poder llevar a cabo dichas comparaciones. Antes de cada corrida experimental se hizo pasar un flujo de nitrógeno de alta pureza (saturado de disolvente) durante 15 minutos. En general, los ciclos se inician en un potencial cercano al de reposo del sistema. Los primeros resultados de estos experimentos permitieron establecer las siguientes conclusiones:

ELECTRODO DE TRABAJO

En la tabla 4-1 se presentan la información experimental obtenida de la voltametría cíclica de una solución de perclorato de tetrabutilamonio 0.3 M en CH₃CN, misma que se efectuó en las condiciones experimentales que se indican a continuación:

Electrodo de referencia:	Ag/AgCl.
Contraelectrodo:	Platino.
Electrólito soporte:	(C ₄ H ₉) ₄ NClO ₄ .
Concentración del electrólito	

PARTE EXPERIMENTAL

soporte:	0.3 M.
Solventes apróticos:	Acetonitrilo (CH ₃ CN).
Temperatura de trabajo:	25°C.
Velocidad de barrido:	100 mV/s.

TABLA 4-1. Intervalo de potencial (vs. Ag/AgCl) para cada electrodo de trabajo considerados en la electrorreducción de cetonas cíclicas

ELECTRODO DE TRABAJO	E(mV) MAYOR	E(mV) MENOR
Carbón vítreo	2700	-3100
Pasta de carbón	2500	-2600
Níquel	1500	-1800
Oro	2000	-2000
Paladio	1250	-1600
Plata	1900	-1500
Platino	2600	-2100

Se realizaron diferentes corridas experimentales para estudiar el comportamiento de las curvas de corriente vs. potencial como una función de la velocidad de barrido, no encontrándose cambios significativos.

Sólo en los casos del electrodo de paladio y plata se presentaron picos de reducción y oxidación, los cuales no fueron estudiados a mayor profundidad debido a que este efecto no se encontraba dentro de los objetivos de este trabajo.

El comportamiento observado se puede apreciar en los voltamogramas 4-1 y 4-2, que corresponden a las condiciones experimentales de los resultados presentados en la tabla 4-1.

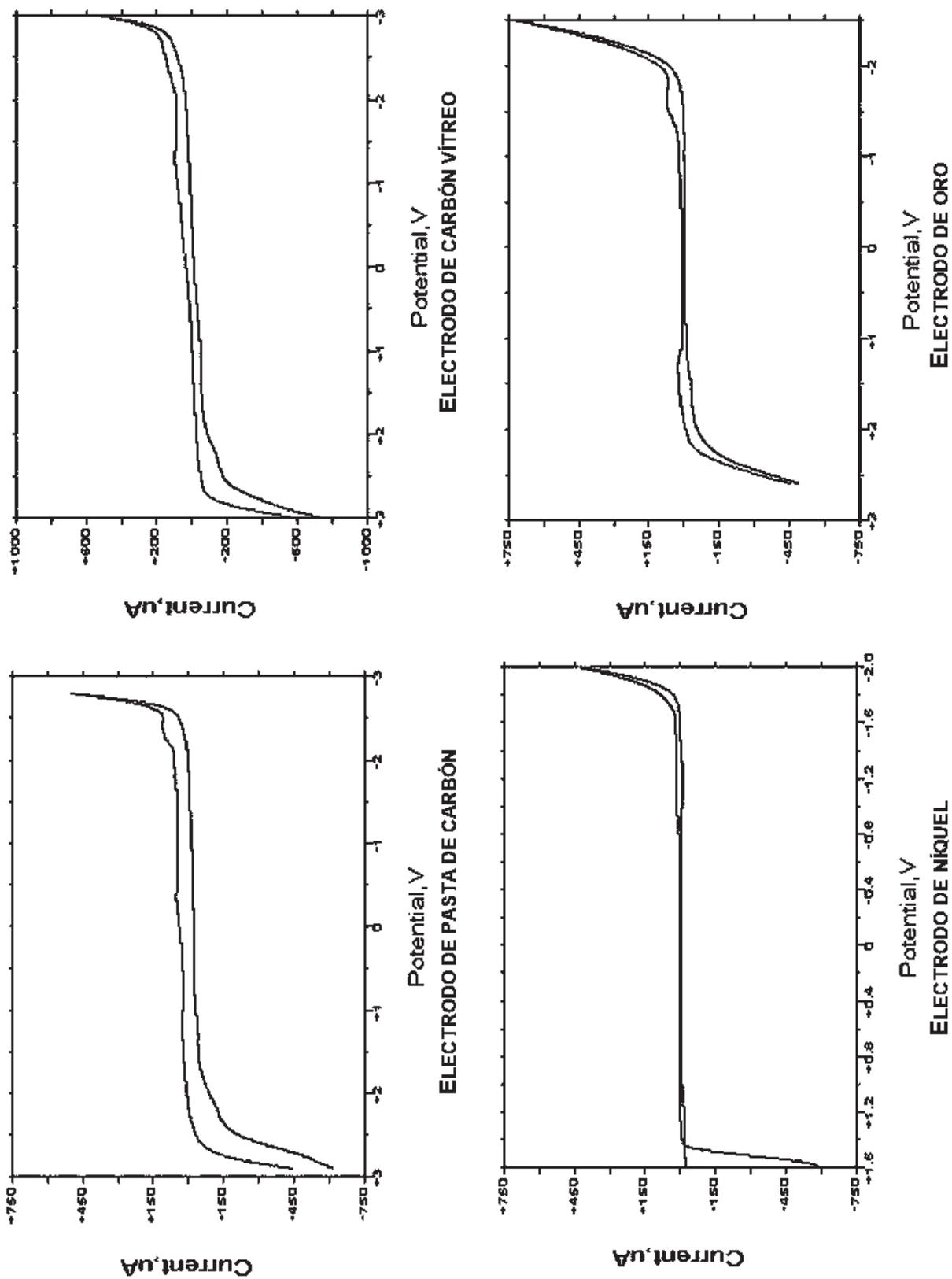


FIG. 4-5. Intervalo de potencial (vs. Ag/AgCl) para los electrodos de trabajo: Pasta de carbón, carbón vítreo, níquel y oro.

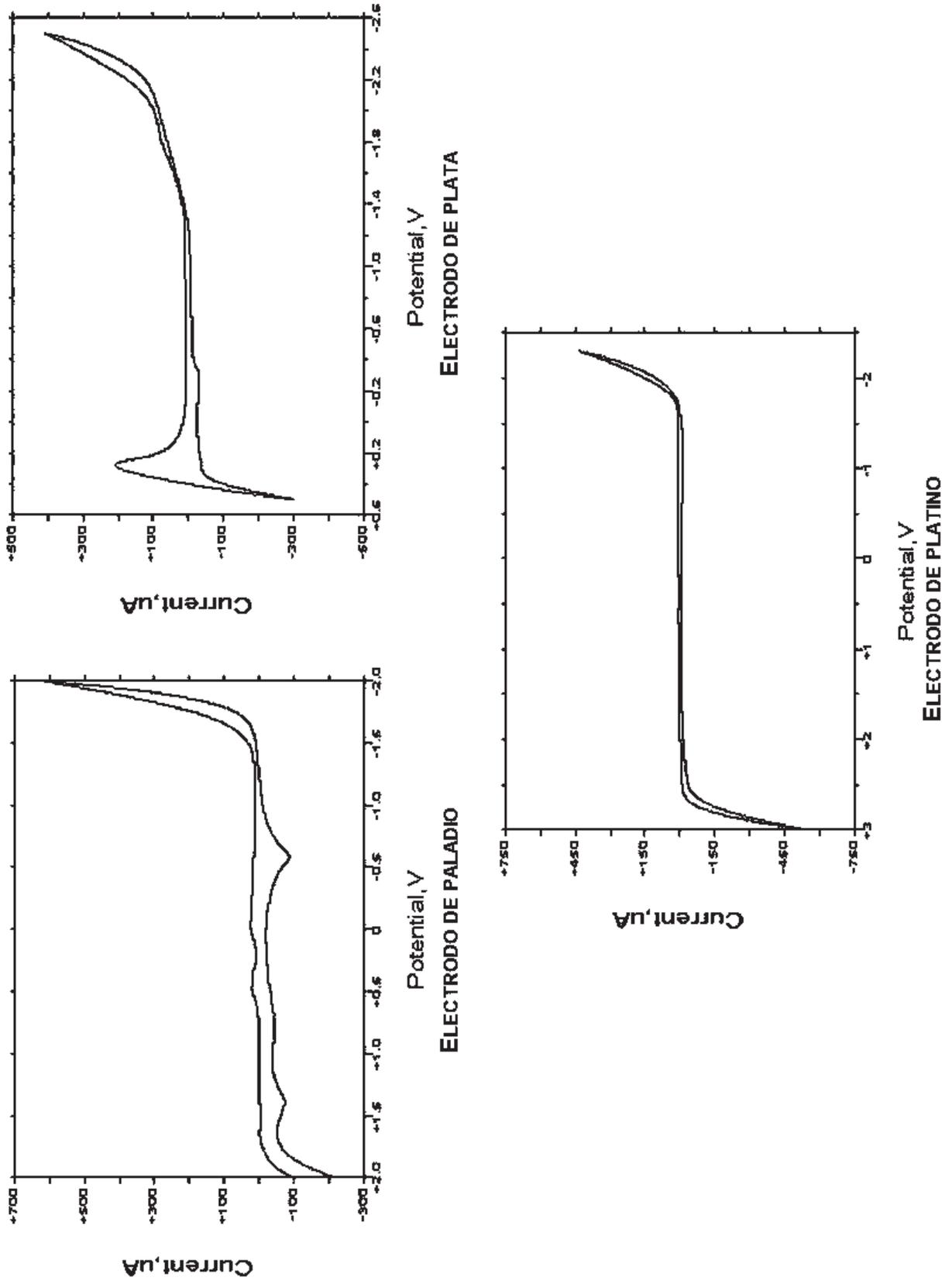


Fig. 4-6. Intervalo de potencial (vs. Ag/AgCl) para los electrodos de trabajo: Paladio, plata y platino.

Se encontró que el más adecuado para el sistema en estudio es el de carbón vítreo, ya que este permite un mayor intervalo de potencial de trabajo, pues en los demás casos el material del electrodo favorecía la descomposición de los electrólitos soportes utilizados disminuyendo así la ventana de potencial dentro de la que era posible trabajar.

ELECTRÓLITO SOPORTE

La estereoquímica de reducción depende fuertemente de los cationes presentes en el electrólito y la reducción de los cationes metálicos es preferida a la reducción de ciclohexanonas²⁸. En el caso del LiClO_4 , la descomposición del mismo provoca la formación de un residuo en la superficie del electrodo cuando se trabaja a potenciales muy negativos (hasta $-3.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$), afectando así la reproducibilidad de los resultados, además de bloquear la reducción de las cetonas. De acuerdo a los resultados obtenidos con el resto de los electrólitos soporte se concluyó que estos permiten trabajar con un intervalo de potencial muy similar, según muestran los voltamogramas de las figuras 4-7 a 4-10.

También se estudió el efecto del oxígeno disuelto y en la mayoría de los casos se encontraron diferentes picos de oxidación y/o reducción que desaparecían una vez que se purgaba la solución, como ejemplo de esto se presentan los voltamogramas del $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{BF}_4)$ y $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{S}$ antes de purgar con N_2 (Figura 4-11).

Dado que la información experimental relativa a la voltametría cíclica de la 4-*t*-ciclohexanona encontrada en la literatura utilizaba el $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ como electrólito soporte, se decidió trabajar con éste durante el resto de los experimentos y así poder comparar algunos de los resultados que se obtenían durante el desarrollo de presente estudio con los datos experimentales de la bibliografía.

ELECTRODO DE REFERENCIA

Al iniciar este proyecto de investigación no se disponía del tanque de nitrógeno y los aditamentos necesarios para poder purgar la solución que se utilizó en el estudio electroquímico, por lo que no era posible determinar el efecto del oxígeno disuelto en la electroreducción de las cetonas. Trabajando en estas condiciones, al utilizar el *alambre de plata* como un electrodo de “pseudo-referencia”, hubo una mayor descomposición de los diferentes electrólitos soporte utilizados con respecto a lo observado para las mismas condiciones experimentales con los otros electrodos de referencia; al adicionar las cetonas aparecía un pico de reducción irreversible.

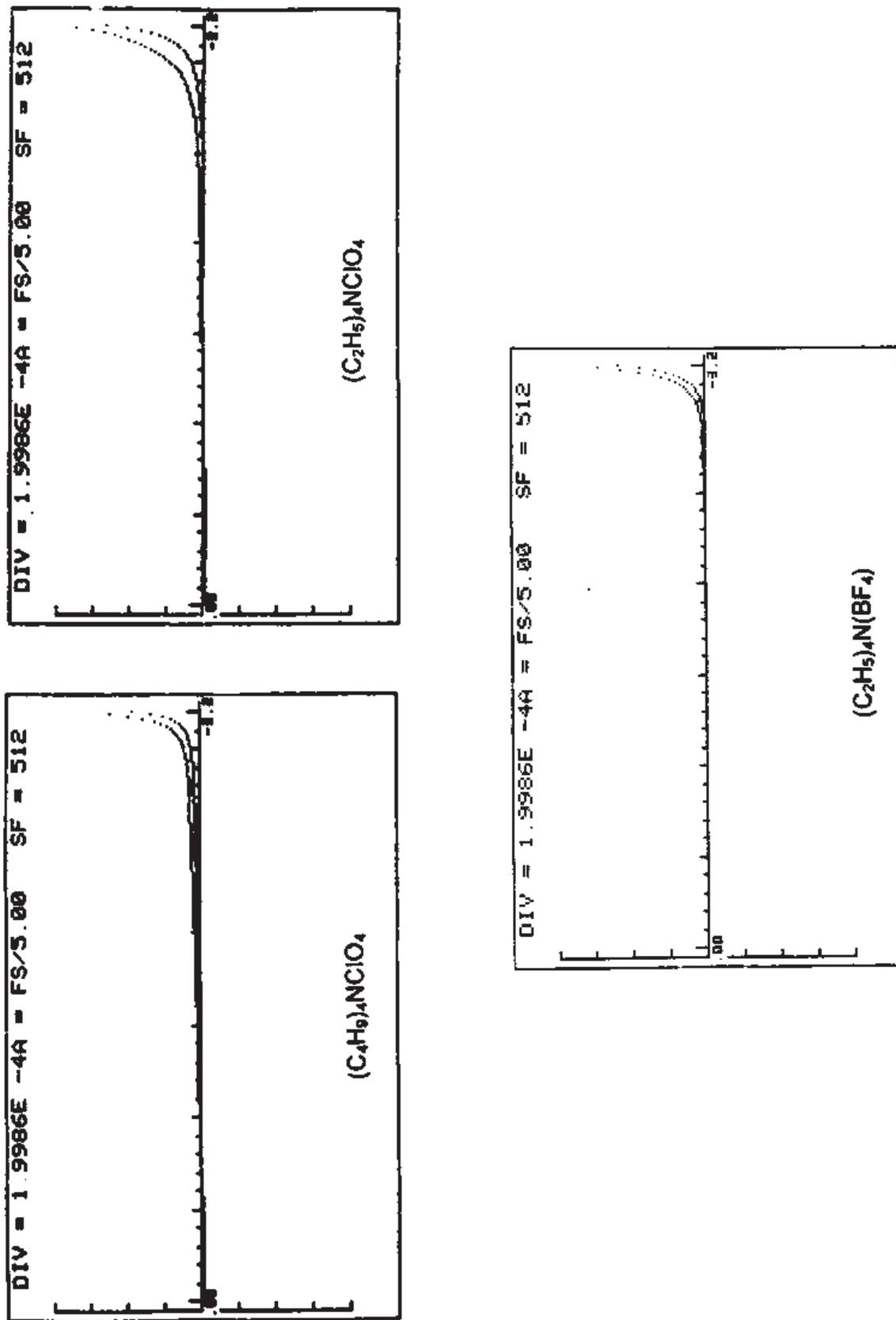


Fig. 4-7. Intervalo de potencial para soluciones 0.3 M del electrólito soporte en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Temperatura: 25 °C.

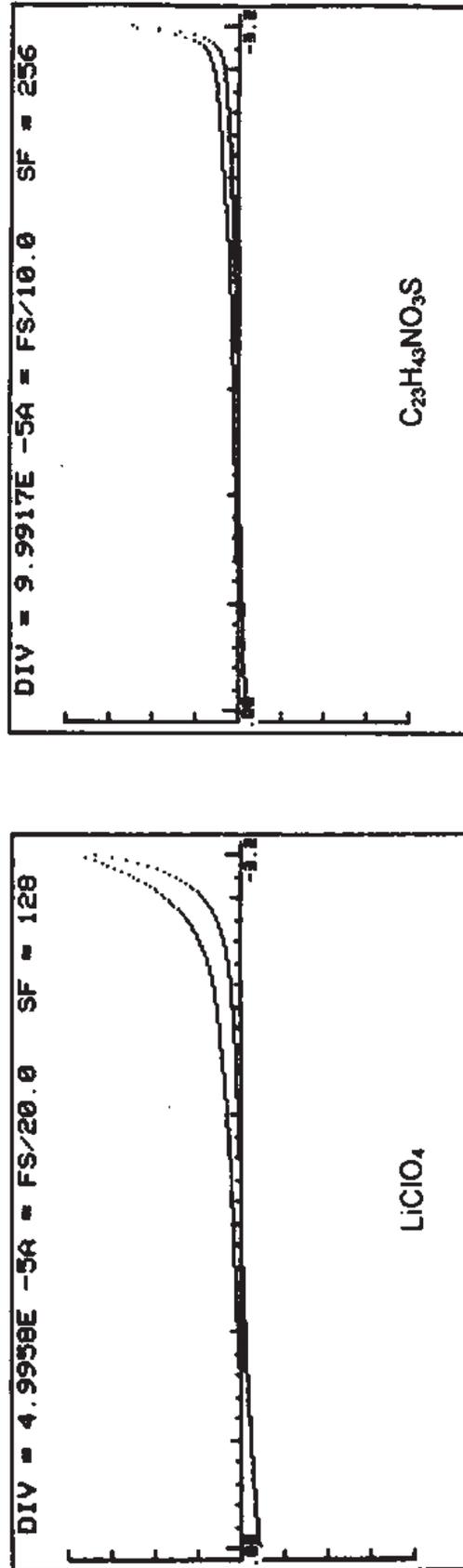


Fig. 4-8. Intervalo de potencial para soluciones 0.3 M del electrólito soporte en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Temperatura: 25 °C.

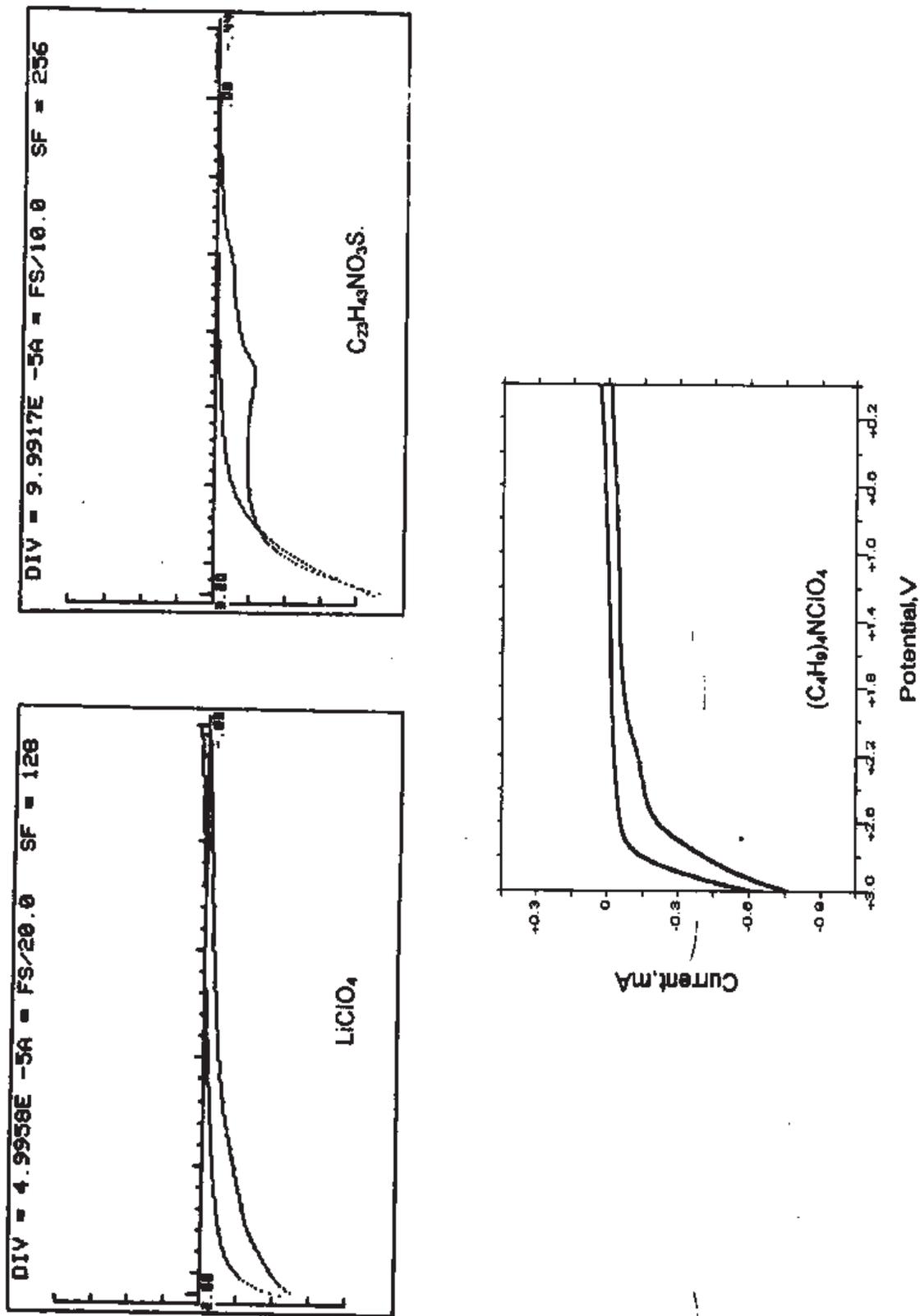


Fig. 4-9. Intervalo de potencial para soluciones 0.3 M del electrolito soporte en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Temperatura: 25 °C.

SCALE FACTOR = 128
 PTEA 0.1 M EN CH3CN
 CYCLIC VOLTAMMETRY

EXP. CONDITIONS:

INIT E (mV) = 0
 HIGH E (mV) = 2700
 LOW E (mV) = 0
 V (mV/SEC) = 100
 SWEEP SEGMENTS = 2
 SMT. INT. (mV) = 1
 R (OHM) = 308
 UC R (OHM) = 136

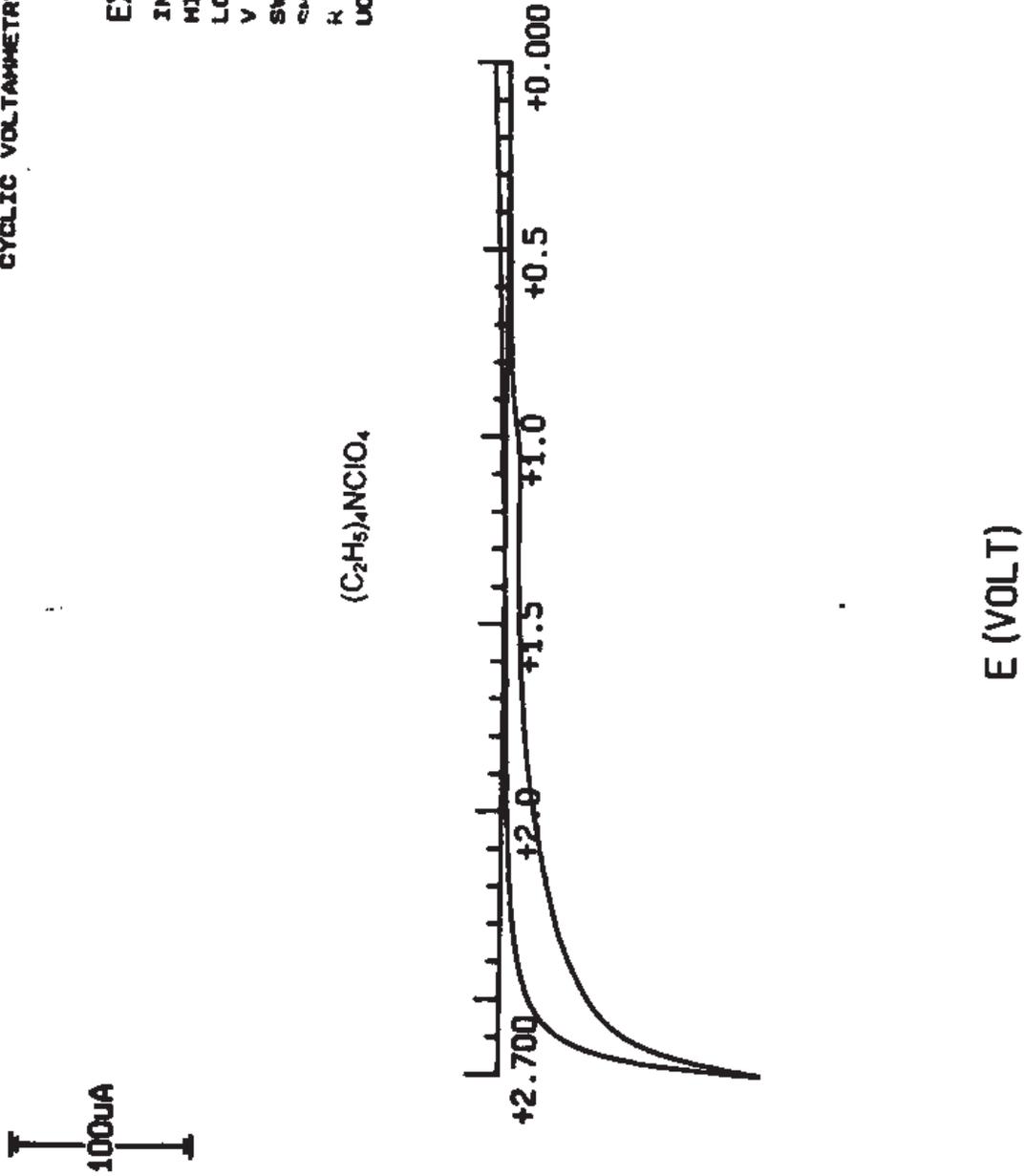


Fig. 4-10. Intervalo de potencial para soluciones 0.3 M del electrolito soporte en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: Carbono vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Temperatura: 25°C.

EFFECTO DEL OXÍGENO DISUELTO EN LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA I ELECTRÓLITOS SOPORTE

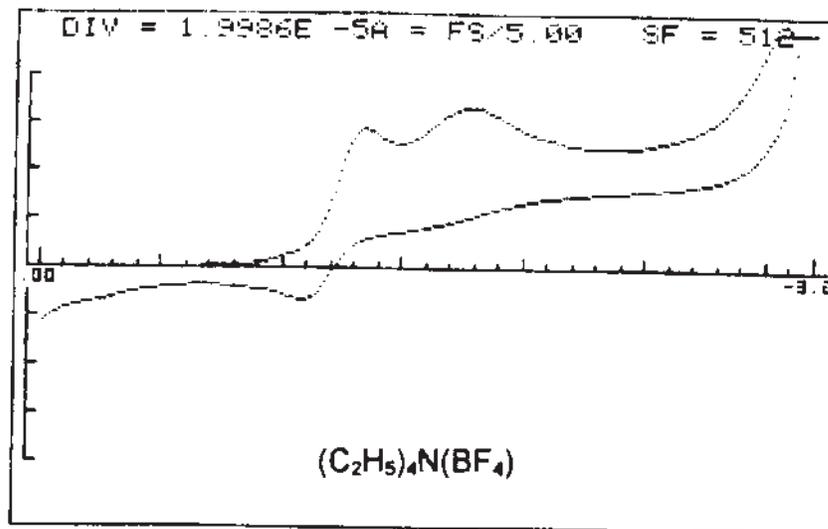
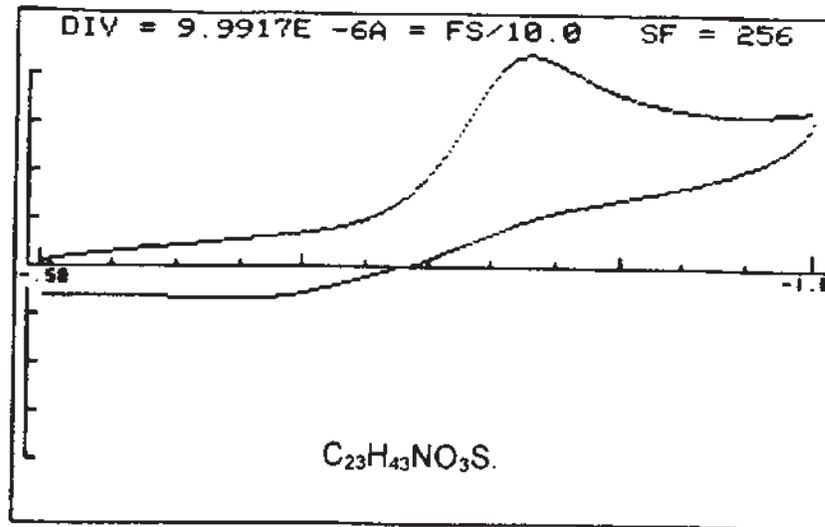


Fig. 4-11. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100mV/S. Temperatura: 25°C.

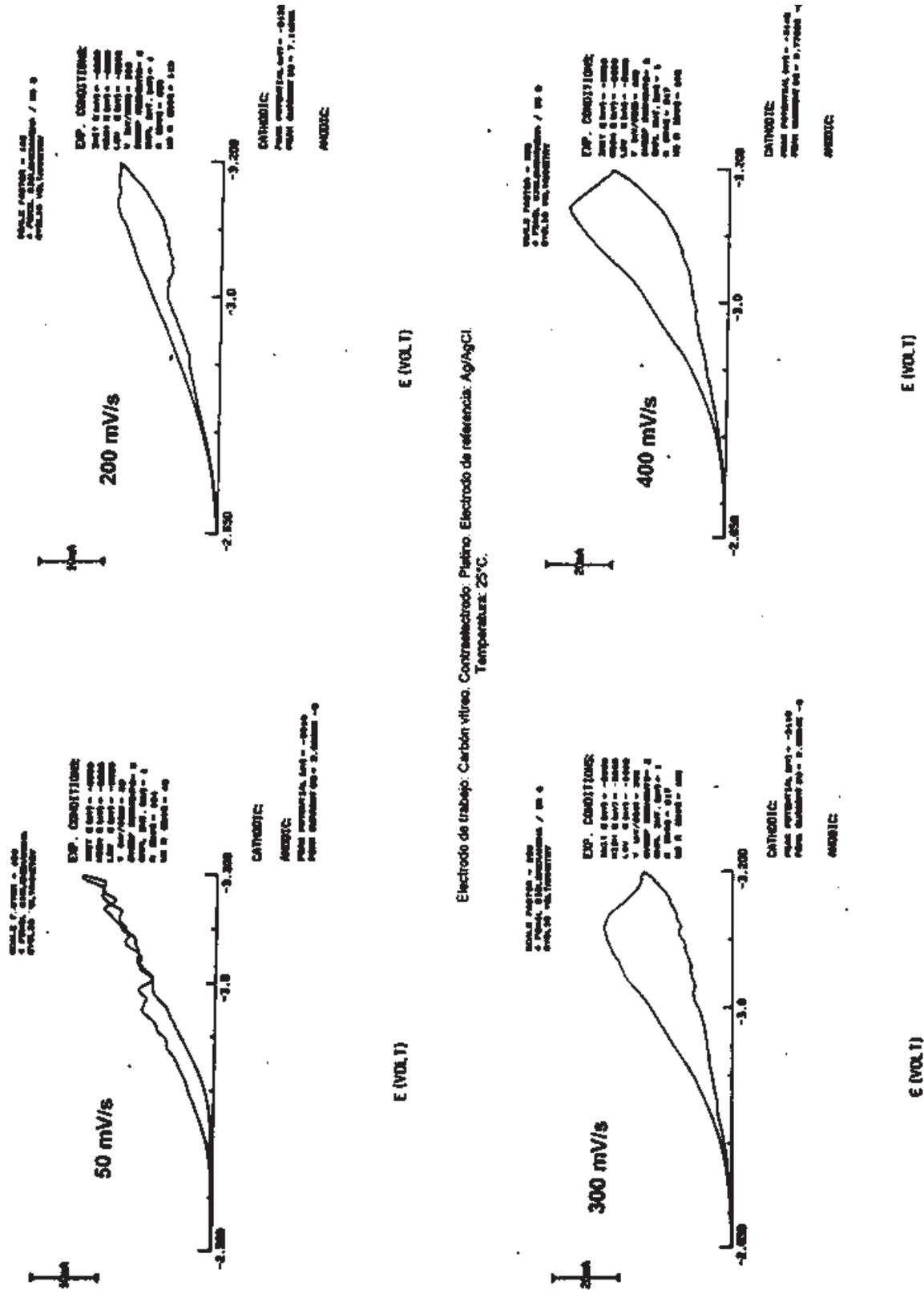
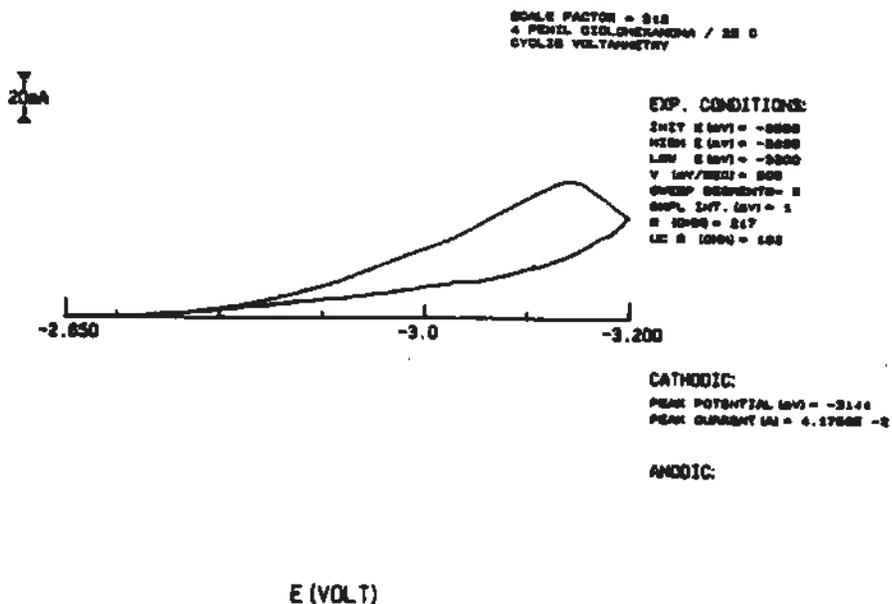


Fig. 4-12. Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica en presencia de oxígeno disuelto

1 Fenilciclohexanona 8 mM en solución de PTBA 0.3 M en CH₃CN



4 Metoxiciclohexanona 8 mM en solución de PTBA 0.3 M en CH₃CN

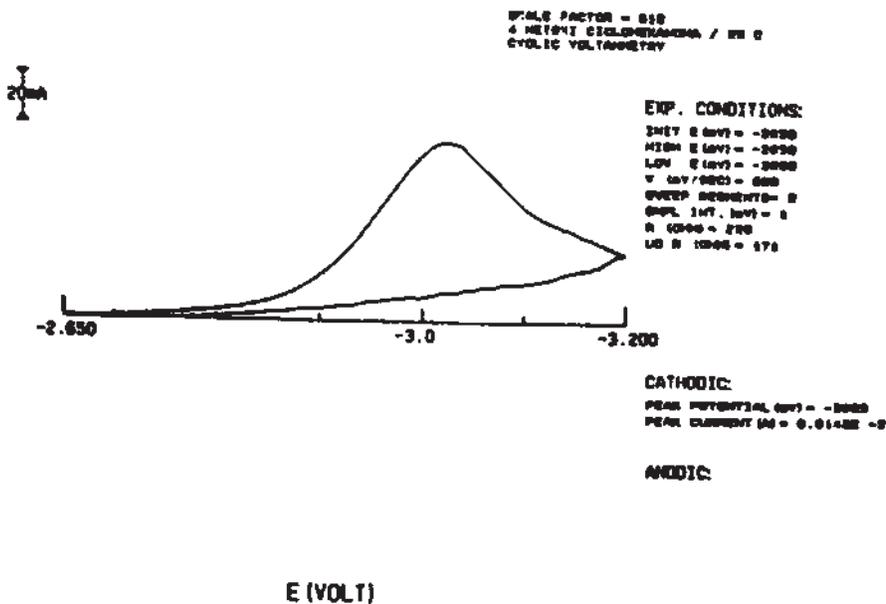
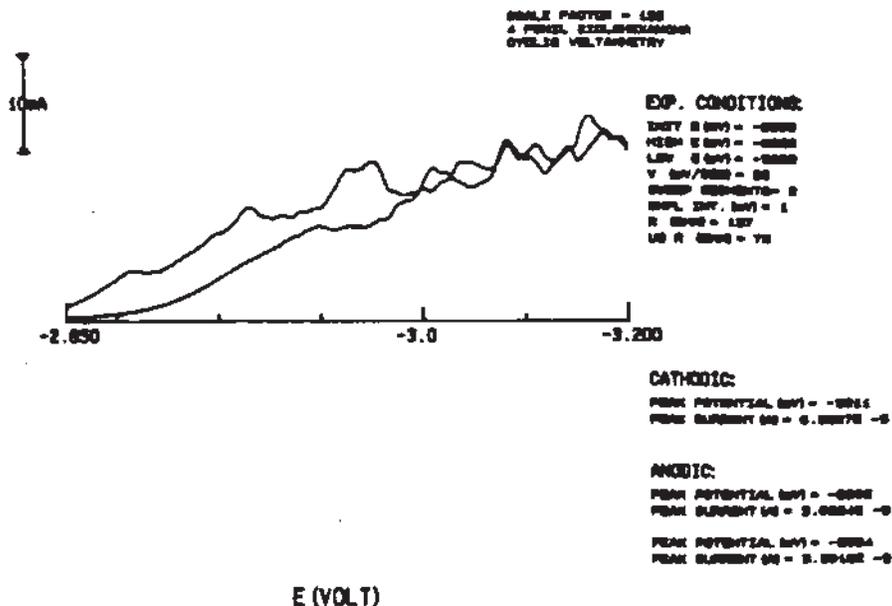


Fig. 4-13. Voltamogramas de la Fenilciclohexanona y 4 Metoxiciclohexanona en PTBA 0.3 M en CH₃CN.

Electrodo de referencia: *Alambre de plata.*



Electrodo de referencia: *Ag/AgCl.*

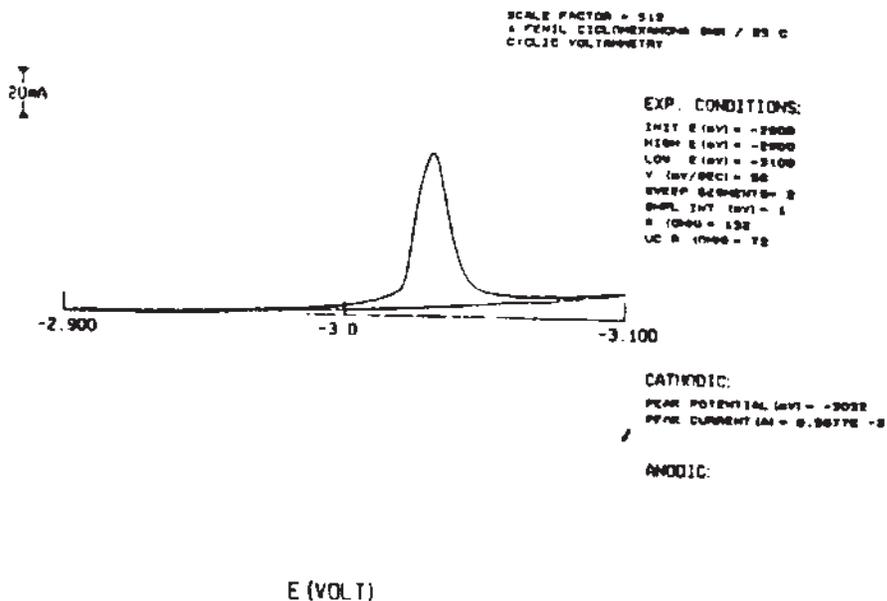


Fig. 4-14. Voltamogramas comparativos de la 4 Fenilciclohexanona con electrodos de referencias de Ag/AgCl y alambre de plata.

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

Empleando bajas velocidades de barrido (inferiores a 200 mV/s) las reacciones electroquímicas que ocurrían durante el experimento generaban la formación de pequeñas burbujas que permanecían retenidas en la superficie del electrodo de trabajo ocasionando errores en las lecturas y dando lugar a voltamogramas de forma muy irregular. Sin embargo, al trabajar a velocidades de barrido de 200 mV/s o mayores, tal comportamiento tiende a desaparecer, como se puede apreciar en la figura 4-12. No obstante, estos resultados son poco reproducibles. Se logra una mejora de tales resultados si previo a cada corrida se limpia la superficie del electrodo de trabajo utilizando para ello acetona y papel secante. En experimentos posteriores, en los cuales ya fue posible purgar las soluciones antes de efectuar la voltametría cíclica, eliminando así el oxígeno disuelto, los picos que anteriormente se observaban a potenciales muy negativos, ya no aparecían. Esto nos permitió establecer entonces, que el oxígeno disuelto afecta los resultados electroquímicos. Para el caso del alambre de plata, después de realizar varios experimentos sin purgar las soluciones de trabajo, éste se cubría de un residuo café claro, probablemente del óxido de plata.

Como se indico anteriormente, cuando está presente una de las cetonas aparece un pico de reducción irreversible, si la solución no se purga previamente con nitrógeno. Sin embargo, el valor del potencial de reducción cambia ligeramente al utilizar cetonas con diferentes sustituyentes como se puede ver en los voltamogramas de la figura 4-13.

Al comparar los estudios hechos del alambre de plata con el electrodo de Ag/Ag^+ y de $Ag/AgCl$, no se consideró recomendable el uso éste como electrodo de referencia.

En la figura 4-14 se presentan voltamogramas comparativos de la 4 fenil ciclohexanona utilizando como referencia a los electrodos de $Ag/AgCl$ en un caso y alambre de plata en el otro, a excepción del electrodo de referencia las condiciones experimentales son las mismas. En el caso que se presenta, no se purgó la solución con nitrógeno antes de realizar la voltametría cíclica.

El empleo del *electrodo de Ag/Ag^+* tiene el inconveniente de que, sino se tiene cuidado, pueden presentarse pequeñas fugas de iones Ag^+ hacia la solución que contiene la cetona en estudio, afectándose con esto los resultados experimentales.

El electrodo de $Ag/AgCl$ fue el que dio los mejores resultados de los tres electrodos considerados para el sistema en estudio. Por tal motivo, se empleó a este electrodo como referencia en los demás experimentos.

4.3.1 Medios apróticos

Ciclohexanona. Los primeros estudios de la reducción electroquímica de la ciclohexanona emplearon las mismas condiciones experimentales que las reportadas para la 4-*t*-butilciclohexanona que, como se señaló, era nuestra única referencia bibliográfica en lo que se refiere a estudios electroquímicos empleando la técnica de voltametría cíclica. Estas condiciones son:

Concentración de la acetona	8mM.
Electrólito soporte utilizado	PTBA.
Concentración del electrólito soporte	0.3 M.
Disolvente	CH ₃ CN.
Temperatura de trabajo	25 °C.
Electrodo de trabajo	Carbón vítreo.
Contraelectrodo	Platino.
Electrodo de referencia	Ag/AgCl.

Después de hacer pasar una corriente de nitrógeno saturada de disolvente por 15 minutos previo a cada experimento, se efectuó la voltametría cíclica de esta solución sin encontrarse ningún pico de oxidación y/o reducción para el intervalo de potencial de este sistema. La corriente que se genera es mayor que la que se observa con el blanco correspondiente.

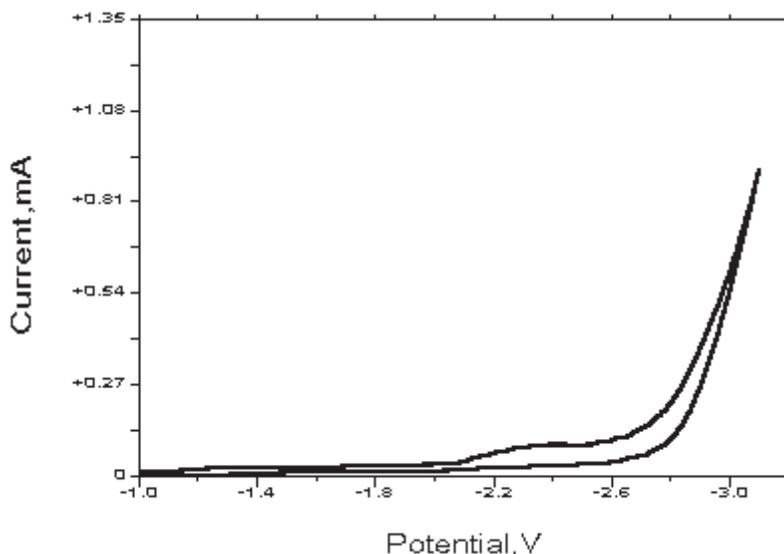


Fig. 4-15. Voltametría cíclica de la solución de PTBA 0.3 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Pt. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Temperatura: 25°C.

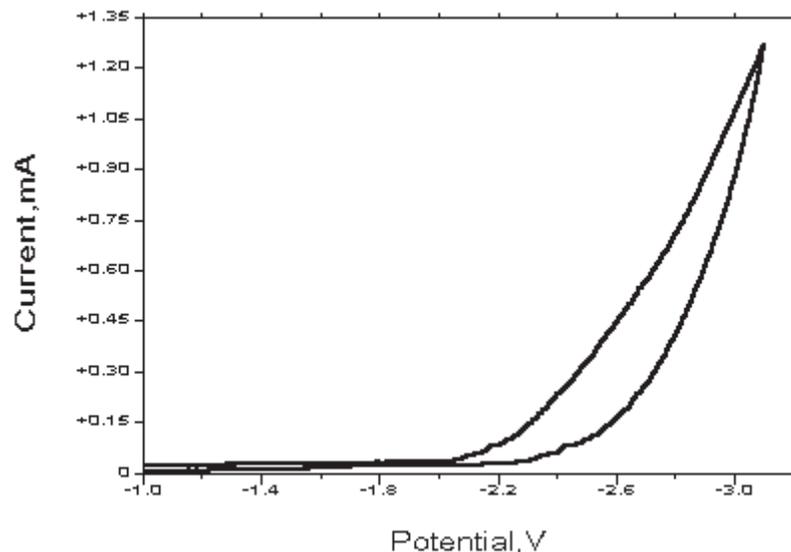


Fig. 4-16. Voltametría cíclica de la ciclohexanona 8 mM en solución de PTBA 0.3 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Pt. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Temperatura: 25°C.

Además, se probaron diferentes relaciones de concentraciones de cetona-electrólito soporte y tampoco en este caso se logró observar pico alguno, ni al cambiar la velocidad de barrido.

4 TERBUTIL CICLOHEXANONA 8 mM EN SOLUCIÓN 0.3 M DE PTBA EN CH₃CN. En la literatura se encontró que para la 4-*t*-butilciclohexanona 8 mM en solución de tetra-*n*-butilamonio 0.3 M en acetonitrilo y una velocidad de barrido de 0.3 V/s se observa un pico de reducción irreversible a -2.65 V (vs. alambre de plata) en ambos casos al utilizar cátodo de gota de mercurio y carbón vítreo¹. En este experimento se intentó reproducir los resultados encontrados en la bibliografía, por lo que se preparó una solución de la cetona y del electrólito soporte con concentraciones iguales a las publicadas, empleándose además las mismas condiciones experimentales.

Primeramente se llevó a cabo un estudio del blanco (electrólito soporte más disolvente), para lo cual después de haber pasado una corriente de nitrógeno saturado de disolvente a la solución por aproximadamente 15 min, se hizo un barrido de potencial (100 mV/s) en un intervalo de 2.8 a -3.2 V. No se observan picos de reducción u oxidación y el intervalo de trabajo se delimita por las reacciones de descomposición del electrolito soporte tanto en oxidación como en reducción se encuentra comprendido entre 2.7 a -2.8 V vs *alambre de plata*.

Al adicionar la 4-terbutil ciclohexanona no se observó la presencia de algún pico, solamente se genera mayor corriente.

Se repitió el experimento bajo las mismas condiciones experimentales, pero cambiando únicamente el electrodo de referencia. En este caso, tampoco se encontraron picos de

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

reducción y al igual que en el caso anterior, la única diferencia entre el voltamograma del blanco y la solución de la cetona es la corriente generada durante el experimento, como se muestra en los siguientes voltamogramas.

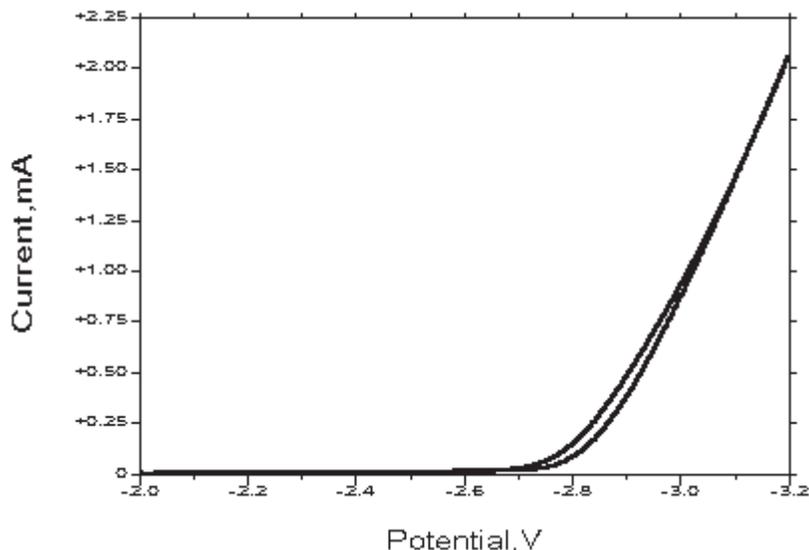


Fig. 4-17a. Solución de PTBA 0.3 M en CH_3CN .

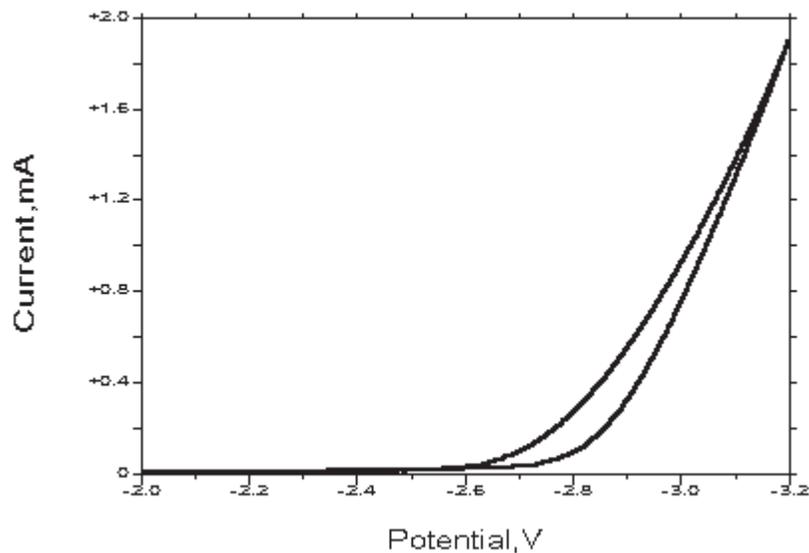


Fig. 4-17 b. Solución de 4-*t*-ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.3 M en acetonitrilo

Posteriormente se realizaron experimentos modificando la concentración de la cetona, manteniendo las demás condiciones experimentales constantes. Aunque no se encontraron picos de reducción, se pudo establecer que el aumento en la corriente generada dependía, en este caso, de la concentración de la 4-*t*-butilciclohexanona. A mayor concentración mayor era

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

la corriente generada durante la reducción electroquímica, alcanzando un límite cuando la solución se saturaba.

Experimentos adicionales en los que se instrumentó una técnica de inyección de reactivo permitió apreciar mejor este comportamiento. Esta técnica consistía en realizar la voltametría cíclica de la solución del electrólito soporte realizando varios ciclos. Después de transcurridos los primeros ciclos y una vez estabilizado el sistema se procedía a inyectar solución de la cetona a la solución contenida en la celda, pudiendo así hacer una distinción precisa del comportamiento de la solución del electrólito soporte antes y después de la adición de la cetona, encontrándose un incremento en la corriente. Cuando se hacían mas adiciones de la cetona a la misma solución, una vez estabilizado el sistema, se presentaba un aumento cada vez mayor de la corriente.

Se realizaron las mismas pruebas con ciclohexanona, decalona y adamantanona, encontrándose resultados similares.

Al hacer un análisis de los resultados obtenidos hasta este momento, se pudo establecer que la reacción de reducción de las cetonas en estudio ocurre en una zona en la cual ya existe una descomposición electroquímica del electrólito soporte y que el incremento de corriente observado no sólo es debido a la reducción de las cetonas. Dado que el electrólito soporte se encuentra en mayor proporción que los compuestos en estudio, no fue posible observar un control difusional.

En busca de condiciones experimentales que favorecieran la reducción electroquímica de las cetonas, en la siguiente fase del estudio se utilizaron medios protonados.

4.3.2 Medios protonados

4 TERBUTIL CICLOHEXANONA 8 mM EN SOLUCIÓN DE PERCLORATO DE LITIO 0.3 M EN ETANOL.

Las condiciones experimentales empleadas para este sistema fueron:

Electrólito soporte utilizado:	LiClO ₄ .
Concentración del electrólito soporte:	0.3 M.
Disolvente:	C ₂ H ₅ OH.
Temperatura de trabajo:	25 °C.
Electrodo de trabajo:	Carbón vítreo.
Contraelectrodo:	Platino.
Electrodo de referencia:	Ag/Ag ⁺ .

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

Para este sistema el intervalo de trabajo está comprendido entre 1.6 a -2.4 V vs Ag/Ag⁺ como se aprecia en los voltamogramas mostrados en la figura 4-11. Al abrir el intervalo de trabajo hasta un valor de potencial de -2.9 V se ve que la corriente de fondo en el intervalo de -2.5 a -2.9 V crece con cada ciclo. Este crecimiento de la corriente en función del tiempo se observó nuevamente en experimentos sucesivos, además se encontró que la resistencia del sistema cambiaba continuamente de un experimento a otro, en contraste con los resultados experimentales obtenidos para el resto de los electrólitos soporte considerados, en cuyo caso la resistencia del sistema tiende a permanecer aproximadamente constante. La variación de la resistencia del sistema se atribuye al residuo que se forma en la superficie del electrodo de trabajo cuando se hacen los barridos a potenciales mayores de -2.5 V. En el intervalo de 1.0 a 1.8 V se presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente; la descomposición del LiClO₄ produce la formación de un residuo en la superficie del electrodo de trabajo, la resistencia del sistema se incrementa con cada ciclo, así como, la corriente generada.

Al adicionar la 4-*t*-butilciclohexanona no se encontraron picos de oxidación y/o reducción y al igual que en el caso en que se utilizó acetonitrilo como disolvente, sólo se aprecia un aumento de la corriente respecto a la solución del blanco. Al utilizar la técnica de inyección de la cetona a una solución de LiClO₄ 0.3 M en etanol, la corriente generada se incrementa de manera importante con cada adición de la cetona, lo que nos permite reforzar la hipótesis de que la corriente observada es debida tanto a la descomposición electroquímica del electrólito soporte como a la reducción de la cetona (Figura 4-12).

4 TERBUTIL CICLOHEXANONA 8 mM EN SOLUCIÓN DE PTBA 0.3 M EN ETANOL. Las condiciones experimentales empleadas en este caso fueron :

Electrólito soporte utilizado:	PTBA.
Concentración del electrólito soporte:	0.3 M.
Disolvente:	C ₂ H ₅ OH.
Temperatura de trabajo:	25 °C.
Electrodo de trabajo:	Carbón vítreo.
Contraelectrodo:	Platino.
Electrodo de referencia:	Ag/Ag ⁺ .

Al estudiar el blanco se determinó que el intervalo de trabajo para este sistema es de 1.8 a -2.9 V vs Ag/Ag⁺. Aunque en los voltamogramas presentados en este caso se aprecia la formación de un pico irreversible de reducción, es importante señalar que, la magnitud de la corriente generada es muy pequeña para poder ser detectada por el equipo, pues este no la

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

registra. Al reducir el intervalo de trabajo, considerando la zona en la que se presenta un pico catódico, y por tanto modificando la escala del voltamograma, el pico encontrado se hace muy pequeño y casi tiende a desaparecer. No fue posible lograr que el analizador electroquímico registrara el potencial correspondiente. También en este caso se empleó la técnica de inyección de muestra descrita anteriormente y como se ve en el voltamograma de la figura 4-13, después de permitir que la solución de la 4-*t*-butilciclohexanona 8 mM en solución de (C₄H₉)NClO₄ 0.3 M en etanol alcance condiciones de estado estable, se inyecta una cantidad adicional de cetona y como consecuencia de esto, la corriente se incrementa de manera notoria (Figura 4-14). Este resultado confirma una vez más que, en la zona en que ocurre la descomposición del electrólito soporte, la cetona se reduce electroquímicamente y la corriente generada es debida a las reacciones de descomposición del electrólito soporte y la electroreducción de la cetonas.

4 TERBUTIL CICLOHEXANONA 8 mM EN SOLUCIÓN DE PTBA 0.3 M EN METANOL. Las condiciones experimentales empleadas para este sistema fueron:

Electrólito soporte utilizado:	PTBA .
Concentración del electrólito soporte:	0.3 M.
Disolvente:	CH ₃ OH.
Temperatura de trabajo:	25 °C.
Electrodo de trabajo:	Carbón vítreo.
Contraelectrodo:	Platino.
Electrodo de referencia:	Ag/Ag ⁺ .

En este caso es posible trabajar hasta un potencial de -2.2 V vs Ag/Ag⁺. El intervalo de trabajo es menor que cuando se utiliza metanol. Después de haber sido estudiado el blanco, se adicionó la cetona y al realizar la voltametría cíclica correspondiente no se observó ningún pico de reducción, al igual que en los casos anteriores se observa mayor generación de corriente, esta diferencia respecto al blanco se acentúa en las proximidades del límite de descomposición del disolvente, lo cual también se ha presentado en los casos anteriores.

4-METILCICLOHEXANONA 8 mM EN SOLUCIÓN DE TFBTEA (TETRAFLUOROBORATO DE TETRAETILAMONIO) 0.1 M EN MEZCLA ETANOL - AGUA. Las condiciones experimentales empleadas para este sistema fueron:

Electrólito soporte utilizado:	TFBTEA.
Concentración del electrólito soporte:	0.1 M.

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

Disolvente:	5 ml de H ₂ O y C ₂ H ₅ OH hasta 50 ml.
Temperatura de trabajo:	25 °C.
Electrodo de trabajo	Carbón vítreo.
Contraelectrodo:	Platino.
Electrodo de referencia	Ag/Ag ⁺ .

En este sistema es posible trabajar en un intervalo de 0 a -2.9 V vs Ag/Ag⁺. Se corrió un experimento con 20 ciclos. En cada uno de los ciclos se inyectó al sistema 50µl de 4 metil ciclohexanona diluida en una proporción de 9 partes de una mezcla de etanol - agua (de la misma composición del blanco) y 1 parte de la cetona. En el voltamograma de la figura 4-15 se alcanza a apreciar que con cada adición la corriente crece. No se observan picos atribuibles a la reducción.

De los resultados obtenidos en los estudios realizados con disolventes protonados se pudo determinar que la ventana de potencial de trabajo es más reducida respecto a los disolventes apróticos, el comportamiento de estos sistemas son muy similares. No se encuentran picos de reducción, pero se da un aumento de la corriente en presencia de las cetonas. Las corrientes que se alcanzan con disolventes apróticos son de menor magnitud que en el caso de los solventes protonados.

4.3. Medios apróticos con adición de donadores de protones.

4 TERBUTIL CICLOHEXANONA 8 mM EN SOLUCIÓN 0.3 M DE PTBA Y 0.01 M DE HIDROQUINONA EN CH₃CN. El objetivo de este experimento es el probar un donador de protones y observar el posible efecto de éste en la reducción electroquímica de las cetonas. En este caso las condiciones experimentales para este sistema fueron :

Electrólito soporte utilizado:	PTBA.
Concentración del electrólito soporte:	0.3 M.
Donador de protones:	Hidroquinona.
Concentración del donador de protones:	0.01 M.
Disolvente:	CH ₃ CN.
Temperatura de trabajo:	25 °C.
Electrodo de trabajo:	Carbón vítreo.
Contraelectrodo:	Platino.
Electrodo de referencia:	Ag/Ag ⁺ .

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

Se estudió el blanco (solución de PTBA 0.3 M y 0.01 M de Hidroquinona en CH₃CN), encontrándose picos de oxidación y reducción de la hidroquinona en - 176 mV y -232 mV respectivamente. Al realizar las corridas a diferentes velocidades de barrido en un intervalo de 10 a 300 mV/s, los potenciales de oxidación y reducción de la hidroquinona no modificaron su valor. Al adicionar la 4-*t*-butilciclohexanona en una concentración 8 mM, haciendo un barrido de potencial en un intervalo de 0 a -2.9 V el analizador electroquímico no detectó ningún pico. Los productos de la reducción electroquímica parecen modificar las condiciones de la superficie del electrodo de trabajo, se observa la formación de un residuo en la superficie, las subsecuentes corridas, aun en las mismas condiciones y con sólo modificar la velocidad de barrido de 100 mV/s a 300 mV/s, se encontraron valores diferentes del potencial. La resistencia del sistema se incrementa con cada corrida adicional, siendo necesario limpiar la superficie del electrodo previo a cada experimento para lograr reproducibilidad en el comportamiento del sistema.

4-METILCICLOHEXANONA 8 MM EN SOLUCIÓN DE PTBA 0.1 M Y FENOL 0.01 M EN ACETONITRILLO. Las condiciones experimentales fueron :

Electrólito soporte utilizado:	PTBA .
Concentración del electrólito soporte:	0.1 M.
Donador de protones:	Fenol.
Concentración del donador de protones:	0.01 M.
Disolvente:	CH ₃ CN.
Temperatura de trabajo:	25 °C.
Electrodo de trabajo:	Carbón vítreo.
Contraelectrodo:	Platino.
Electrodo de referencia:	Ag/Ag ⁺ .

Al estudiar el blanco se encontró que el fenol presenta pico de reducción a un potencial de - 2.641 V y un pico anódico a -0.79 V. También fue posible observar el crecimiento de la corriente en función de la concentración de la 4 metil ciclohexanona. Sin embargo no se detectaron picos de reducción debidos a la 4-metilciclohexanona.

Procedimiento experimental para el estudio electroquímico

Los resultados presentados llevaron a la conclusión de que las condiciones óptimas para el estudio de la reducción electroquímica de las cetonas comprende el empleo de medios apróticos utilizando como disolvente el acetonitrilo, además de las condiciones experimentales siguientes:

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

Electrólito soporte utilizado:	PTBA .
Concentración del electrólito soporte:	0.3 M.
Disolvente:	CH ₃ CN.
Temperatura de trabajo:	25 °C.
Electrodo de trabajo:	Carbón vítreo.
Contraelectrodo:	Platino.
Electrodo de referencia:	Ag/AgCl .

Esto debido a que, de esta manera, es posible trabajar en un intervalo de potencial más grande y puesto que se ha observado que la reducción de las cetonas ocurre a potenciales muy negativos, se considero recomendable profundizar los estudios electroquímicos en este medio antes de continuar los estudios con medios protonados, los cuales presentan ventanas de potencial más reducidas.

Después de actualizar el analizador electroquímico y disponer de un software para controlar el equipo y hacer un tratamiento de los datos electroquímicos de cada experimento, fue posible sustraer la corriente de fondo a la voltametría cíclica de las cetonas logrando obtener la presencia de un pico de reducción, como se muestra en el capítulo correspondiente a los resultados experimentales, los valores de potencial de pico así obtenidos justifican las condiciones experimentales propuestas. El procedimiento que se siguió para el estudio electroquímico de las cetonas consiste en:

- 1.- Preparar la solución del electrólito soporte.
- 2.- Preparar una solución de la cetona en estudio empleando para ello parte de la solución de electrólito soporte del paso anterior.
- 3.- Estudiar la solución del electrólito soporte utilizando la técnica de voltametría cíclica en las mismas condiciones experimentales consideradas para la cetona.
- 4.- Realizar la voltametría cíclica de la cetona en cuestión.
- 5.- Sustraer la corriente de fondo al voltamograma obtenido en el paso anterior.

Antes de cada corrida experimental se hace pasar una corriente de nitrógeno saturada de disolvente por un tiempo de 15 min y se limpia la superficie del electrodo de trabajo con agua y acetona para lograr una buena reproducibilidad de los resultados. Todos los experimentos se efectuaron a una temperatura constante de 25 °C.

CAPÍTULO 5. Resultados y Discusión

5.1 Adamantan-2-onas sustituidas en C-5. Los resultados experimentales disponibles hasta este punto no permitían llegar a conclusiones precisas acerca del efecto del sustituyente remoto en la electroreducción de las cetonas. Al realizar la voltametría cíclica solamente era posible observar que se generaba mayor corriente cuando se encontraba presente la cetona, el aspecto de los voltamogramas obtenidos se presenta a continuación

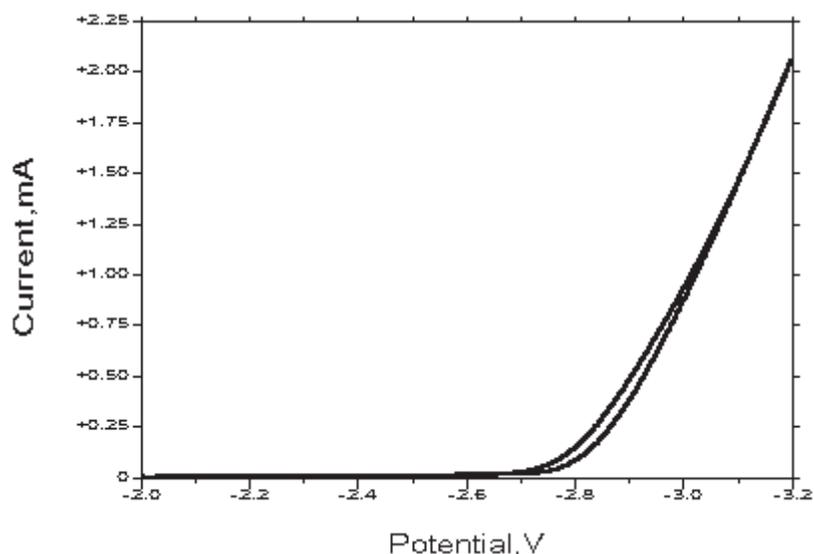


Fig. 5-1a. Voltamograma de la solución de PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

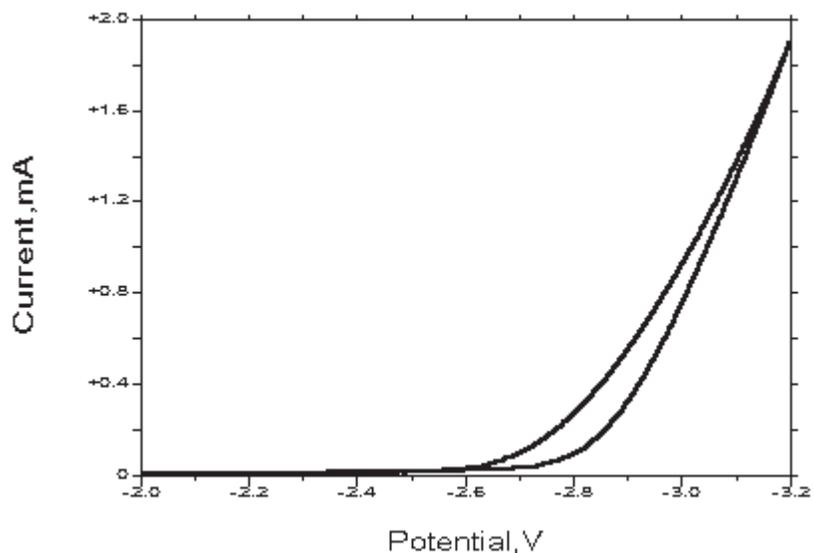


Fig. 5-1b. Voltamograma de la solución de adamantan-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Una vez que se contó con el analizador electroquímico, así como, el programa a propósito, fue posible sustraer la corriente de fondo obteniéndose como resultado la presencia de un pico de reducción, como se observa en el siguiente voltamograma.

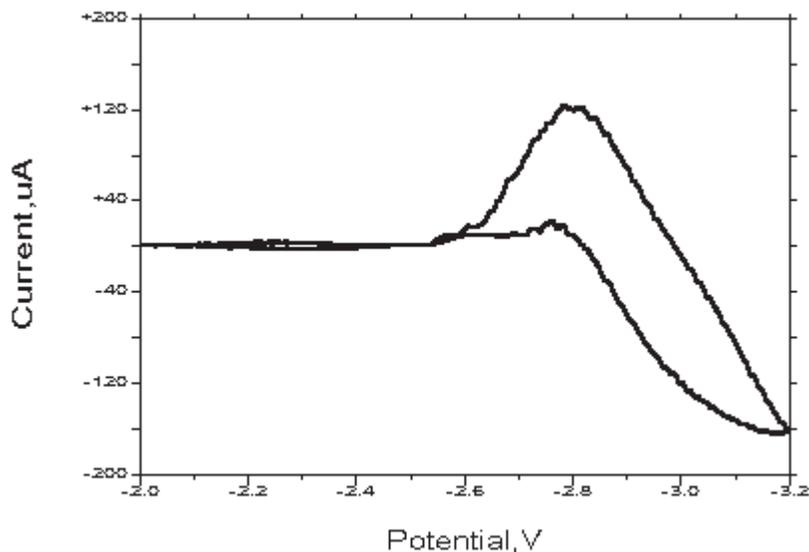


Fig. 5.1c. Voltamograma de la adamantanona 8 mM resultante al sustraer la corriente de fondo. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

Aquí se ve un pico que no se encuentra tradicionalmente en los voltamogramas. Este pico sólo representa el punto de potencial en el cual la diferencia entre la corriente obtenida con la cetona y la corriente de fondo es máxima. Incluso puede notarse que, para potenciales muy negativos, esta diferencia es negativa, lo que indica que la presencia de la cetona hace que la corriente sea menor. Esto puede deberse a un depósito del producto formado durante la electroreducción de la cetona sobre el electrodo lo que aumenta la resistencia y hace que disminuya la corriente. En efecto, se observó que si no se aseá acuciosamente la superficie del electrodo después de cada experimento, los resultados no son reproducibles.

Cabe señalar que fue necesario disminuir la concentración del electrolito soporte, ya que cuando se trabaja con concentraciones mayores que 0.1 M se presenta mucho "ruido" que no permite distinguir de manera adecuada los picos de reducción asociados a la reducción electroquímica de las cetonas.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la siguiente tabla se resumen los resultados para las adamantanonas consideradas en este proyecto de investigación. Se presentan además, los voltamogramas de cada una de las cetonas estudiadas.

POTENCIALES DE REDUCCIÓN DE 5 - X- ADAMANTAN-2-ONAS

Electrodo de trabajo: carbón vítreo.

Contraelectrodo : Pt.

Electrodo de referencia : Ag/AgCl.

Velocidad de barrido = 100 mV/s.

Tabla 5-1. Potenciales de reducción de 5-X-Adamantan-2-onas

Sustituyente (X)	Potencial de inicio (mV)	Potencial de pico (mV)
H	-2174.2	-3022.0
AcO	-2051.5	-2781.4
Cl	-2033.1	-2735.3
C ₆ H ₅	-2018.4	-2787.4
Br	-1924.5	-2845.3
OH	-1971.8	-2842.2

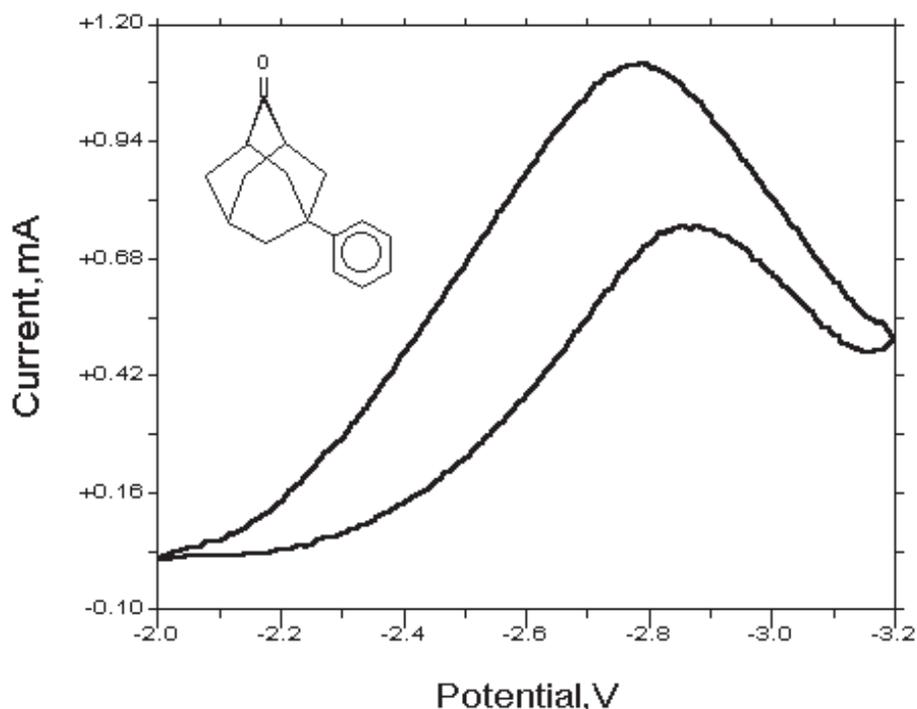


Fig. 5-2. 5 Fenil adamantan-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt; Electrodo de referencia : Ag/AgCl; Velocidad de barrido: 100 mV/s

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

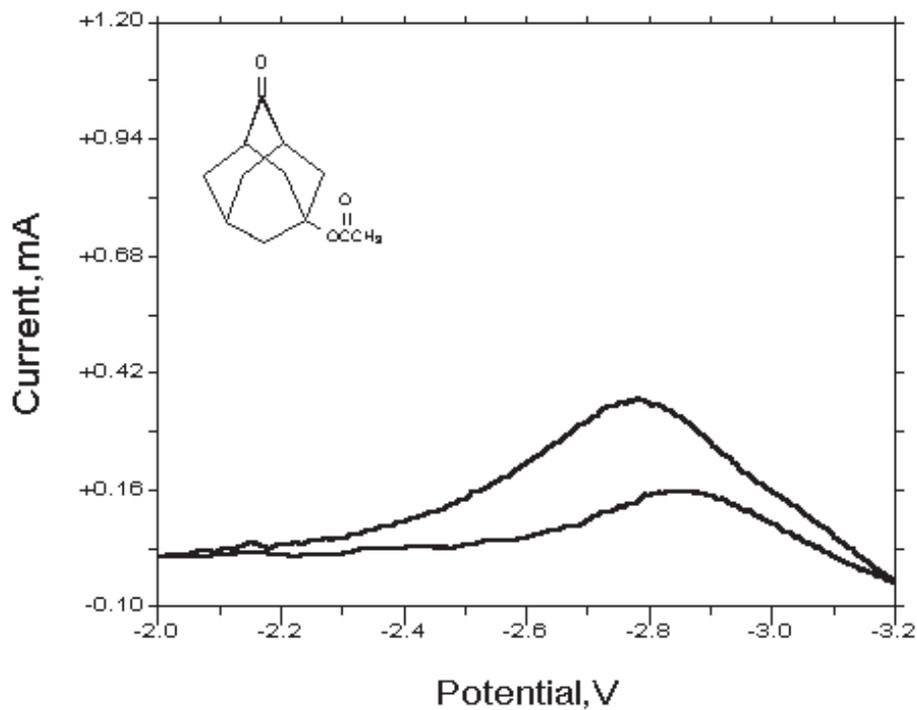


Fig. 5-3. 5 Acetato adamantan-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s

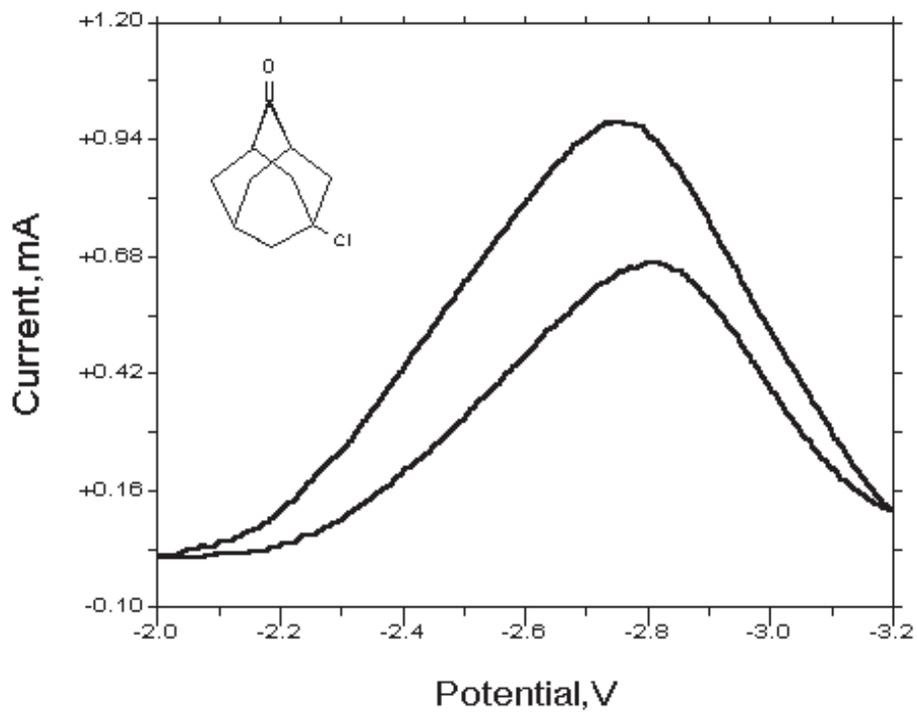


Fig. 5-4. 5 Cloro adamantan-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

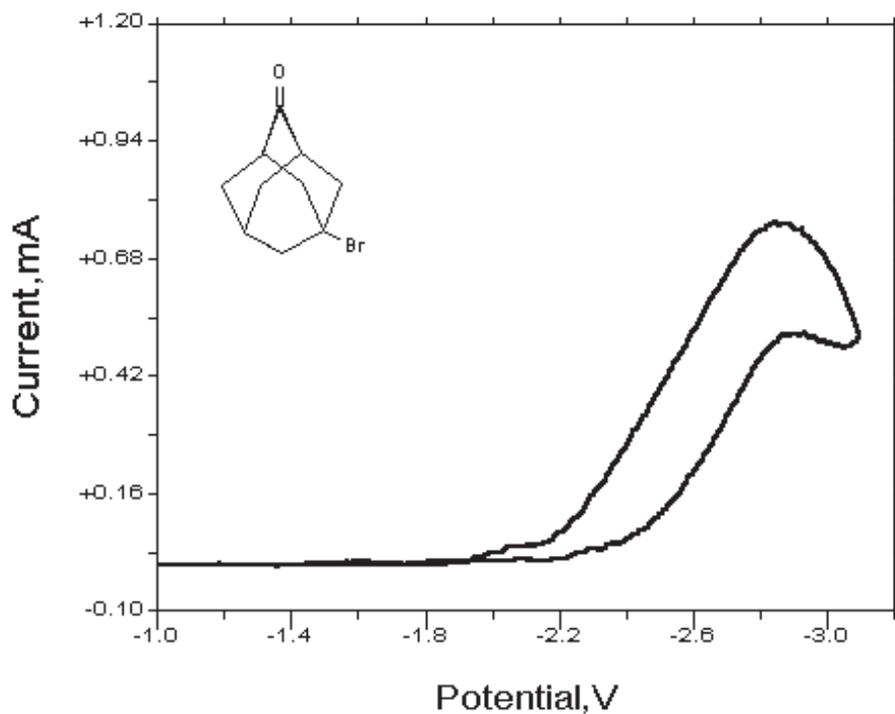


Fig. 5-5. 5-Bromo adamantan-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s

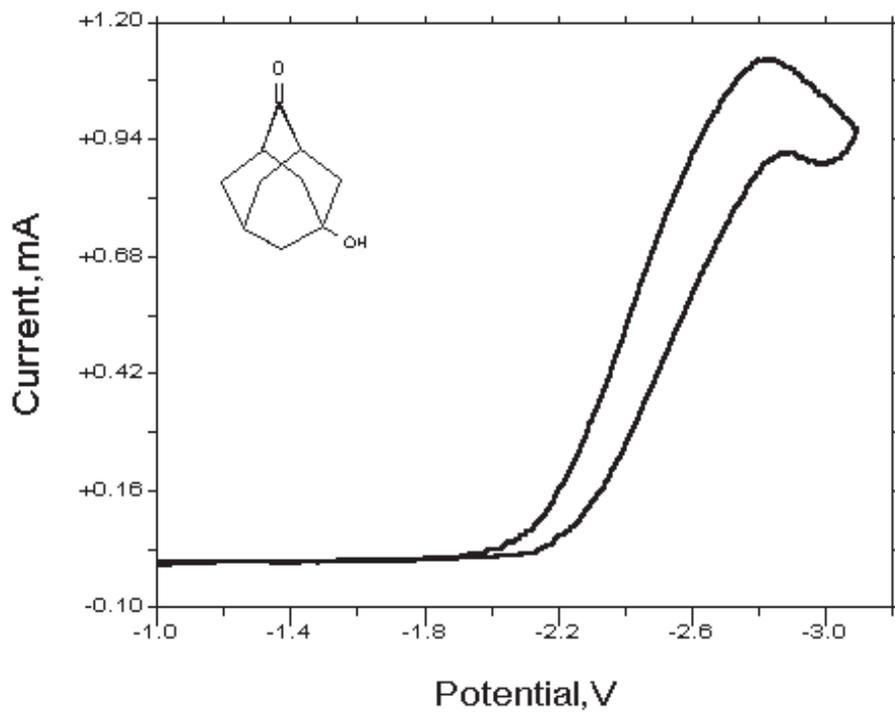


Fig. 5-6. 5-Hidroxi adamantan-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los potenciales de reducción determinados de esta manera muestran un efecto leve, aunque medible, debido al sustituyente. Sin embargo, la magnitud de la corriente generada durante la reducción electroquímica de estas cetonas parece estar influida por la naturaleza del sustituyente, lo cual se observa en los voltamogramas anteriores. A continuación se resumen los valores de la corriente de pico encontrados para cada uno de los sustituyentes estudiados, en soluciones 8 mM de las cetonas en solución de PTBA 0.1 M en acetonitrilo.

Tabla 5-2 Efecto del sustituyente remoto en la corriente de pico en adamantan-2-onas. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo: Pt. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 100 mV/s

Sustituyente	E_p (mV)	I_p (mA)
H	-3022.0	1.080
AcO	-2781.4	0.364
Cl	-2735.3	0.977
C_6H_5	-2787.4	1.120
Br	-2845.3	7.590
OH	-2842.2	1.120

También se encuentra que el potencial de inicio de la reducción presenta desplazamientos con el cambio de los sustituyentes, siendo mayor el efecto del sustituyente en este último caso, lo cual se ve en los voltamogramas presentados y en la gráfica comparativa de los corrimientos del potencial de inicio de reducción de las adamantan-2-onas, en cuyo caso se toma como referencia a la adamantanona, asignándole a esta un valor de la diferencia de 0 mV. Estos resultados muestran que los sustituyentes contribuyen a que la reducción electroquímica ocurra con diferente facilidad. En todos los casos la reducción de las cetonas sustituidas comienza antes de lo que ocurre en el caso de la adamantanona, requiriéndose aplicar menor energía para que comience la reducción de las cetonas sustituidas.

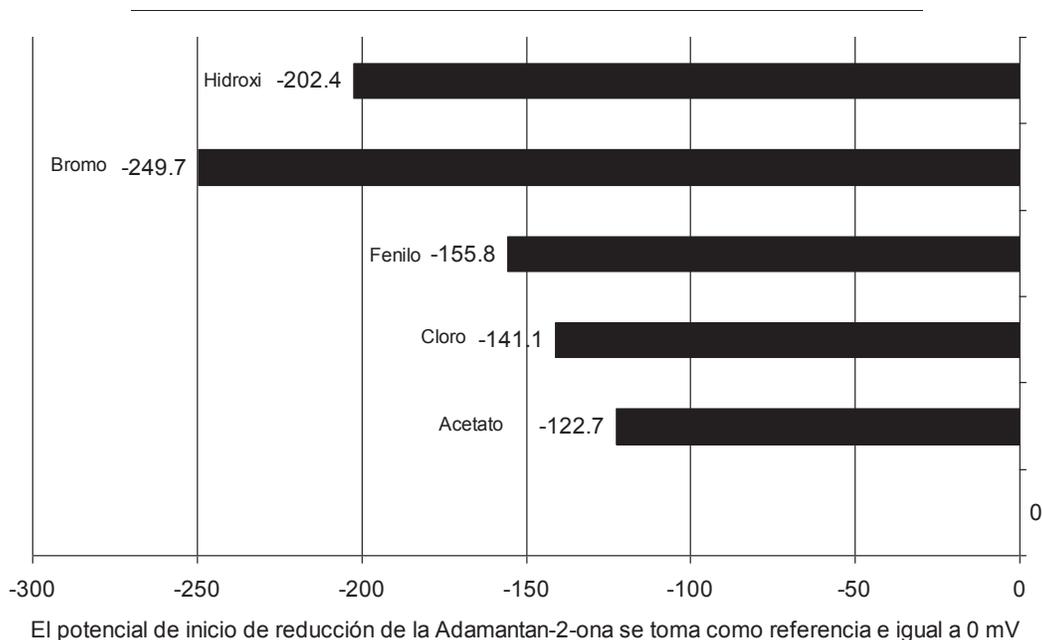


Fig. 5-7. Corrimiento de los potenciales de inicio en función del sustituyente en adamantan-2-onas sustituidas en C-5

También para cada una de las cetonas se estudió el efecto de la rapidez de barrido sobre los potenciales de reducción. Al modificar la velocidad de barrido no se observan cambios significativos en los valores de los potenciales de pico. No obstante, se pudo establecer que el proceso de transferencia de carga es lento, ya que conforme se incrementa la velocidad de barrido el pico de reducción tiende a desaparecer. En la mayoría de los casos con rapidez de barrido mayores que 2.0 V/s ya no se presenta el pico de reducción. Como ejemplo de esto, se muestran los voltamogramas correspondientes a una solución 8 mM del Acetato en C-5 de la adamantan-2-ona en solución de PTBA 0.1 M en CH₃CN imprimiendo rapidezces de barrido de 100, 400, 600 y 2000 mV/s.

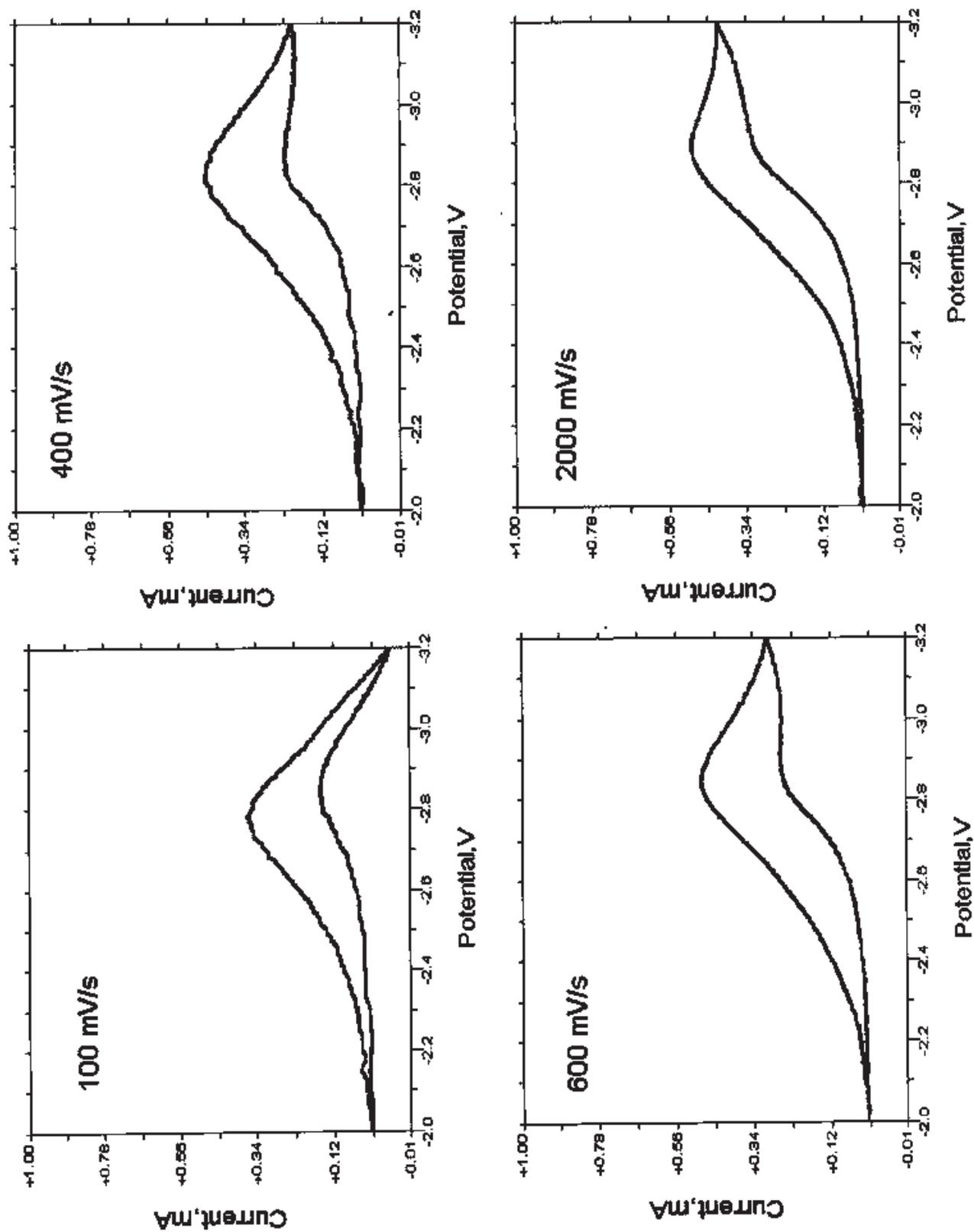


Fig. 5-8. Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica de la 5 Acetato Adamantan-2-ona en acetonitrilo

A continuación se procedió a determinar la posible correlación de los valores de potencial encontrados con propiedades fisicoquímicas de las adamantanonas calculadas empleando métodos semiempíricos (AM1 y MNDO/2) como son: momento dipolar (μ), afinidad electrónica (A.E.) y la constante de Taft (σ_y). Los valores de las propiedades fisicoquímicas fueron tomados de la literatura⁵⁸ y se indican en la tabla siguiente:

Tabla 5-3. Propiedades Fisicoquímicas de 5 – X- Adamantan – 2 - onas

Sustituyente	E _{inicio} (mV)	E _{pico} (mV)	μ (Debye)	A.E. (eV)	σ_i
H	-2174.2	-3022.0	2.65	-0.185	0.00
OH	-1971.8	-2842.2	1.98	-0.681	0.25
AcO	-2051.5	-2841.4	4.10	-0.669	0.30
Cl	-2033.1	-2735.3	2.30	-0.724	0.25
C ₆ H ₅	-2018.4	-2787.4	2.71	-0.119	0.10

Inicialmente se probó si existía relación lineal del potencial de inicio y potencial de pico de las cetonas en función de alguna de las propiedades fisicoquímicas mencionadas, no encontrándose tendencia definida, como se muestra en las gráficas que se anexan.

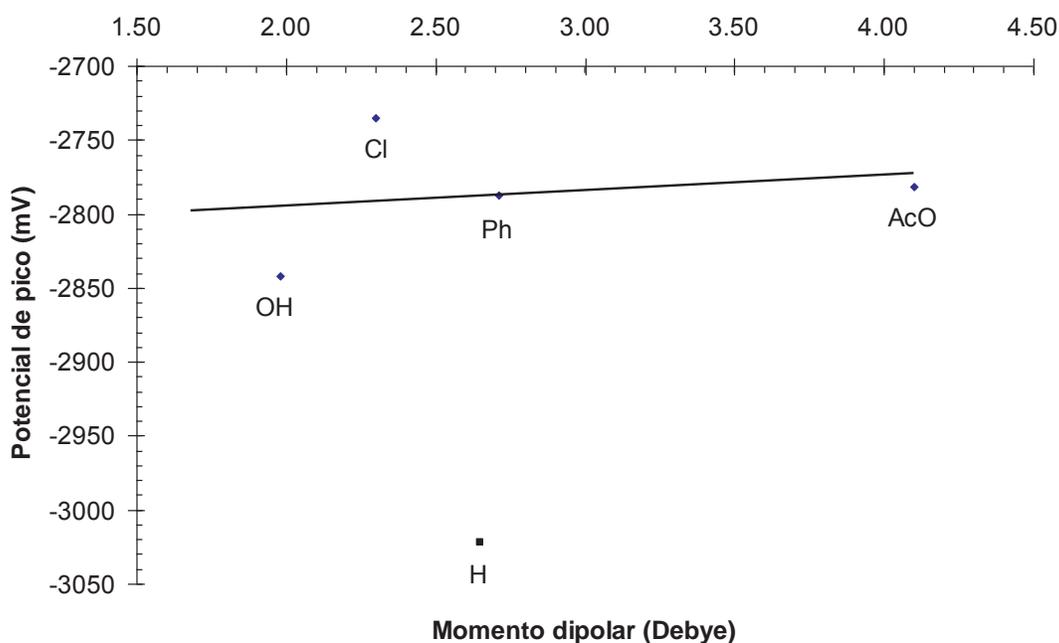


Fig. 5-9. Relación del momento dipolar y el potencial de pico

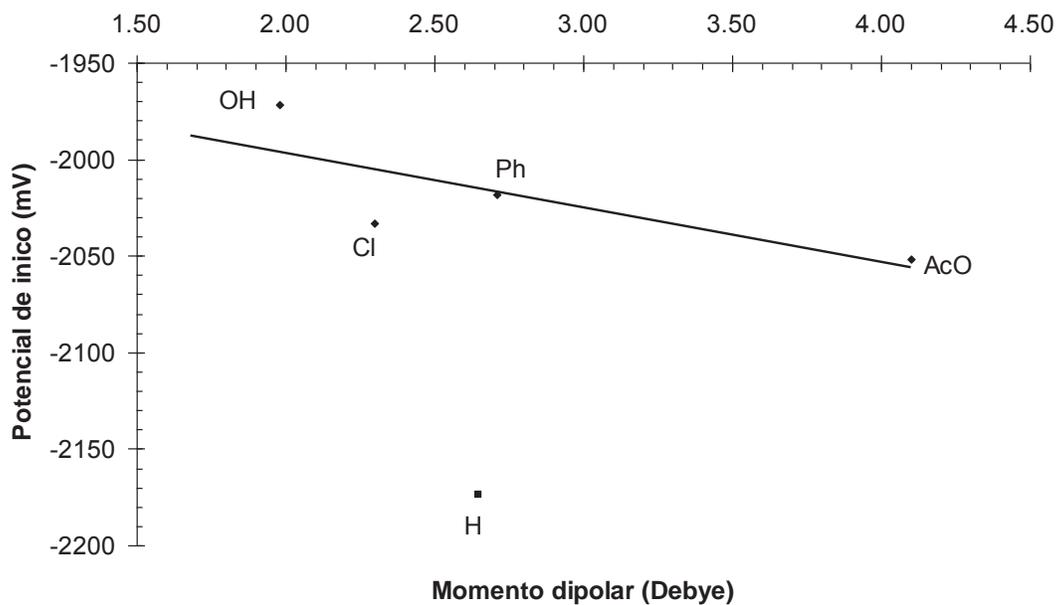


Fig. 5-10. Relación entre el momento dipolar y el potencial de inicio de electroreducción

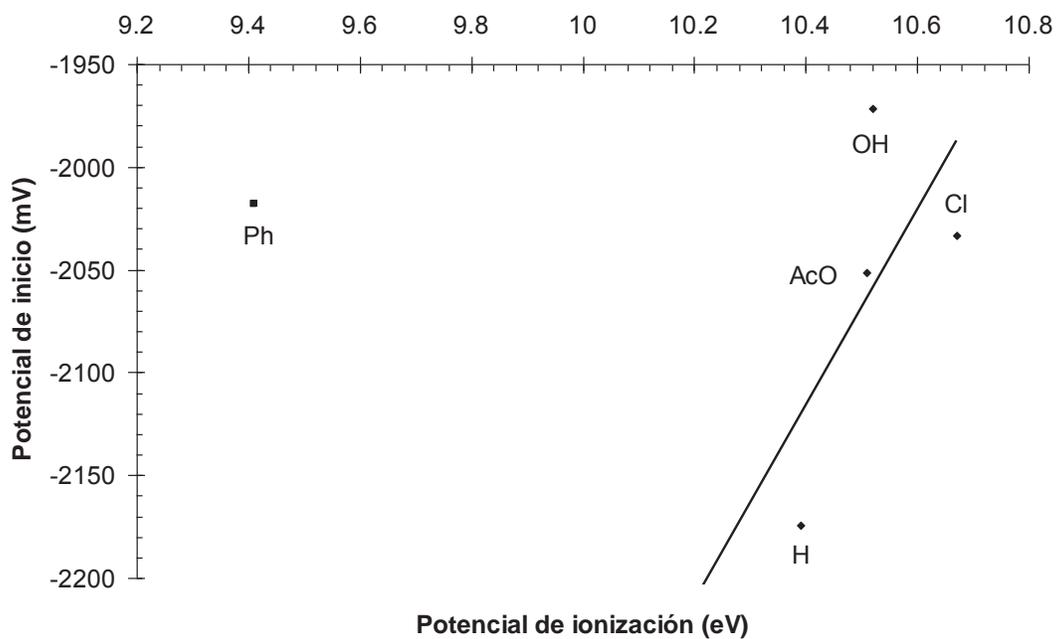


Fig. 5-11. Relación entre el potencial de ionización y el potencial de inicio

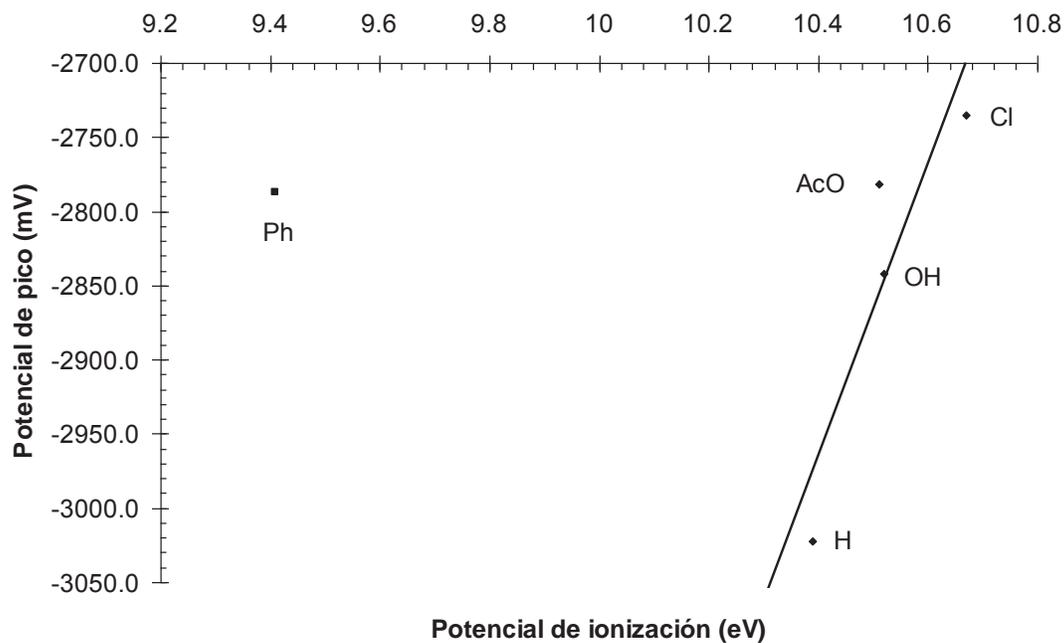


Fig. 5-12. Relación entre el potencial de ionización y el potencial de pico

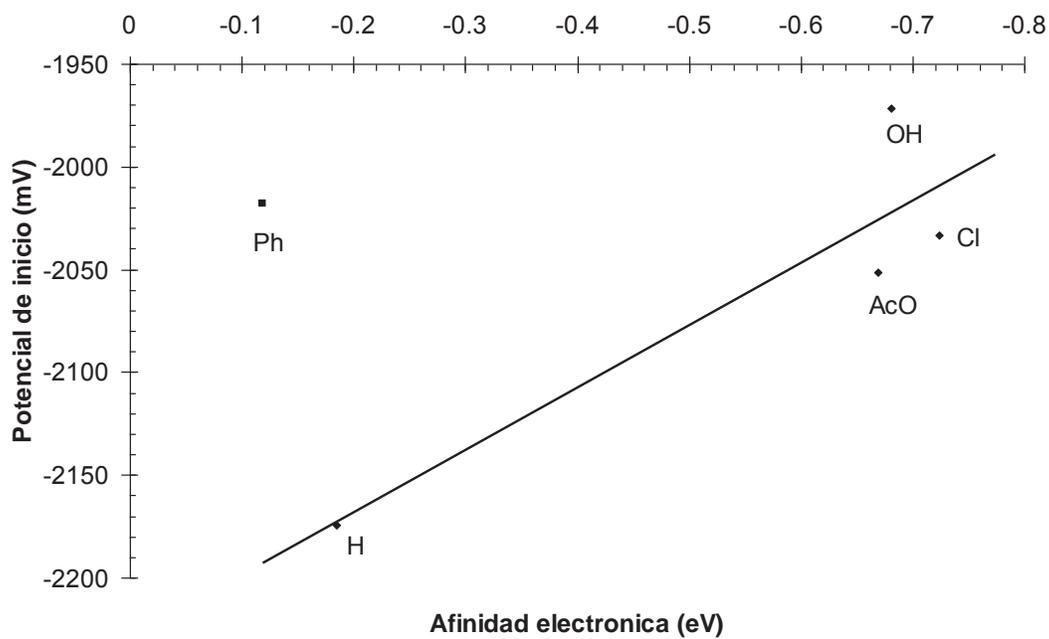


Fig. 5-13. Relación entre afinidad electrónica y el potencial de inicio de electroreducción

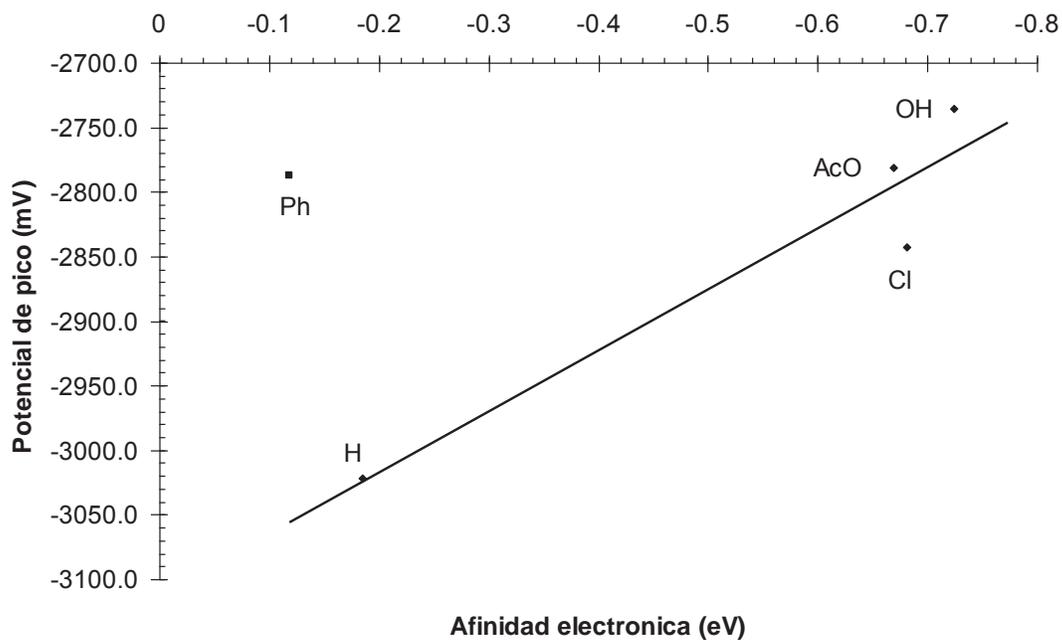


Fig. 5-14. Relación entre afinidad electrónica y el potencial de pico

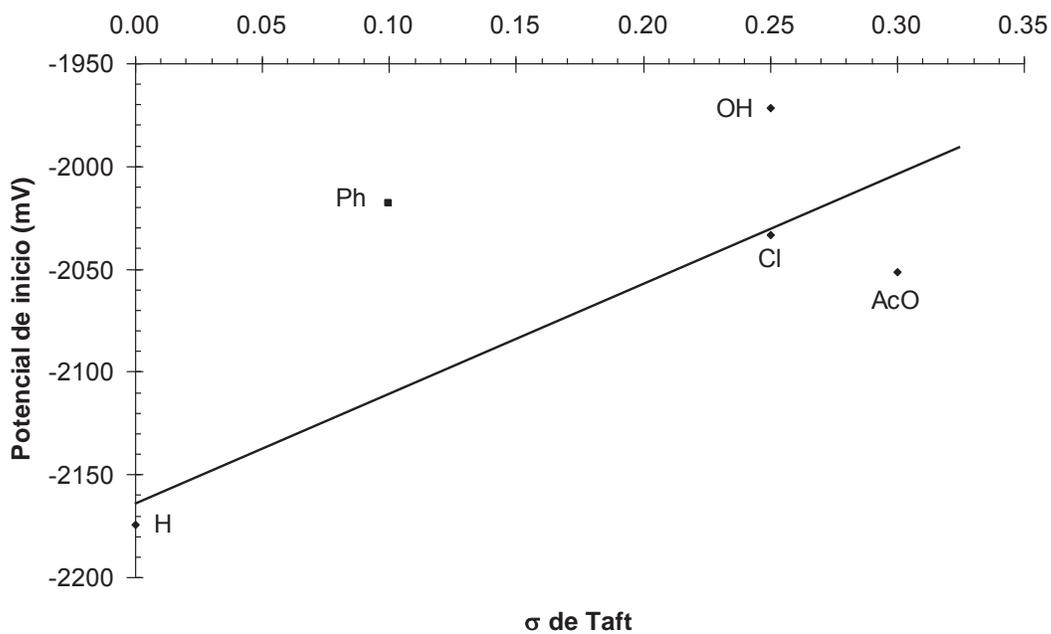


Fig. 5-15. Relación entre constante de Taft y el potencial de inicio de electroreducción

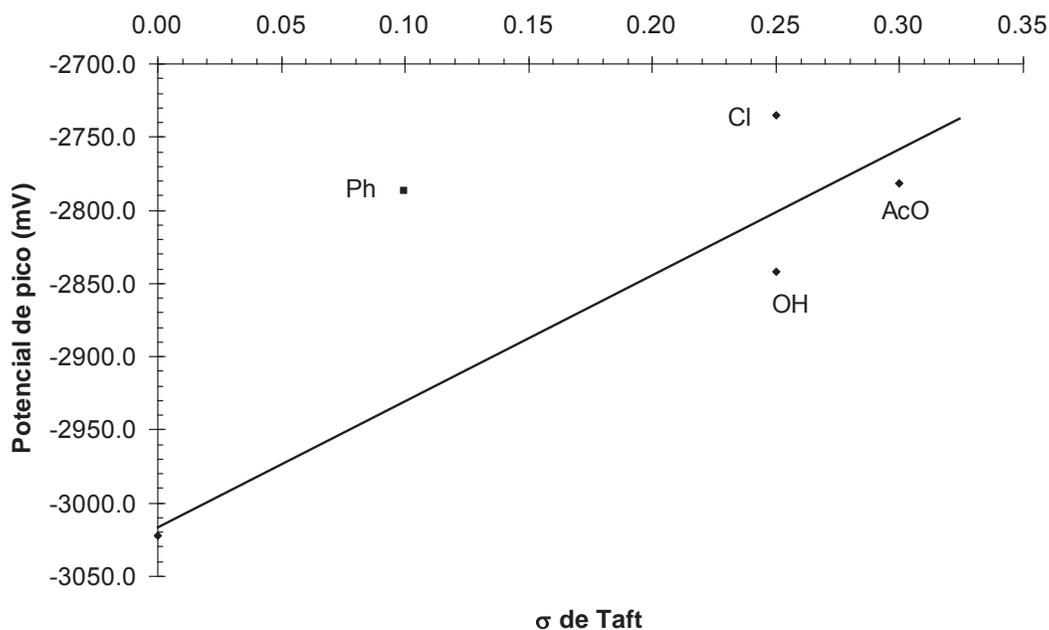


Fig. 5-16. Relación entre constante de Tfat y el potencial de pico

Se consideró entonces que se podía presentar un efecto combinado de las propiedades fisicoquímicas sobre el potencial de inicio y potencial de pico, por lo que se llevó a cabo un regresión múltiple entre dichas variables, logrando de esta manera establecer la relación funcional de estas variables. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos de los diferentes casos analizados para el potencial de inicio y potencial de pico:

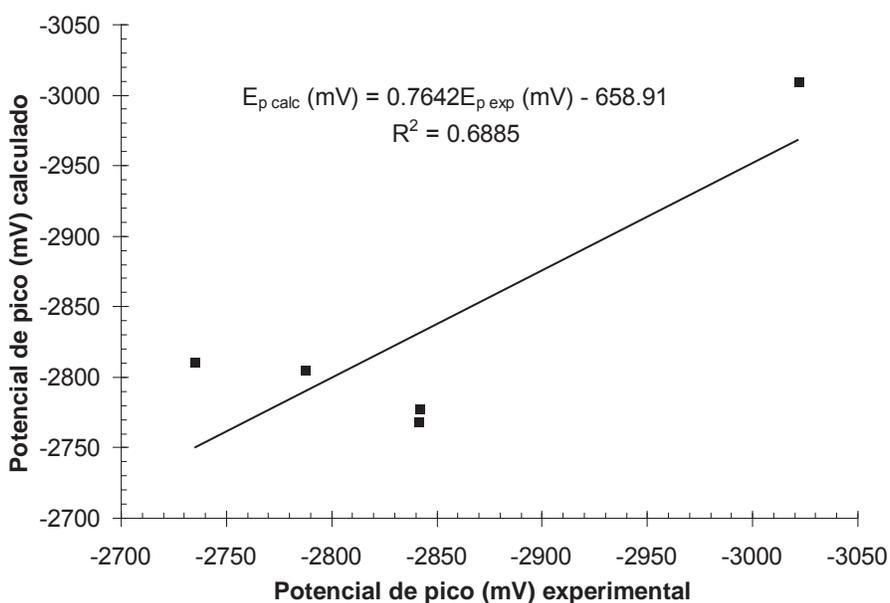
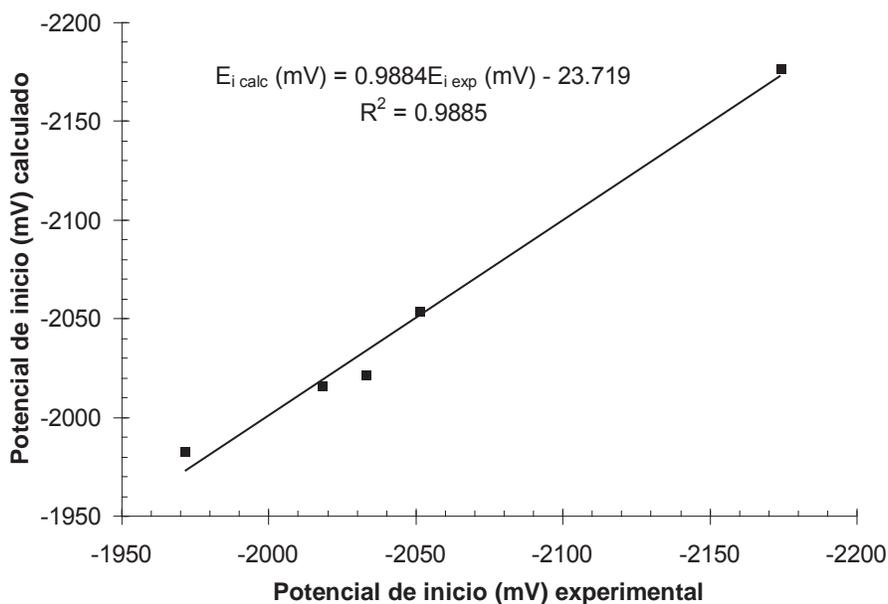
Ecuación	Coefficiente de correlación
$E_i = -2045.294 - 129.274 (A.E.) - 24.013 \mu$	0.5616
$E_i = -2107.612 + 198.072 (A.E.) + 844.526 \sigma_i$	0.7645
$E_i = -2025.801 + 479.895 \sigma_i - 40.168 \mu$	0.8101
$E_i = -1920.707 - 68.58 \mu + 399.174 (A.E.) + 1384.506 \sigma$	0.9942
$E_p = -2973.515 + 16.34 \mu - 199.649 (A.E.)$	0.5471
$E_p = -2939.359 + 689.071 \sigma_i - 6.672 \mu$	0.7626
$E_p = -2925.024 + 351.77 (A.E.) + 1437.029 \sigma$	0.8531
$E_p = -2815.81 - 40.074 \mu + 469.282 (A.E.) + 1752.561 \sigma_i$	0.8893

Como se observa de los resultados presentados, las ecuaciones que mejor ajustan a los datos experimentales son:

$$E_i = -1920.71 - 68.58\mu + 399.17(A.E.) + 1384.51\sigma_i \quad r = 0.9942$$

$$E_p = -2815.81 - 40.07\mu + 469.28(A.E.) + 1752.56\sigma_i \quad r = 0.8893$$

En los que E_i (mV) es el potencial de inicio de reducción, E_p (mV) el potencial de pico, μ (Debye) el momento dipolar, A.E. (eV) la afinidad electrónica y σ la constante de Taft.



De los factores de correlación calculados y de la tabla siguiente, en la que se comparan los valores de potencial calculados con las ecuaciones obtenidas y los valores experimentales, se encuentra que los potenciales de inicio presentan una mejor correlación que los potenciales de pico, por lo que es posible considerarlos como un parámetro para evaluar el efecto del sustituyente remoto en la electroreducción de las cetonas en estudio electroquímico.

Sustituyente	E _{inicio} (mV)		E _{pico} (mV)	
	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
H	-2174.2	-2176.29	-3022.0	-3008.82
OH	-1971.8	-1982.21	-2842.2	-2776.59
AcO	-2051.5	-2053.58	-2841.4	-2768.29
Cl	-2033.1	-2021.32	-2735.3	-2809.60
C ₆ H ₅	-2018.4	-2015.61	-2787.4	-2804.99

Los diversos sustituyentes de las cetonas cíclicas presentan un efecto de corrimiento del E_i de la reducción hacia valores menos negativos, pero este efecto no se aprecia en el potencial de pseudo pico.

En la tabla siguiente se muestra la contribución de cada uno de los términos de la ecuación que correlaciona las propiedades fisicoquímicas con el valor del potencial de inicio de reducción:

Sustituyente	-1920.7	- 68.58 μ	+ 399.17 (A.E.)	+ 1384.51 σ	= E _i (mV)
H	-1920.7	181.74	-73.85	0	-2716.29
OH	-1920.7	135.79	-271.84	346.13	-1982.21
OAc	-1920.7	281.18	-267.04	415.35	-2053.58
Cl	-1920.7	157.73	-288.99	346.13	-20121.32
C ₆ H ₅	-1920.7	185.85	-336.50	138.45	-2015.61

5.2 Ciclohexanonas sustituidas en C-4. El estudio del efecto de los sustituyentes remotos sobre los potenciales de reducción y potenciales de inicio en ciclohexanonas sustituidas se llevó a cabo según el procedimiento utilizado en el caso de las adamantan-2-onas sustituidas en C-5. En la siguiente tabla se presentan parte de los resultados experimentales obtenidos en medio aprótico, empleando acetonitrilo como disolvente.

POTENCIALES DE REDUCCIÓN DE CICLOHEXANONAS SUSTITUIDAS EN C-4

Electrodo de trabajo: Carbón vítreo.

Contraelectrodo: Pt.

Electrodo de referencia: Ag/AgCl.

Vel. de barrido: 100 mV/s

Temperatura: 25°C.

Conc. cetona: 8 mM.

Electrólito soporte: PTBA 0.1 M en CH₃CN.

Tabla 5-4. Potenciales de reducción de ciclohexanonas sustituidas en C-4

Sustituyente	E _p (mV)	E _i (mV)
H	-2834	-2670
Ph	-2813	-2608
Et	-2866	-2642
Cl	-2735	-2358
(CH ₃) ₃ C	-2791	-2606
CH ₃ O	-2822	-2508
CH ₃	-2850	-2583

De estos valores se observa que existe un mayor efecto de los sustituyentes en el caso de los potenciales de inicio de reducción. Las diversas ciclohexanonas sustituidas consideradas en este estudio, en general, presentan valores de potencial inferiores a los de la ciclohexanona. Lo que sugiere que los sustituyentes remotos tienden a facilitar la reducción electroquímica de las ciclohexanonas.

Al igual que en los casos anteriormente discutidos, la reproducibilidad de los resultados experimentales era posible si previo a cada corrida experimental se limpiaba la superficie del electrodo de trabajo, empleando para ello papel secante y acetona.

Variaciones en la velocidad de barrido no generaron cambios significativos en los valores de potencial de inicio y potencial de pico de reducción, esto se aprecia en los voltamogramas que a continuación se muestran. En todos los casos la temperatura y concentración de la cetona se mantuvieron constantes.

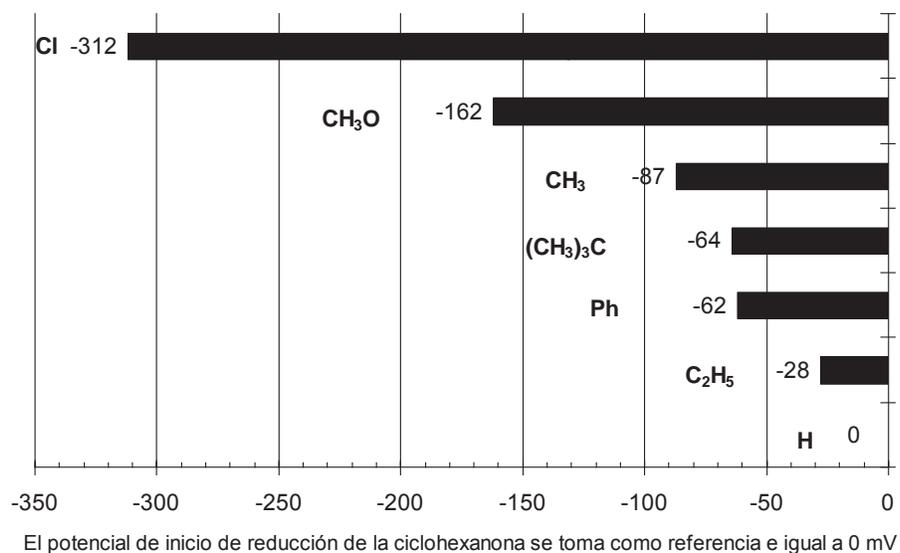


Fig. 5-17. Efecto del corrimiento de los potenciales de inicio debido al sustituyente en ciclohexanonas sustituidas en C-4

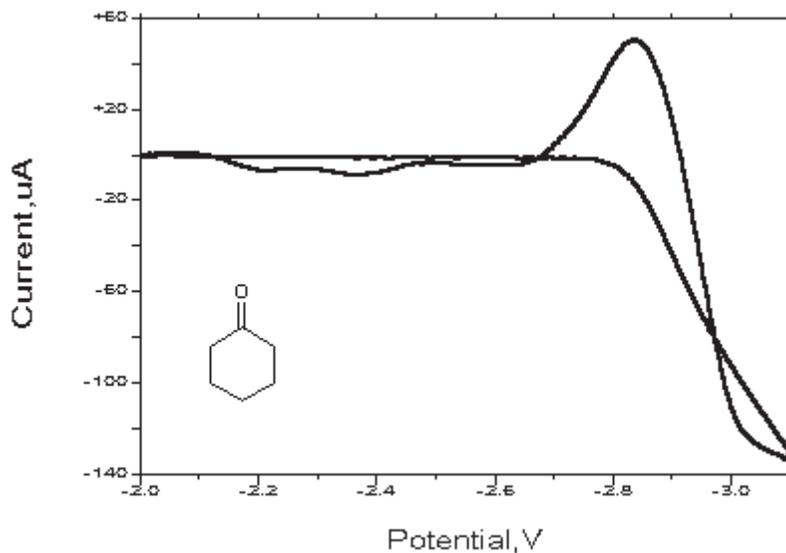


Fig. 5-18. Ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

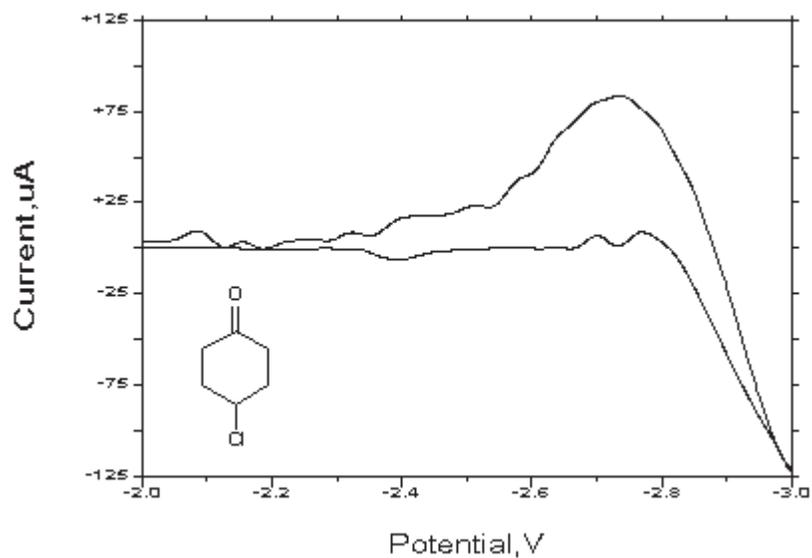


Fig. 5-19. 4 Cloro ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

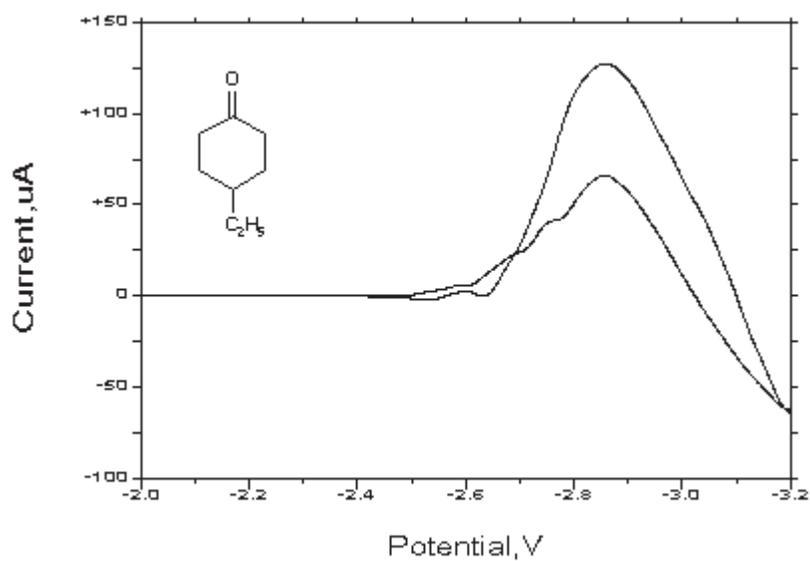
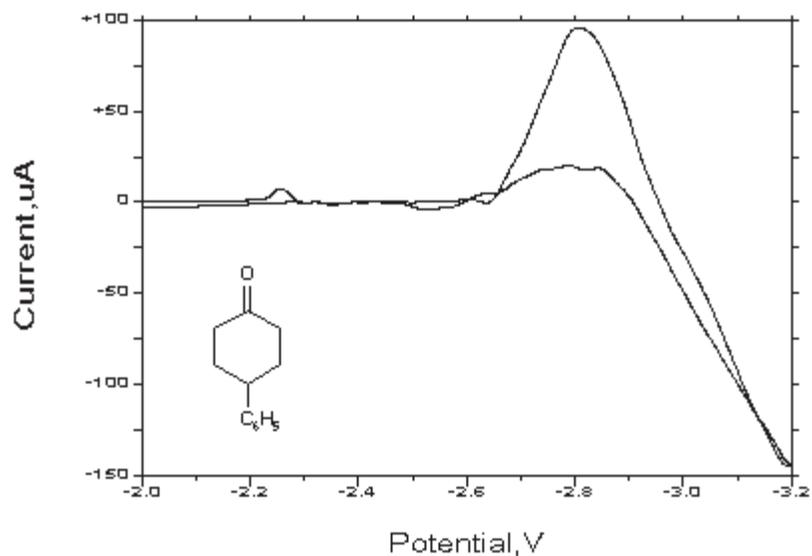
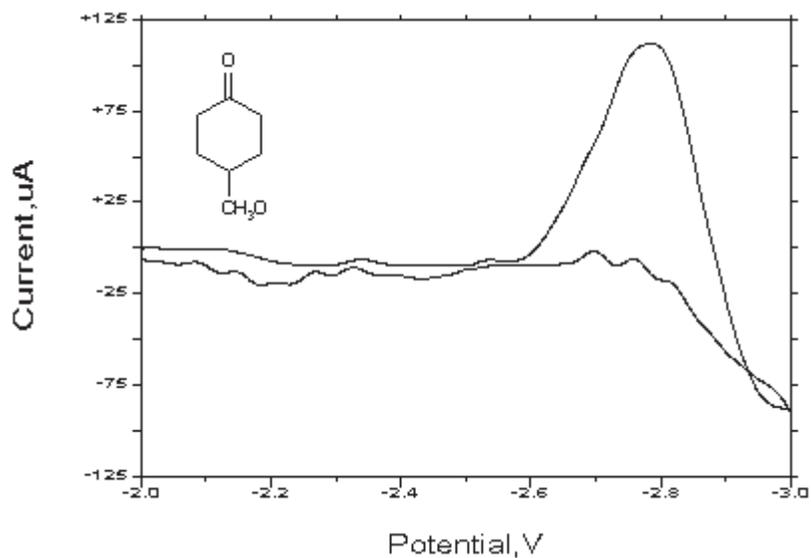


Fig. 5-20. 4 Etil ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.



5-21. 4 Fenil ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.



5-22. 4 Metoxi ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

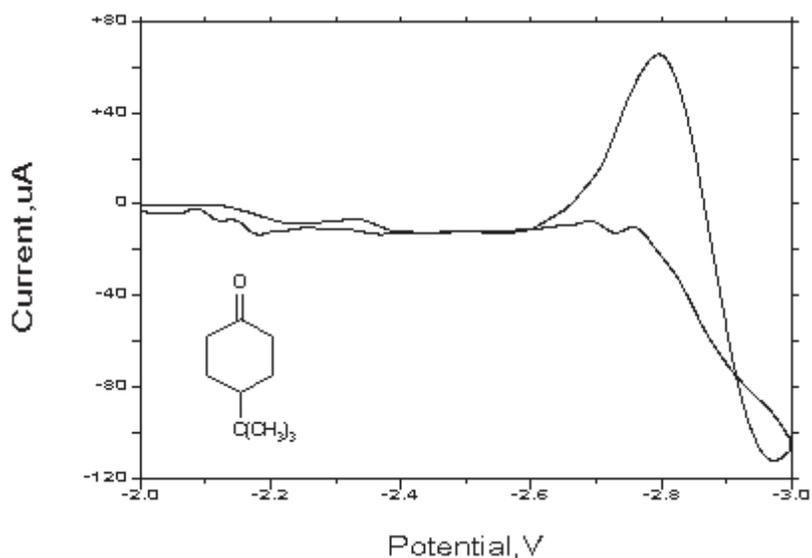


Fig. 5-23. 4 Terbutil ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

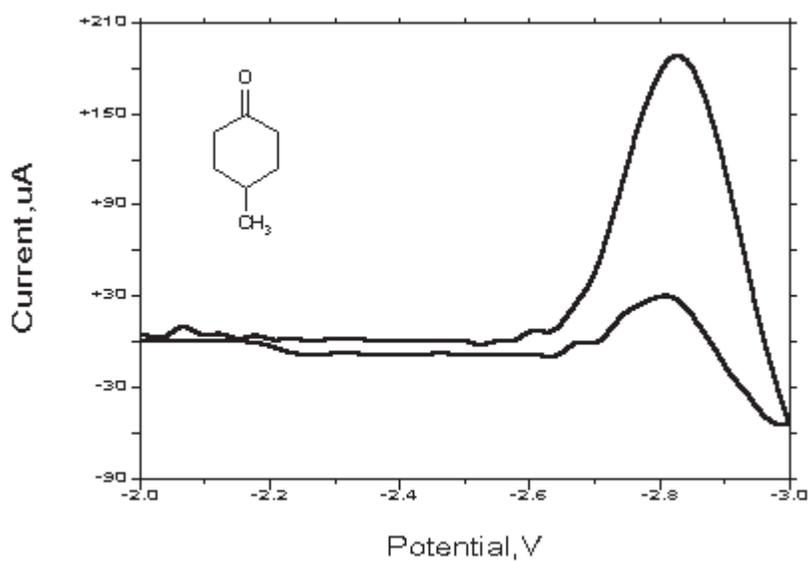


Fig. 5-24. 4 Metil ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

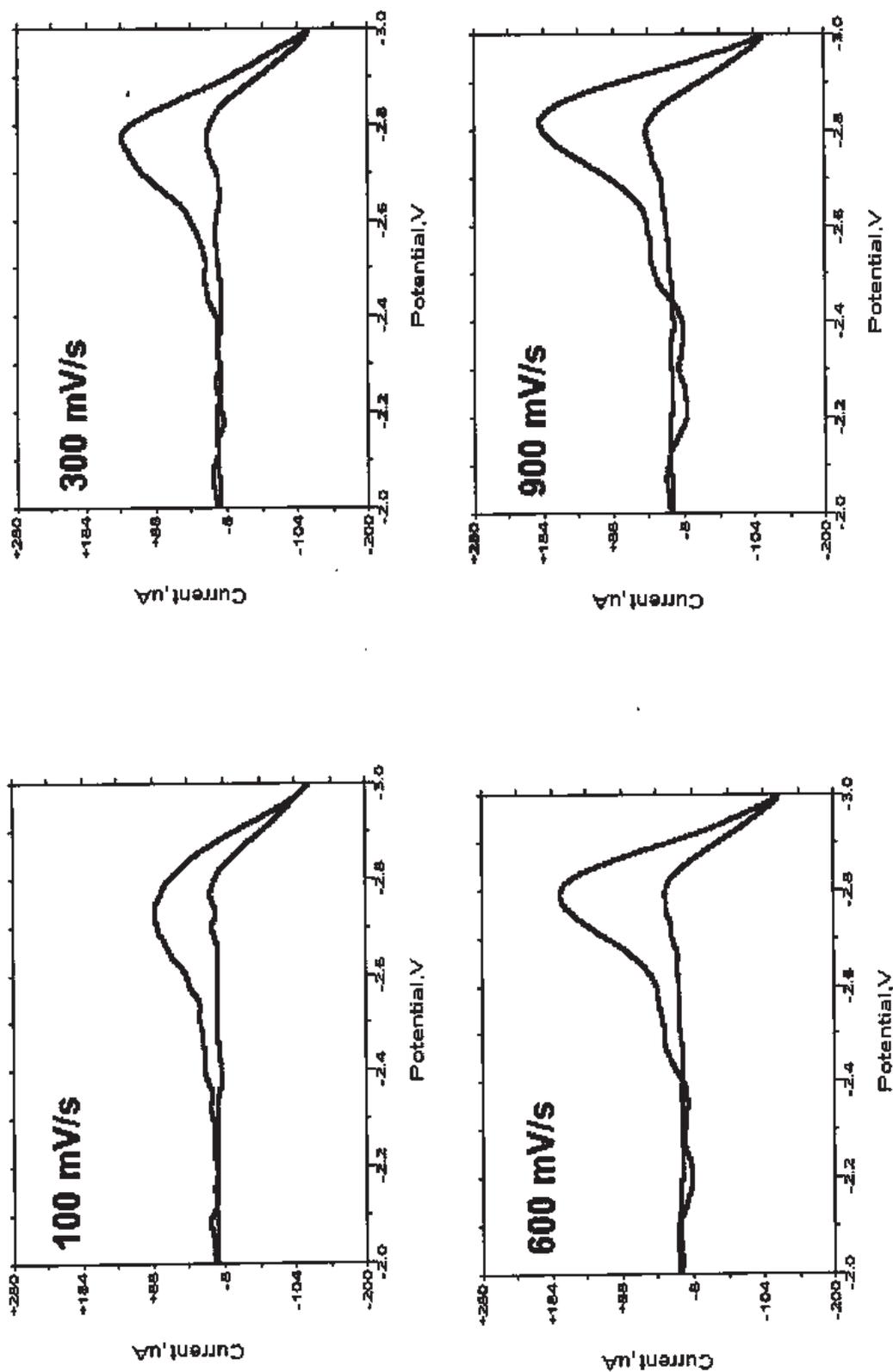


Fig. 5-25. Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica de la 4 Cloro ciclohexanona. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo: Pt. Electrodo de referencia: Ag/AgCl

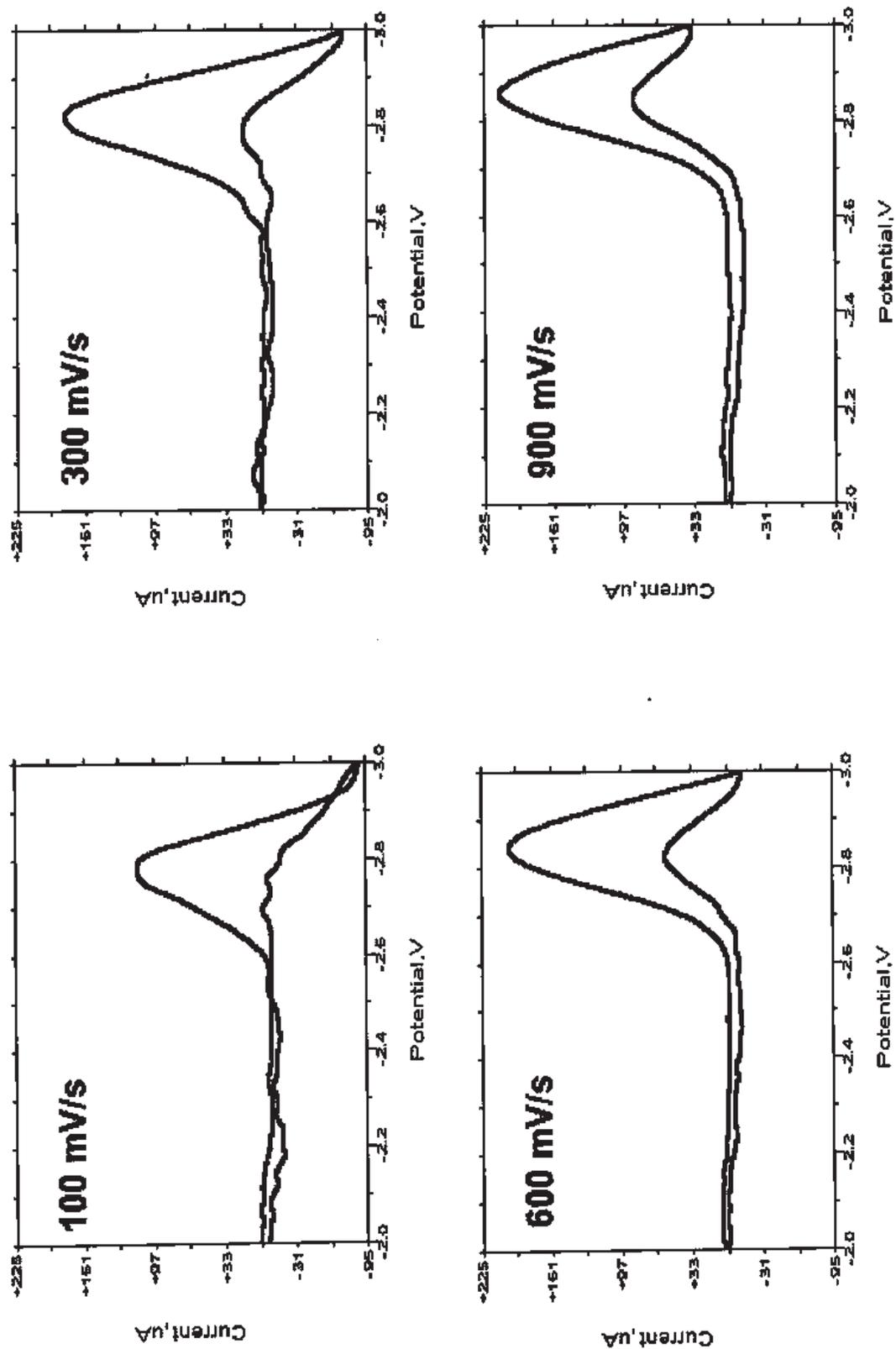


Fig. 5-25. Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica de la 4 Metoxi ciclohexanona. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo: Pt. Electrodo de referencia: Ag/AgCl.

5.3 Trans-2-Decalonas sustituidas en C-10. Los resultados obtenidos del estudio electroquímico de las decalonas empleando la técnica de voltametría cíclica se resumen en la tabla siguiente. El procedimiento y las condiciones experimentales utilizadas fueron las mismas que las indicadas para las ciclohexanonas y adamantan-2-onas.

POTENCIALES DE REDUCCIÓN DE TRANS-2-DECALONAS SUSTITUIDAS EN C-10

Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. **Contraelectrodo:** Pt.
Electrodo de referencia: Ag/AgCl. **Vel. de barrido:** 100 mV/s
Temperatura: 25°C. **Conc. cetona:** 8 mM.
Electrólito soporte: PTBA 0.1 M en CH₃CN.

Tabla 5-5. Potenciales de trans-2-decalonas sustituidas en C-10

Sustituyente	E _p (mV)	E _i (mV)
H	- 2923.7	-2116.4
COOH	- 2824.0	-2023.0
COOMe	- 2809.0	-2034.9
Cl	-2874.0	-2194.0
Br	-2853.0	-2139.0

Al igual que en los casos anteriormente discutidos, en el caso de las trans-2-decalonas sustituidas en C-10, también se encuentra que los sustituyentes remotos tiende a facilitar la reducción electroquímica de las cetonas.

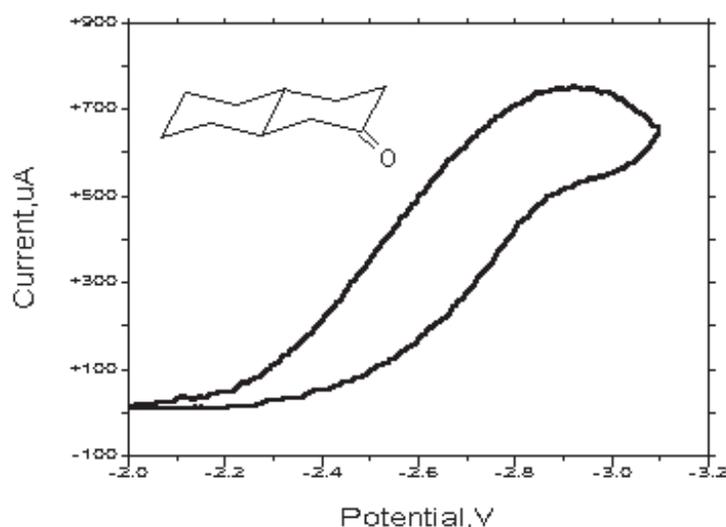


Fig. 5-27. Decalona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

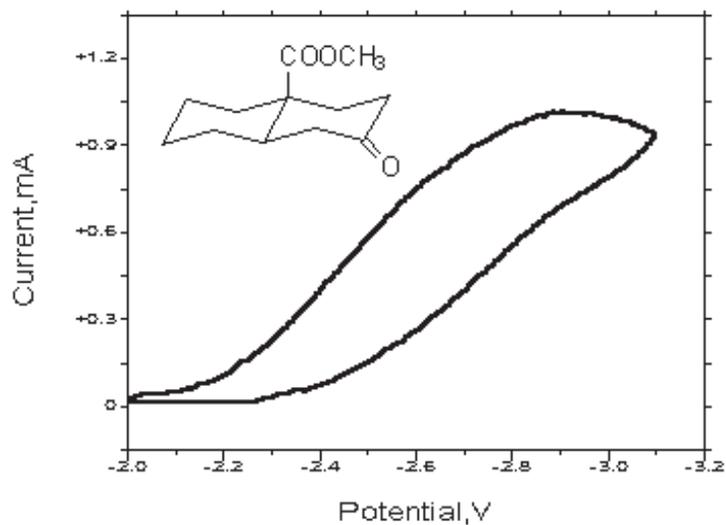


Fig. 5-28. Trans-10- carbemetoxi decal-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

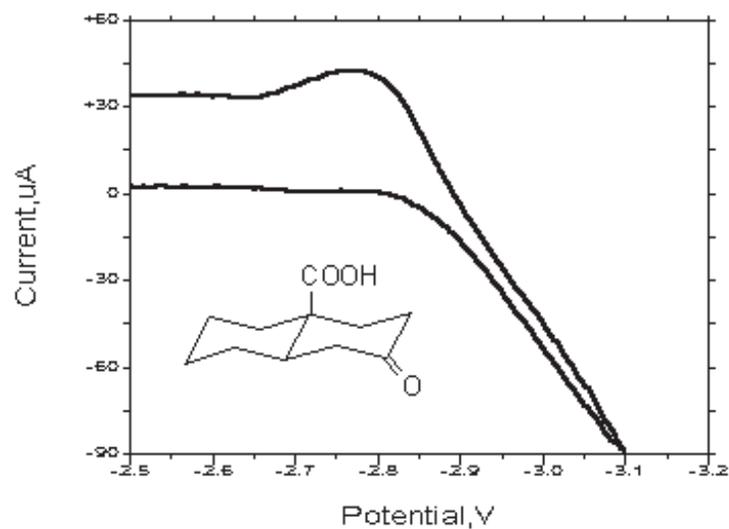


Fig. 5-29. Trans-10-carboxi decal-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

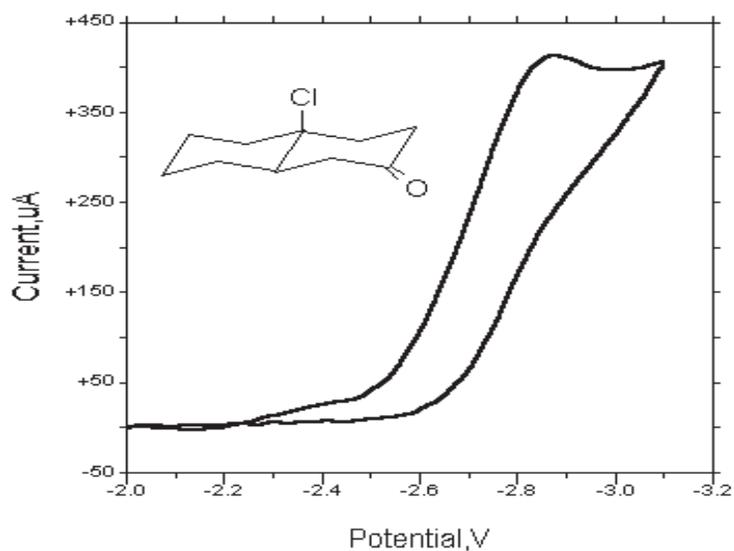


Fig. 5-30. Trans-10- cloro decal-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

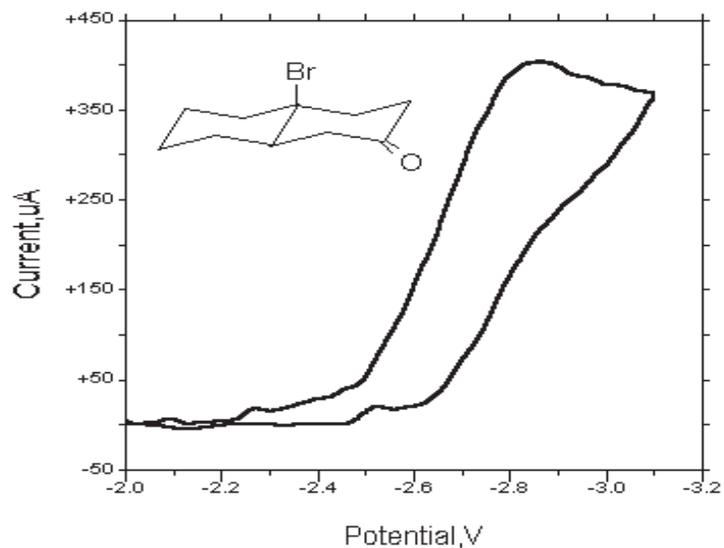


Fig. 5-31. Trans-10-bromo decal-2-ona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

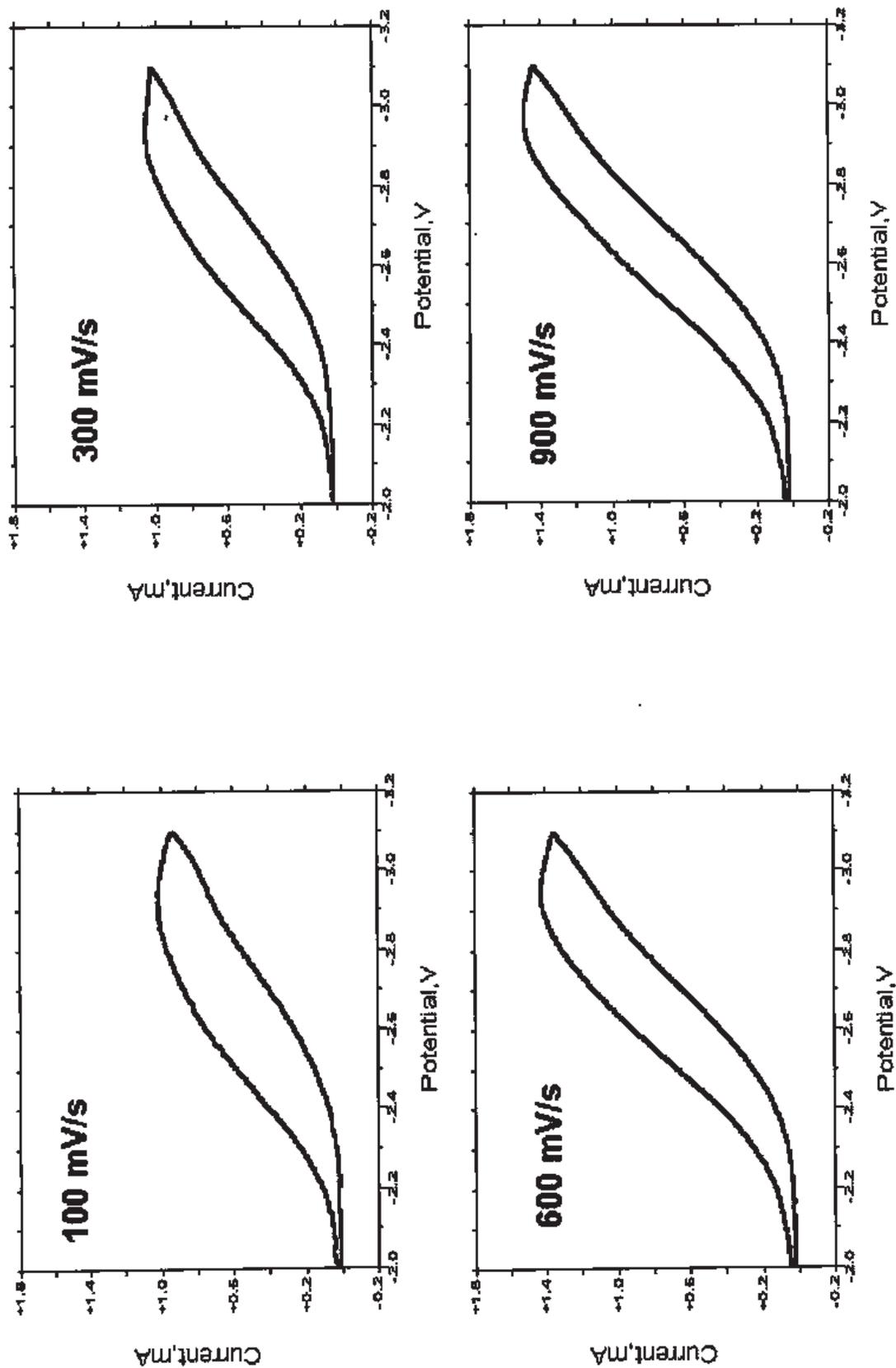
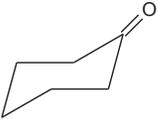
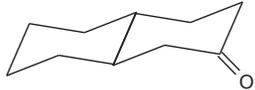
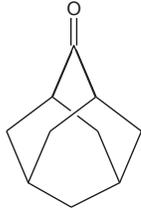


Fig. 5-32. Efecto de la velocidad de barrido en la reducción electroquímica de la Trans - 10- carbometoxi decal-2-ona en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo: Pt. Electrodo de referencia: Ag/AgCl.

5.4 Efecto de la rigidez de cetonas cíclicas en el potencial de reducción

Con la finalidad de discutir el efecto de la rigidez de las cetonas en los potenciales de inicio y de pico, como un ejemplo de los resultados encontrados, en la siguiente tabla se comparan los valores de potenciales para tres de las cetonas estudiadas, así como, los voltamogramas respectivos. Las condiciones experimentales fueron las mismas en todos los casos: Electrodo de trabajo: carbón vítreo; electrodo auxiliar o contraelectrodo: Pt; electrodo de referencia : Ag/AgCl; velocidad de barrido = 100 mV/s, temperatura = 25°C; concentración de la acetona: 8 mM; electrólito soporte: PTBA; concentración del electrólito soporte: 0.1 M; disolvente: acetonitrilo. Como se ha indicado en los casos anteriores, la variación de la velocidad de barrido no muestra cambios significativos en los valores de potencial de reducción de las cetonas cíclicas.

Tabla 5-6. Efecto de la rigidez de cetonas cíclicas en el potencial de reducción

COMPUESTO	E_{inicio} (mV)	E_{pico} (mV)	I_p (A)
	-2161.0	-2886.1	5.108×10^{-4}
	-2116.4	-2923.7	7.528×10^{-4}
	-2174.2	-3022.0	1.068×10^{-3}

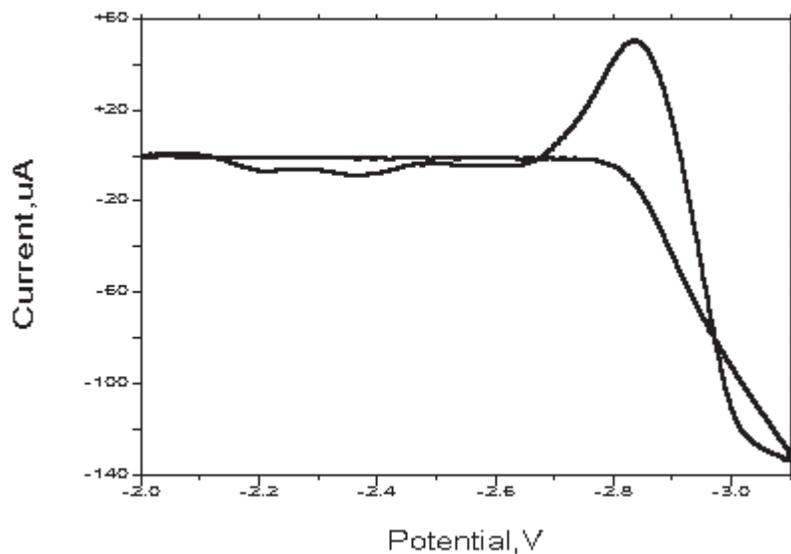


Fig. 5-33. Ciclohexanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

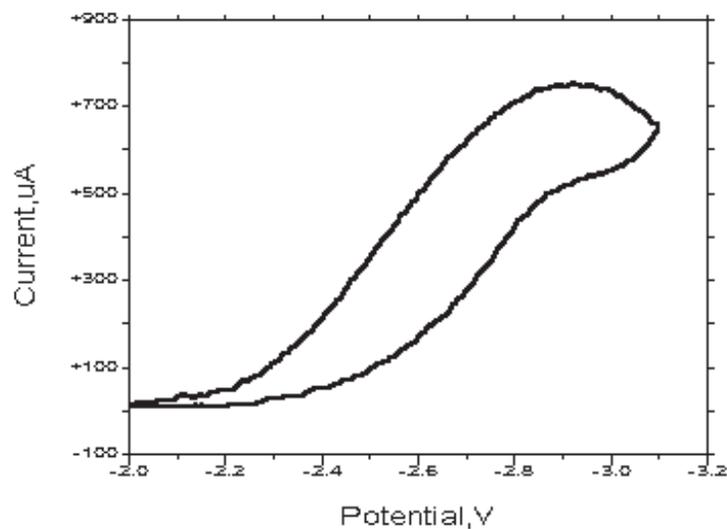


Fig. 5-34. Decalona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

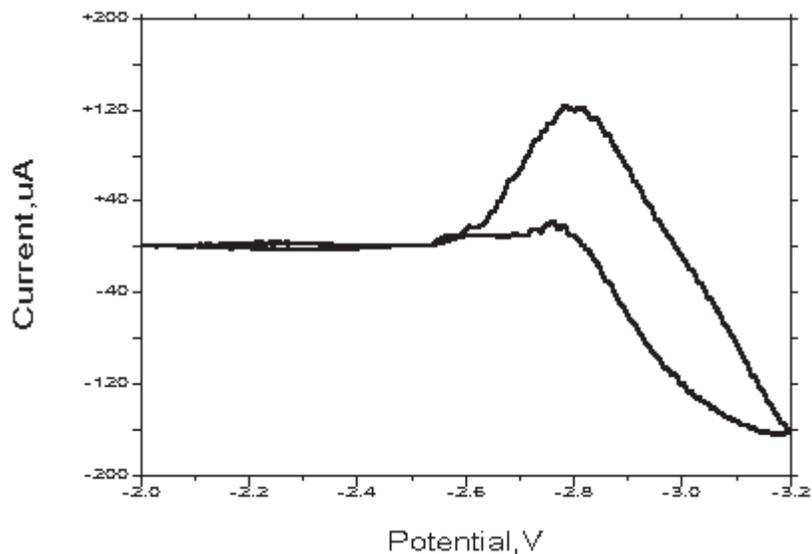


Fig. 5-35. Adamantanona 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: carbón vítreo. Contraelectrodo : Pt. Electrodo de referencia : Ag/AgCl. Velocidad de barrido = 100 mV/s.

Los resultados experimentales sugieren que el potencial de pico y el potencial de inicio no dependen de la rigidez de la cetona en forma significativa. Sin embargo, la magnitud de la corriente generada muestra un comportamiento que depende tanto de la rigidez de la cetona, como de la naturaleza del sustituyente remoto.

Se observa que no en todos los casos las cetonas estudiadas provocan un decremento de la corriente una vez que se alcanza el pico de reducción en el que se hace máxima la diferencia de corriente obtenida con la cetona y la corriente de fondo, sin embargo, los productos formados durante la electrorreducción modifican las condiciones de la superficie del electrodo de trabajo, pues como se aprecia en los voltamogramas presentados, en algunos casos se observa que existe un entrecruzamiento de la corriente a potenciales muy negativos y como se señaló anteriormente, sólo era posible lograr buena reproducibilidad de los resultados si previo a cada corrida se limpiaba la superficie del electrodo de trabajo.

5.5 DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

Las tecnologías limpias son una opción amigable con el ambiente que permiten reducir la contaminación en el ambiente natural y la generación de desechos, además de aumentar la eficiencia del uso de recursos naturales como el agua y la energía. Permitiendo generar beneficios económicos, optimizando costos y mejorando la competitividad los productos. El uso de tecnologías limpias representa una opción técnica, económica y ambientalmente apropiada que contribuye al desarrollo sostenible de las empresas, y el país en general. Por lo anterior, los procesos electroquímicos industriales son una alternativa en el desarrollo de tecnologías limpias, los cuales son considerados particularmente “verdes”.

Los resultados obtenidos en este estudio han permitido conocer el intervalo de potencial en el cual se efectúa la reducción de las cetonas cíclicas, el efecto que tienen los sustituyentes remotos en la reducción electroquímica y la relación que existe entre algunas propiedades fisicoquímicas de las cetonas cíclicas consideradas y su estructura (rigidez) con el potencial de inicio de reducción y potencial de pseudo pico, además de identificar condiciones experimentales favorables a la reducción electroquímica de las mismas.

Las reacciones electródicas de los compuestos orgánicos dependen marcadamente de las condiciones de reacción en las cuales se llevan a cabo. Las condiciones experimentales que pueden determinar el curso del proceso son la estructura de la molécula orgánica considerada, el solvente, el electrolito soporte, el pH del medio de reacción o su capacidad donadora de protones, el material y estado superficial del electrodo, el potencial del electrodo y la temperatura.

El desarrollo de las reacciones electródicas de compuestos orgánicos depende ampliamente de las condiciones en las cuales se llevan a cabo, y sólo es posible interpretar el curso de las mismas conociendo exactamente y examinando rigurosamente estas condiciones. La transferencia electrónica en un electrodo debe considerarse como un caso particular de activación de una molécula a fin de aumentar su reactividad química. Por lo tanto, la cinética de electrodo debe ser entendida (como en el caso de otras formas de activación) a fin de controlar y eventualmente dirigir el proceso global en el camino deseado. Con la ayuda de estos últimos conocimientos, es posible dirigir una reacción hacia un nuevo rumbo, maximizar el rendimiento de un producto dado en una reacción que origina varios productos, etc.

CAPÍTULO 6. Conclusiones

Todas las reducciones observadas son irreversibles.

Se requieren de potenciales muy negativos para reducir la ciclohexanona, trans-2-decalona, adamantan-2-ona y sus derivados sustituidos.

La reducción de las cetonas cíclicas estudiadas es un proceso de transferencia de carga lenta, por lo que se obtienen mejores resultados cuando la voltametría cíclica se efectúa a bajas velocidades de barrido.

En las condiciones experimentales utilizadas el proceso de reducción no llega a ser controlado por difusión y la determinación de potenciales de media onda se dificulta debido a la reacción colateral del electrólito soporte. Por esta razón se han utilizado dos técnicas para establecer valores de potencial:

- Considerar el valor del potencial de inicio de electroreducción
- Restar la corriente de fondo del electrólito soporte a los voltamogramas experimentales lo que permite obtener pseudo picos de reducción.

Para lograr reproducir los resultados cuando se forma algún depósito en la superficie del electrodo es necesario limpiar frecuentemente dicha superficie antes de cada experimento.

Los resultados obtenidos indican que la rigidez de las cetonas cíclicas afectan de manera leve el potencial del pseudo pico y el potencial de inicio (E_i).

Los diversos sustituyentes de las cetonas cíclicas presentan un efecto de corrimiento del E_i de la reducción hacia valores menos negativos, pero este efecto no se aprecia en el potencial de pseudo pico. Una regresión múltiple tomando los valores del momento dipolar (μ), la afinidad electrónica (A.E.) y la constante de Taft (σ) para adamantanonas muestra una mejor correlación cuando se utilizan los valores de E_i en lugar de los de pseudo pico. Por lo anterior se concluye que el potencial de inicio es un parámetro adecuado para estudiar el efecto del sustituyente remoto.

Al utilizar el alambre de plata como electrodo de referencia se observó que la respuesta era caótica y no permitía distinguir ningún pico de reducción. Por otra parte, al cambiar el sistema

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.

de referencia por un electrodo de Ag/AgCl, se obtuvieron mejores resultados, por lo que se determinó que este es el electrodo de referencia adecuado para el estudio electroquímico de las cetonas cíclicas.

El oxígeno disuelto provoca la aparición de picos de oxidación y/o reducción, por lo que es importante purgar el sistema haciendo pasar una corriente de nitrógeno antes de cada corrida experimental.

Cuando se trabaja en medios protonados, la ventana de potencial de trabajo es más reducida respecto a los solventes apróticos, encontrándose también que en este último caso, las corrientes generadas son de menor magnitud que las observadas para los medios protonados, por lo que se concluye que las reacciones electroquímicas de descomposición del electrólito soporte y de reducción de las cetonas se ven favorecidas en medios protonados.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Chemical Reviews*, **96** (1), (1996).
2. H. Nohe, *Chem. Ing. Tech.*, **46**, 594 (1974).
3. T. Hatayama, Y. Hamano, and T. Yamamoto (to Asahi Kasei), U.S. Patent 3,700,572 (Oct. 24, 1972); A. Minono and T. Osa (to Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), U.S. Patent 3,485,726 (Dec. 23, 1969); J. P. Coleman and J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 322 (1981).
4. J. F. Connolly (to Standard Oil Co.), U.S. Patent 4,022,673 (May. 10, 1977).
5. T. T. Sugano, et al. (to Diamond Shamrock Corp.), U.S. Patent 3,992,269 (Nov. 16, 1976).
6. J. A. M. Le Duc (to Pullman, Inc.), U.S. Patent 3,342,717 (Set. 19, 1967).
7. F. Beck et al, (to BASF AG, U.S. Patent 3,652,430 (Mar. 28, 1972); T. Isoya et al. (to Asahi Kasei), U.S. Patent 3,896,011 (July. 22, 1975); E. P. Kovsman, *Sov. Chem. Ind.* **1**, 13 (Jan. 1973).
8. D. Degner, *Techniques of Electroorganic Synthesis*, Part III, (N. L. Weinberg and B. V. Tilak, eds.), John Wiley & Sons, New York, 1982, p. 251.
9. (a) A. J. Cieplak; *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4547 (1981). (b) N. S. Zefirov: *Tetrahedron Lett.*, 1087 (1975). (c) *Ibid.* 5133 (1983).
10. M. Rubio, L. Reyes, T. Cetina y R. Pozas: *Afinidad*, **46**, 341 (1989).
11. Mateos, J. L. Y Menchaca, H., *J. Org. Chem.*, **29**, 2026 (1964).
12. (a) Cieplak, A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4540 (1981). (b) Wu, Y-D., Houk, K. N., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **31**, 1019 (1992).
13. Mateos, J. L., Flores, H. y Kwart, H., *J. Org. Chem.*, **37**, 2826 (1972).
14. Jiménez, F., *Tesis de maestría*, Instituto de Química, UNAM (en proceso).
15. Rubio, M., Ramírez, G., Belmont, M.A., Cetina, R., Cortés, A., Pozas, R., Reyes, L., *Afinidad*, **LI**, 449, 74-82 (1994).

BIBLIOGRAFÍA

16. a) Cheung, C.K.; Tseng, L.T.; Lin, M.-H.; Srivastava, S.; Noble, W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1598-1605 (1987); b) Adcock, W.; Trout, N.A., *J. Org. Chem.*, **56**, 3229-3238 (1991); c) Adcock, W.; Cotton, J.; Trout, N.A., *J. Org. Chem.*, **59**, 1867-1876 (1994).
17. (a) Schubert, W, y Schafer, L., *Chem. Comm.*, 949 (1973). (b) Askari, M., et al, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 5246 (1977).
18. Rubio, M., Escobar, J. L., y Tlapale, P., resultados no publicados.
19. E. Kariv Miller, T. J. Mahachi, *J. Org. Chem.*, **59**, 1041-1045 (1986).
20. J. T. Maloy, *J. Chem. Educ.*, **60**, 285 (1983).
21. Peter T. Kissinger, William R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **60**, 703 (1983).
22. Gary A. Mabbot, *J. Chem. Educ.*, **60**, 697 (1983).
23. Denis H. Evans, Kathleen M. O'Connell, Ralph A. Petersen, and Michael J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, **60**, 290 (1983).
24. Baizer, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1973.
25. Albert J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper & Row, 88 -97 (1972).
26. G. Gritzner, J. Kuta, *Electrochimica Acta*, **29**, 869-873 (1984).
27. Ignacio González, Hugo Sánchez, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **36**, 81-87 (1992).
28. Matsuda, H., and Ayabe, Y., *Z. Electrochem.*, **59**, 494 (1955).
29. Eberhard Steckhan et al., *Chemosphere*, **43**, 63-73 (2001).
30. T. Shono, M. Mitani, *Tetrahedron*, **28**, 4747-4750 (1972).
31. J. P. Coleman, R. J. Holman, J. H. P. Utley., *J. C. S. Perkin II*, **1976**, 879.
32. E. J. Denney and B. Mooney, *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 1410.
33. P. J. Elving, J. T. Leone, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1021 (1958).
34. R. A. Pasternak, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 753 (1948).
35. J. Simonet, (a) *Compt. rend.*, 263, 685 (1966); (b) *88 Congr. Soc. Savantes*, 113 (1963).
36. H. J. Gardner, *Chem. and Ind.*, 819 (1951).
37. P. Carsky, P. Zuman, V. Horak, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 4316 (1965).

BIBLIOGRAFÍA

38. P. Zuman, J. Tenygl, M. Brezina, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 46 (1954).
39. S. Cabani, G. Conti, *Ann. Chim. (Rome)*, **52**, 409 (1962).
40. T. S. Ivcher, E. N. Zilbermann, E. N. Perepletchikova, *Zhur. fiz. Khim.*, **39**, 749 (1965).
41. T. S. Ivcher, E. N. Zilbermann, E. N. Perepletchikova, *Zhur. fiz. Khim.*, **17**, 1005 (1962).
42. L. Holleck, D. Marquarding, *Naturwiss.*, **49**, 469 (1962).
43. E. I. Fulmer, J. J. Kolfenbach, L. A. Underkofler, *Ind. Eng. Chem. (Analyt. Edn.)*, **16**, 469 (1944).
44. B. Budesinsky, K. Mnoucek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 434 (1958).
45. E Knobloch, K. Hejno, *Ceskolov farm.*, **6**, 241 (1957).
46. M. I. Gerber, Z. B. Kuznetsova, M. B. Neiman, *Zhur. analit Khim.*, 103 (1949).
47. K. Schwabe, H. Berg., *Z. Elektrochem.*, **56**, 952 (1952).
48. Perrin, D. D., Armarego W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, **1988**, 174.
49. E. J. F. Dickinson, J. G. Limon-Petersen, N. V. Rees, R. G. Compton *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113 (25), 11157.
50. J. Amend , G. Stewart, T. Kuntzleman, *J. Chem. Educ.*, 2009, 86 (9), 1080.
51. M. Collins, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112 (25), 7560.
52. S. Ching , R. Dudek, E. Tabet, *J. Chem. Educ.*, 1994, 71 (7), 602.
53. D. Wipf, E. Kristensen, M. Deakin, R. Wightman, *Anal. Chem.*, **1988**, 60 (4), 306.
54. A. Bond, K. B. Oldham, G. A. Snook, *Anal. Chem.*, **2000**, 72 (15), 3492.
55. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **1965**, 37 (11), 1351.
56. D. Menshykau, I. Streeter, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112 (37), 14428.
57. K. M. Kadish, J. Q. Ding, T. Malinski, *Anal. Chem.*, **1984**, 56 (9), 1741.
58. J. Heffner, J. Raber, O. Moe Jr., C. T. Wigal, *J. Chem. Educ.*, 1998, 75 (3), 365.
59. Cynthia G. Zoski, *J. Chem. Educ.*, 1986, 63 (10), 910.
60. R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85 (12), 1731.
61. J. W. Diggle, A. J. Parker, *Electrochim. Acta*, **18**, 975 (1973).
62. G. Gritzner, *Inorg. Chim. Acta*, **24**, 5 (1977).

BIBLIOGRAFÍA

63. G. Gritzner, P. Rechberger, *J. Electroanal. Chem.*, **109**, 333 (1980).
64. G. Gritzner, P. Rechberger, *J. Electroanal. Chem.*, **114**, 129 (1980).
65. G. Gritzner, *J. Electroanal. Chem.*, **144**, 259 (1983).
66. G. Gritzner, K. Danksagmüller, V. Gutmann, *J. Electroanal. Chem.*, **72**, 177 (1976).
67. T. Fujinaga, I. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 235 (1976).
68. R. Keese, R. K. Müller, T. P. Toubé, *Métodos de laboratorio para Química Orgánica*, De. Noriega Limusa, 1990.
69. Moon, S.; Wright; D. G. y Schwartz, L., *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 1899.
70. Monson, S. R., *J. Chem. Ed.*, **1971**, 48, 197.
71. a) Geluk, H. W., *Synthesis*, **1972**, 374; b) Geluk, H. W.; Schlatmann, J. L. M. A., *Tetrahedron*, 24, 5369-5377 (1988); c) le Noble W. J.; Srivastava, S.; Cheung, C. K., *J. Org. Chem.*, 48, 1099-1011 (1983); d) Henkel, J. G.; Spector, J. H., *J. Org. Chem.*, 48, 3657-3661 (1983); e) Meskens F. A, J., *Synthesis*, 501-522 (1981); f) Geluk, H. W., *Tetrahedron Lett.*, 47, 4473-4476 (1971); g) Bhandari K. S.; Pincock, R. E., *Synthesis*, 655-656 (1974).
72. Dreiding, A. S., Tomasevsky, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 411.
73. S. Monson R., et al., *J. Org. Chem.*, **1979**, 35, 1700.
74. James Cason , *Organic Syntheses Collective*, III, 3.
75. E. Ireland R., et. al., *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 3717.
76. Allen S. Hussey, Hsiang Peng Liao and Robert H. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 4727.
77. Kochi, J. K., *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 3265.
78. Dubois, J. E., Bauer, P., Briand S., *Tetrahedron Letters*, **1986**, 29, 32, 3935-3936.

APÉNDICE

VOLTAMETRÍA CÍCLICA DEL FERROCENO

Para todos los casos que a continuación se indican se utilizó *como electrodo de referencia: Ag/AgCl, contraelectrodo: platino, electrodo de trabajo: carbón vítreo, electrólito soporte: (C₄H₉)₄NClO₄ 0.1 M y temperatura de 25°C.*

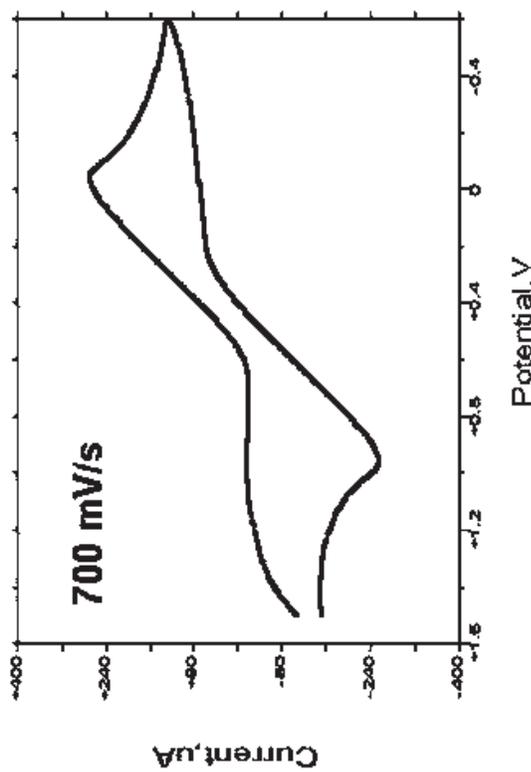
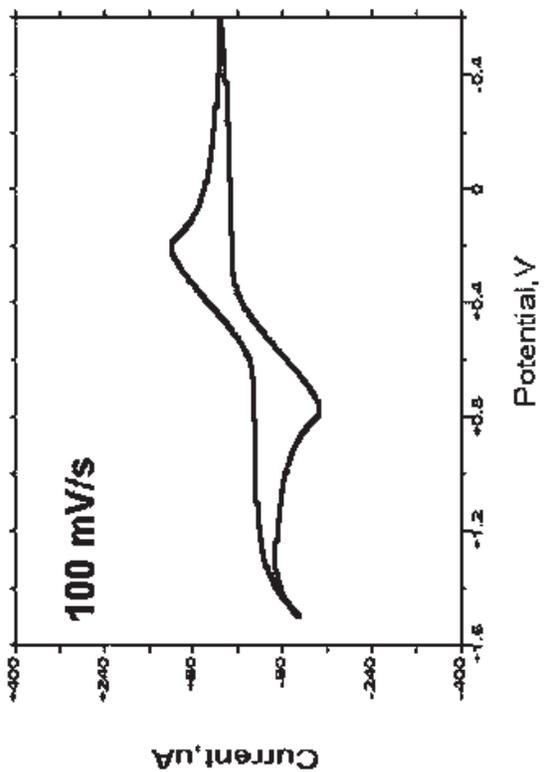
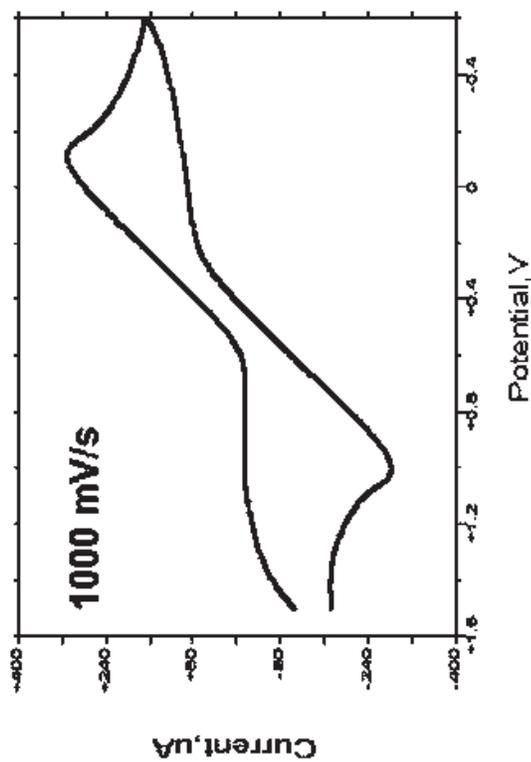
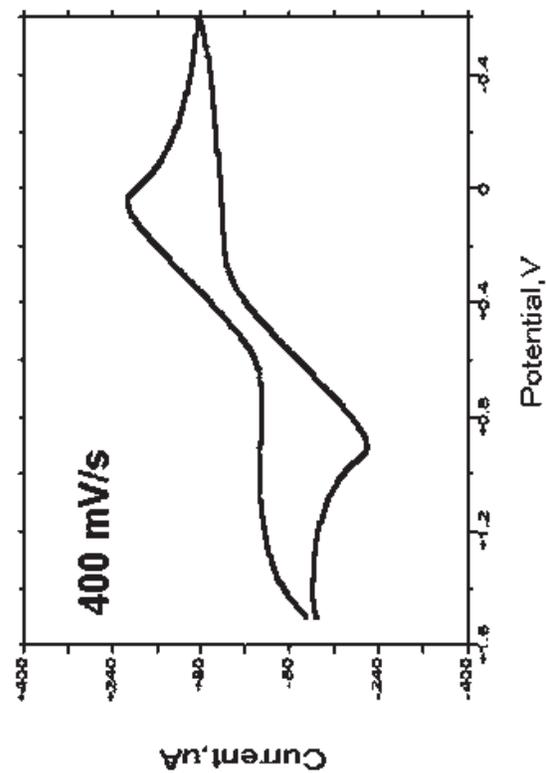
DISOLVENTES PROTONADOS

Tabla A-1. Disolvente protonado: Etanol

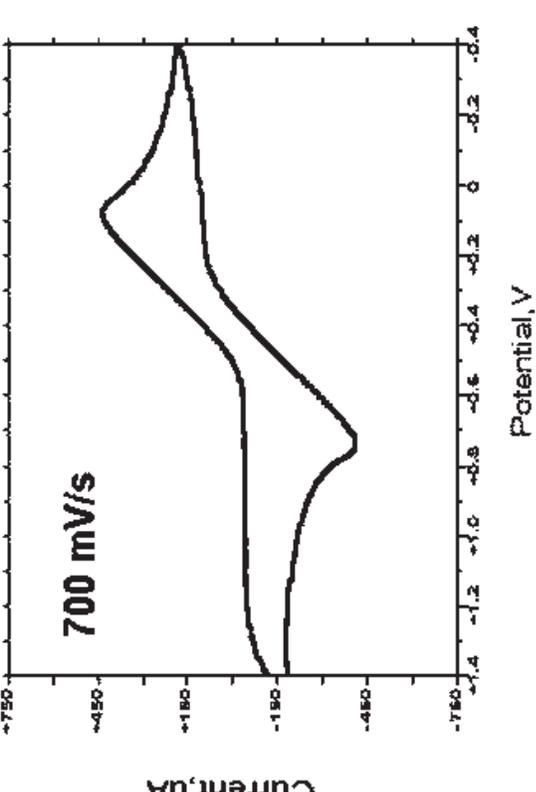
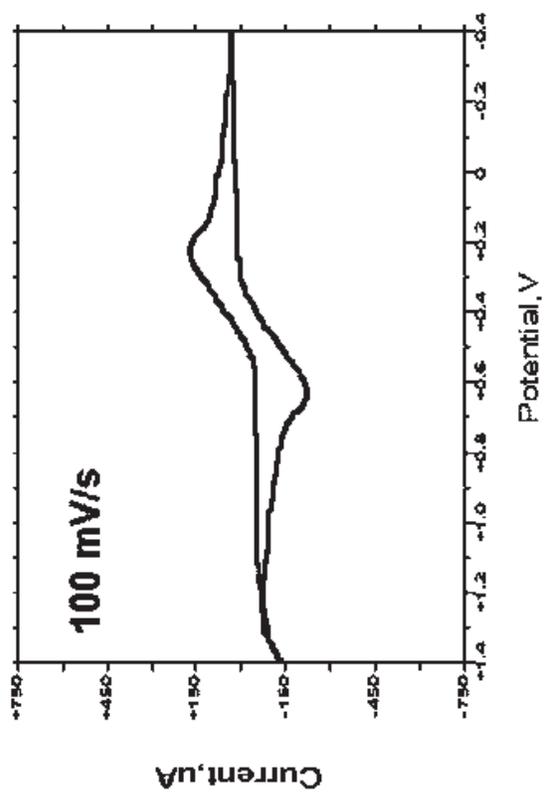
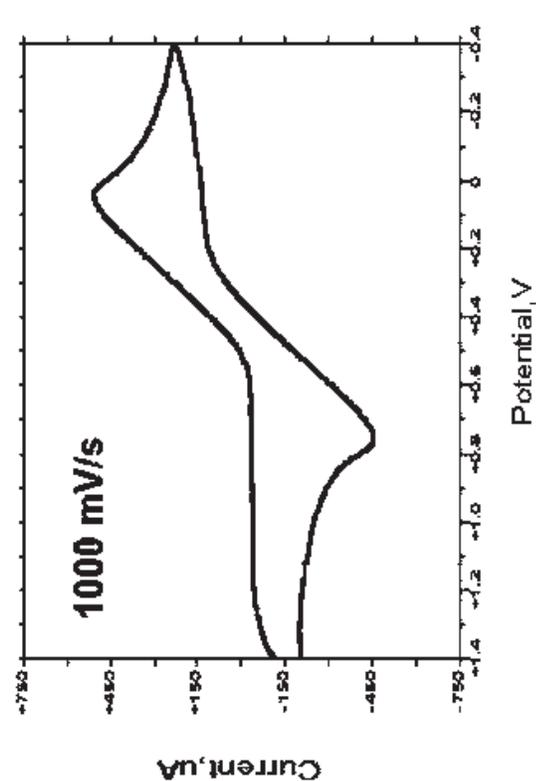
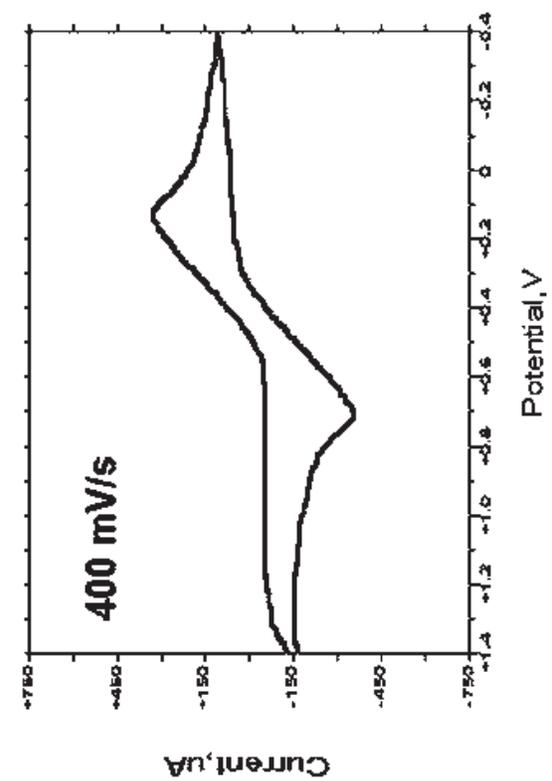
v (mV/s)	Epc (mV)	Epa (mV)	ΔEp (mV)
100	251.0	770.0	519.0
200	181.0	778.0	597.0
300	134.0	863.0	729.0
400	94.0	857.0	763.0
500	55.0	879.0	824.0
600	33.0	935.0	902.0
700	-40.8	953.0	993.8
800	-61.0	966.0	1027.0
900	-92.5	995.0	1087.5
1000	-114.7	1000.0	1114.7

Tabla A-2. Disolvente protonado: Metanol

v (mV/s)	Epc (mV)	Epa (mV)	ΔEp (mV)
100	221	615	394
200	215	642	427
300	197	656	459
400	163	657	494
500	143	665	522
600	141	672	531
700	128	682	554
800	112	689	591
900	102	701	599
1000	88	700	612



Ferroceno 8 mM en PTBA 0.1 M en Etanol. Electrodo de trabajo: Carbón vitreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.



Ferroceno 8 mM en PTBA 0.1 M en Metanol. Electrodo de trabajo: Carbón vitreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.

Solventes aproticos con adición de donadores de protones.

Tabla A-3. Ferroceno 8 mM en HOAc 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH₃CN

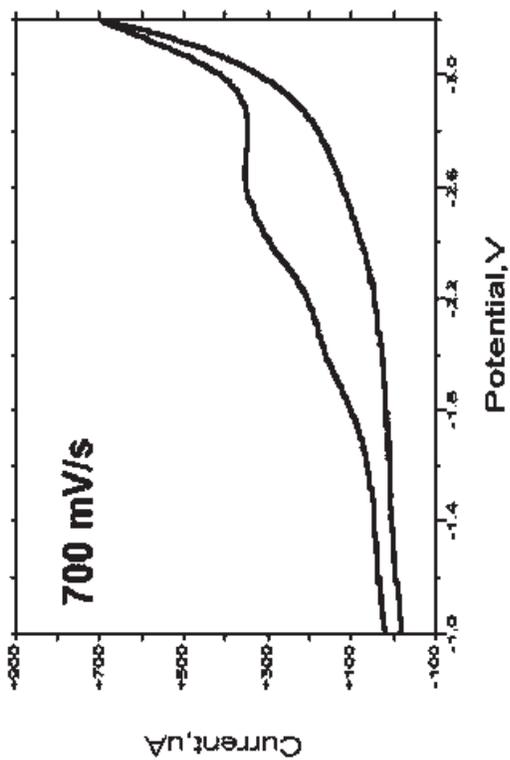
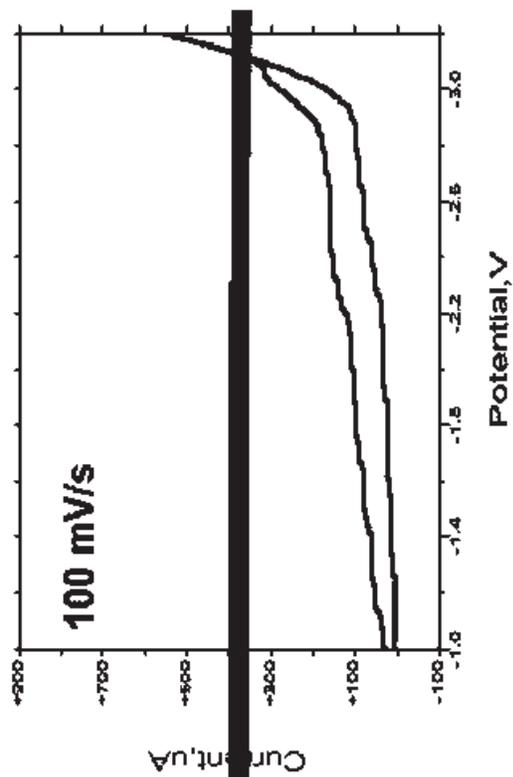
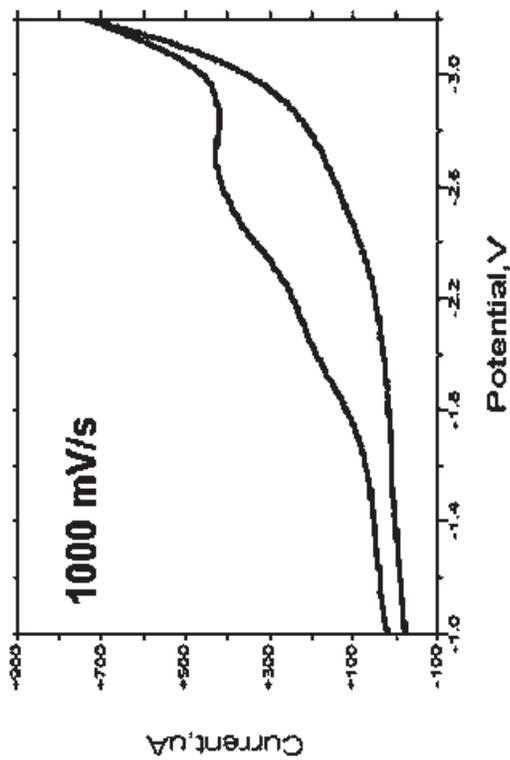
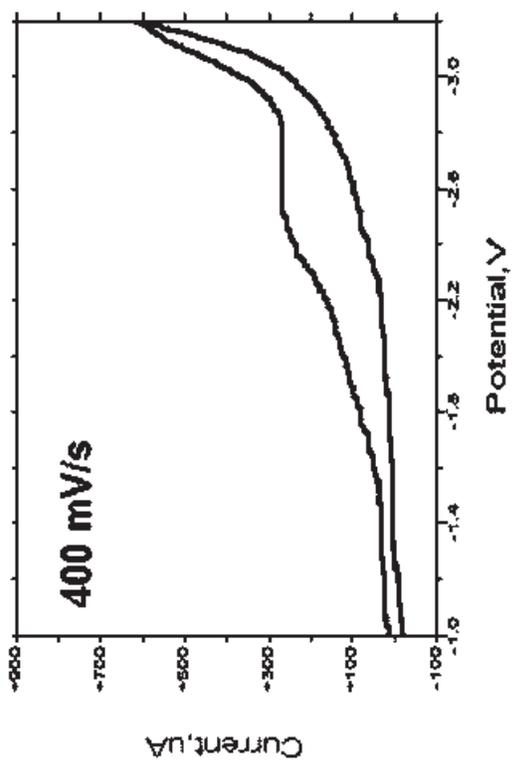
v (mV/s)	Epc (mV)	Epa (mV)	ΔEp (mV)
100	296	626	330
200	254	664	410
300	237	677	440
400	238	686	448
500	200	690	490
600	194	689	495
700	202	709	507
800	202	680	478
900	216	679	463
1000	201	674	473

Tabla A-4. Ferroceno 8 mM en Fenol 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH₃CN

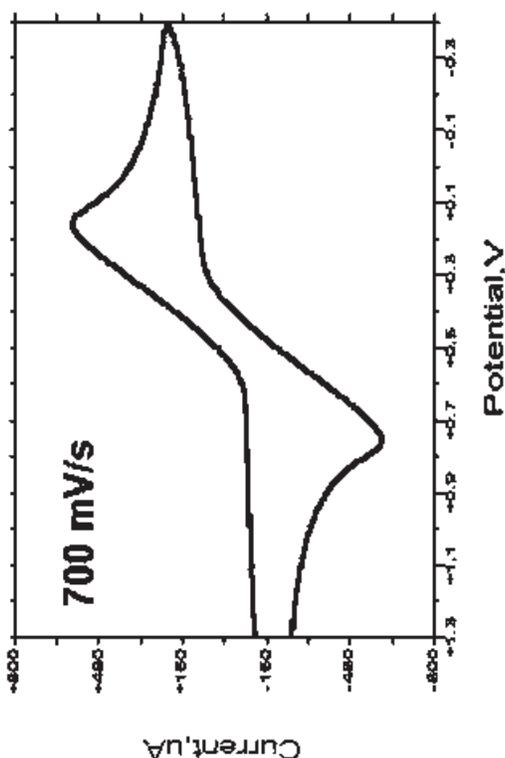
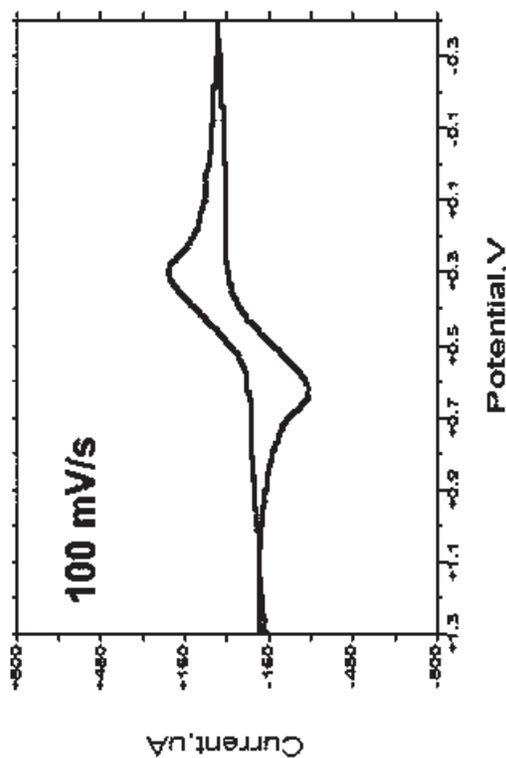
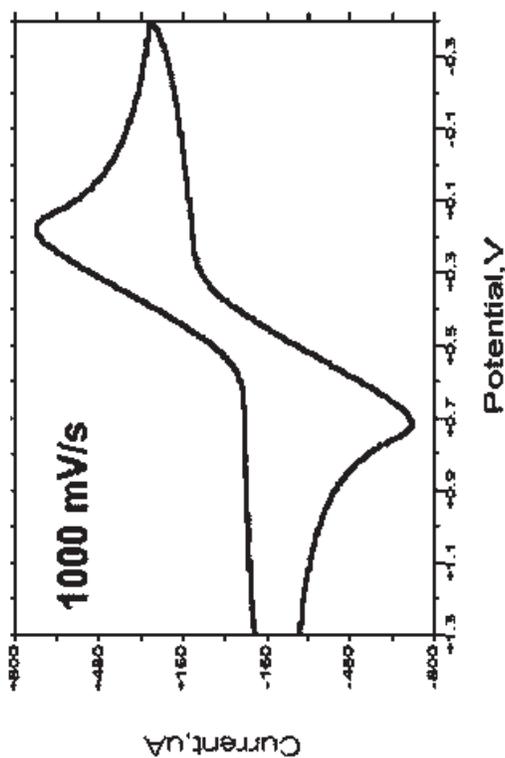
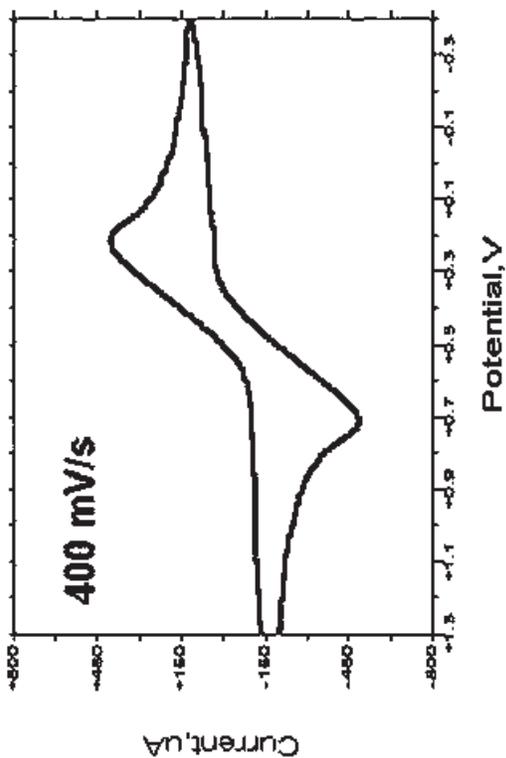
v (mV/s)	Epc (mV)	Epa (mV)	ΔEp (mV)
100	323	592	269
200	288	623	335
300	251	636	385
400	238	639	401
500	222	656	434
600	226	655	429
700	222	666	444
800	214	666	452
900	210	672	462
1000	132	667	535

APÉNDICE**Tabla A-5. Ferroceno 8 mM en Hidroquinona 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH₃CN**

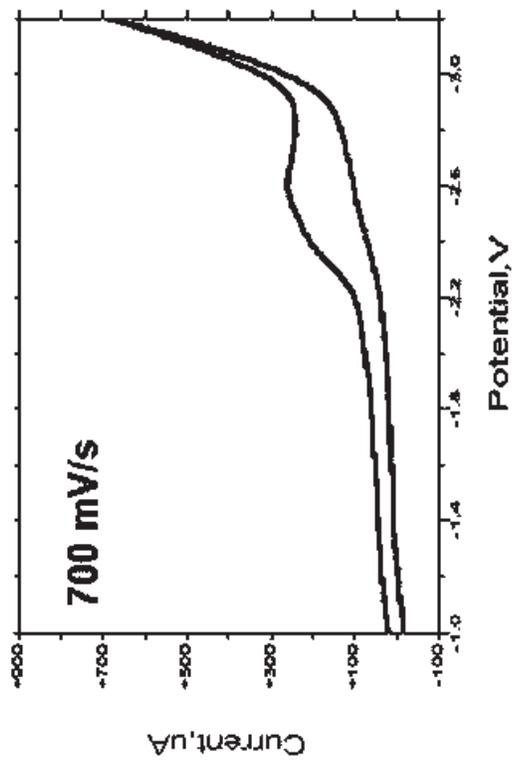
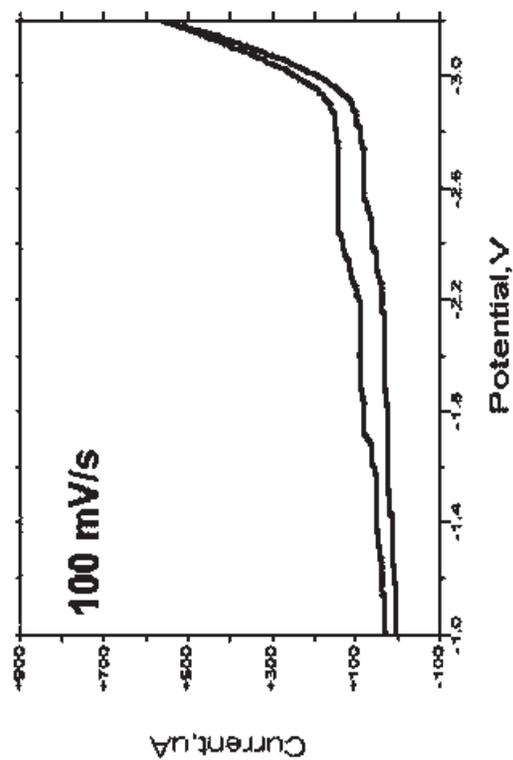
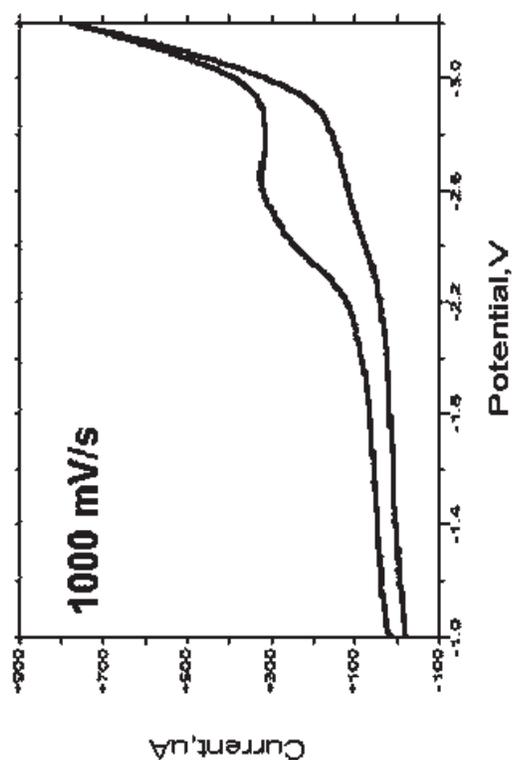
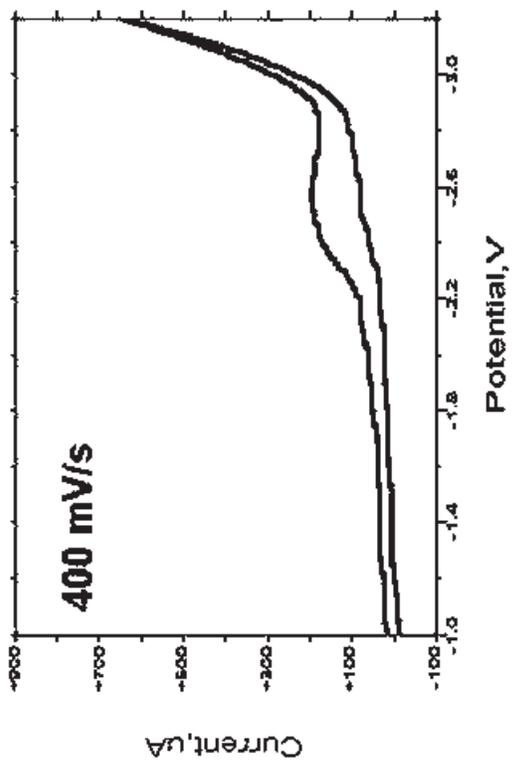
v (mV/s)	E _{pc} (mV)	E _{pa₁} (mV)	ΔE _p (mV)
100	299	608	309
200	253	645	392
300	229	674	445
400	216	660	444
500	192	686	494
600	187	690	503
700	176	697	521
800	157	707	550
900	104	712	608
1000	134	712	578



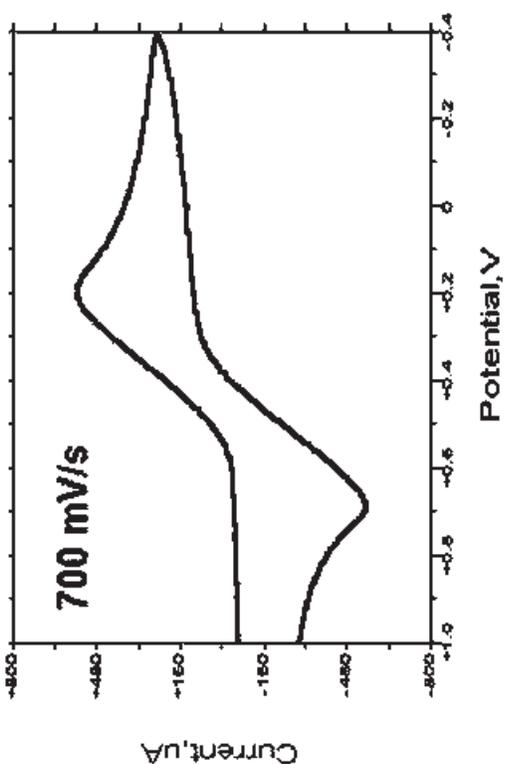
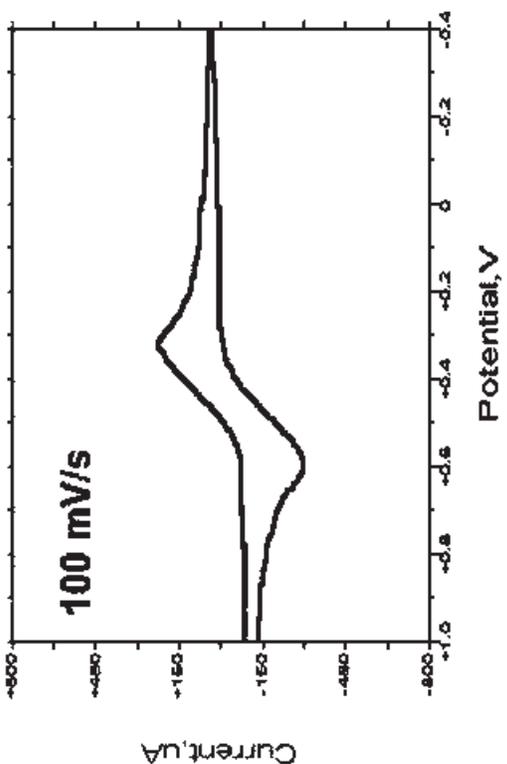
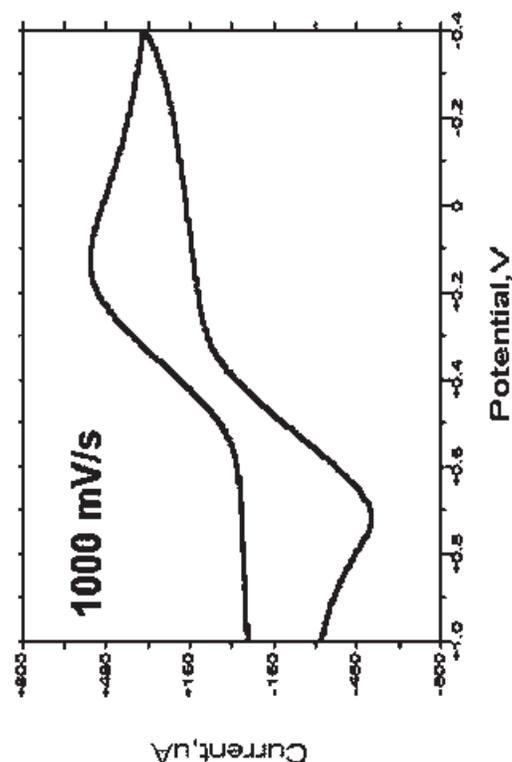
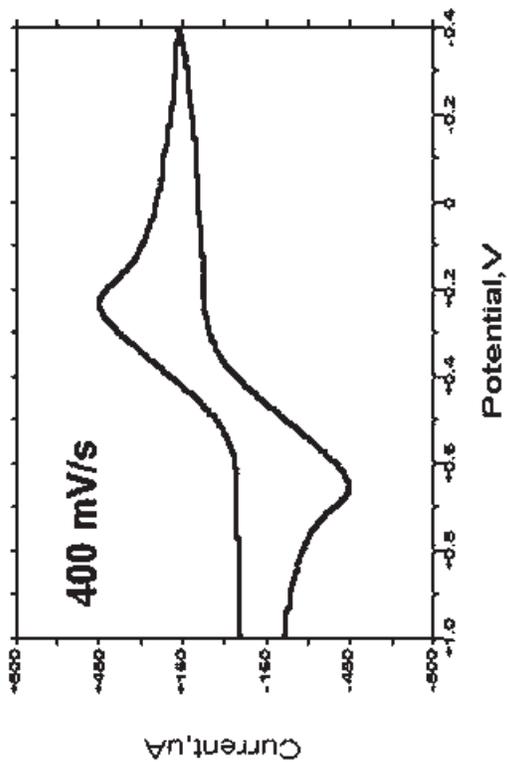
HOAC 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: Carbono vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.



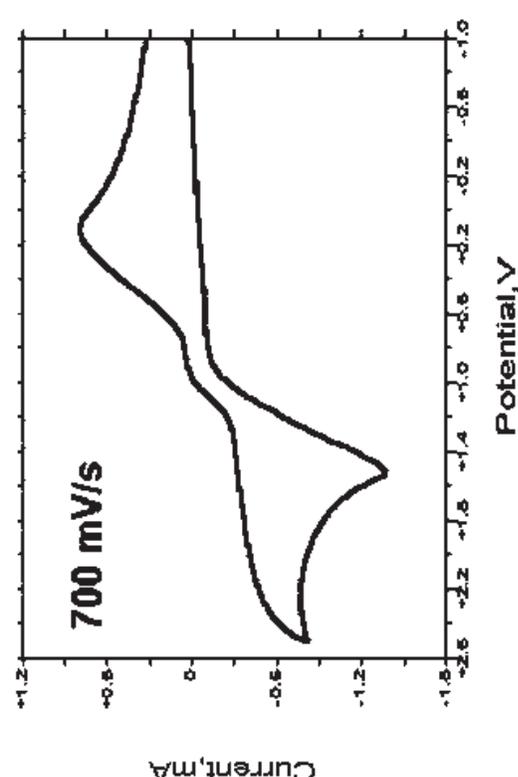
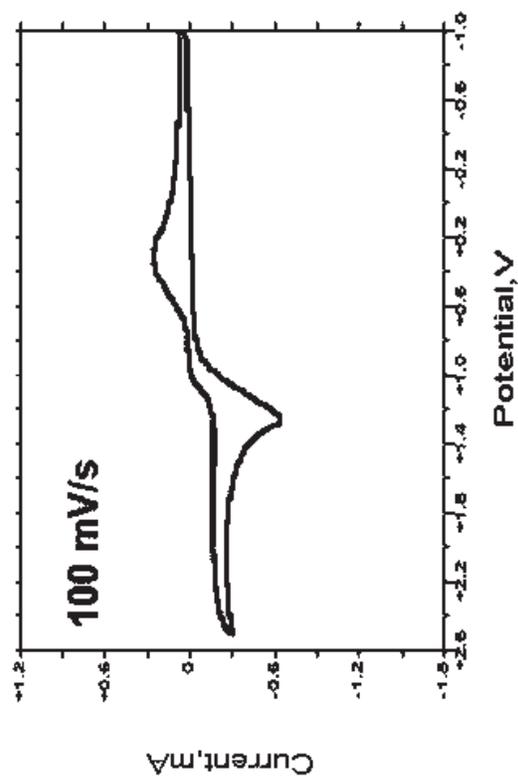
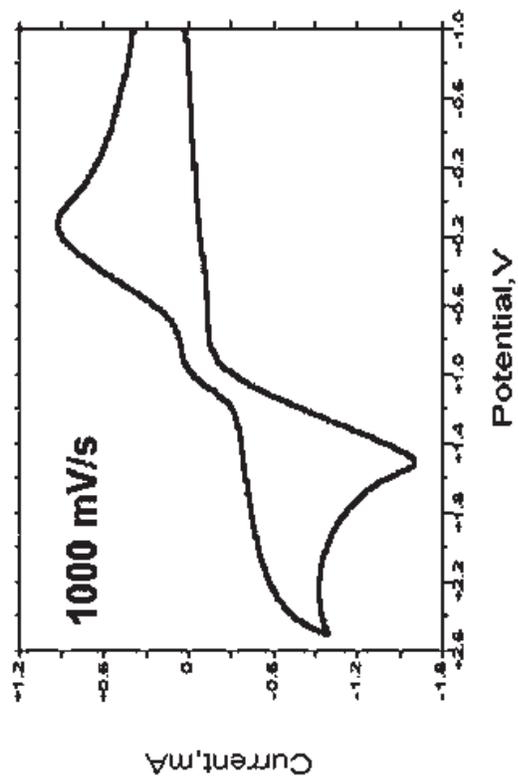
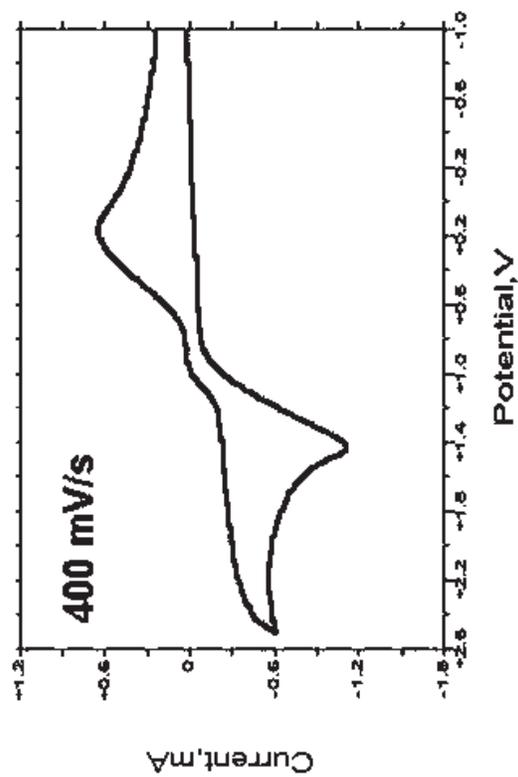
Ferroceno 8 mM en HOAc 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.



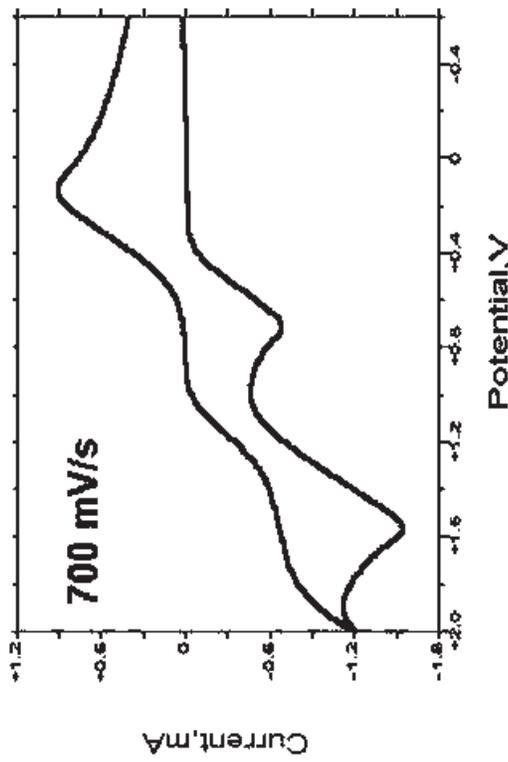
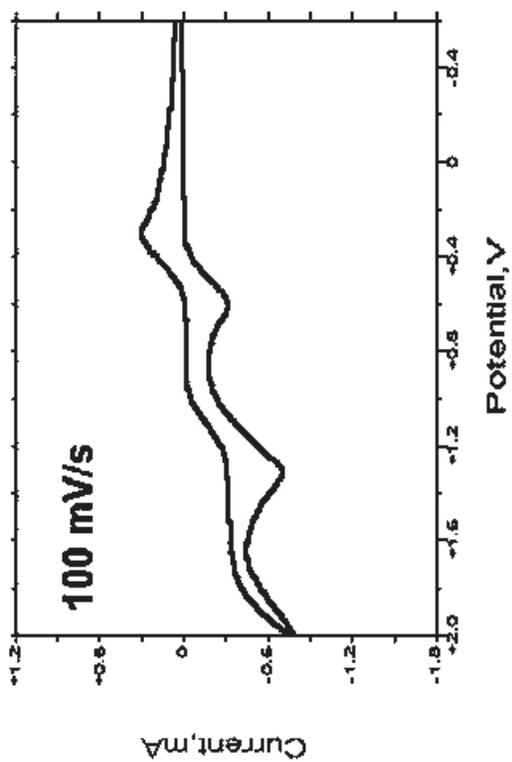
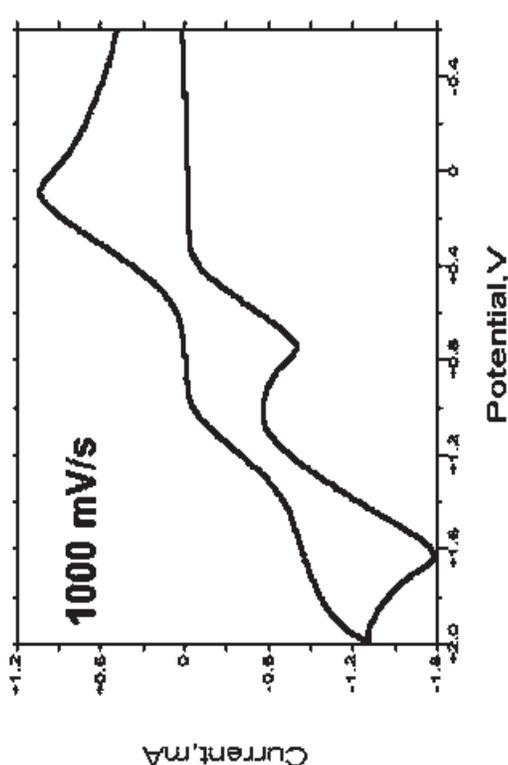
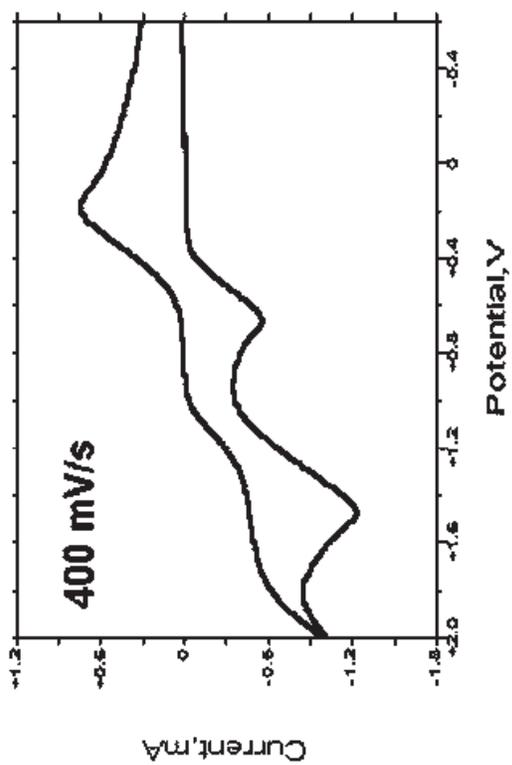
Fenol 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.



Ferroceno 8 mM en Fenol 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.



Hidroquinona 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: Carbón vitreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl . Temperatura: 25 °C



Ferroceno 8 mM en Hidroquinona 0.01 M en PTBA 0.1 M en CH_3CN . Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.

Medios aproticos

Tabla A-6. Ferroceno 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN			
v (mV/s)	E_{pc} (mV)	E_{pa} (mV)	ΔE_p (mV)
10	511	392	119
20	514	379	135
30	524	371	153
40	532	369	163
50	540	364	176
60	545	363	182
70	549	355	194
80	552	352	200
90	556	347	209
100	554	332	222
200	594	315	279
300	615	301	314
400	636	292	344
500	646	278	368
600	653	278	375
700	659	271	388
800	665	268	397
900	669	262	407
1000	672	262	410

v (mV/s)	E_{pc} (mV)	E_{pa} (mV)	ΔE_p (mV)
100	400	659	259
200	368	685	317
300	349	701	352
400	332	713	381
500	319	723	404
600	313	729	416
700	304	733	429
800	296	734	438
900	291	740	449
1000	286	743	457

En la siguiente tabla se resumen los valores para el ferroceno 8 mM a una velocidad de barrido de 100 mV/seg a 25°C en los diferentes medios empleados. Dicha velocidad se tomó como referencia para el análisis de los resultados obtenidos en el estudio electroquímico de las cetonas cíclicas.

Tabla A-8. Voltametría cíclica del Ferroceno a 100 mV/s

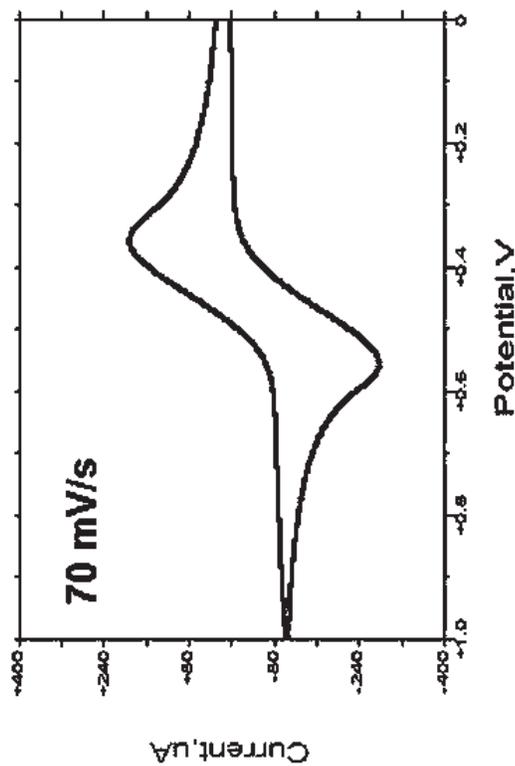
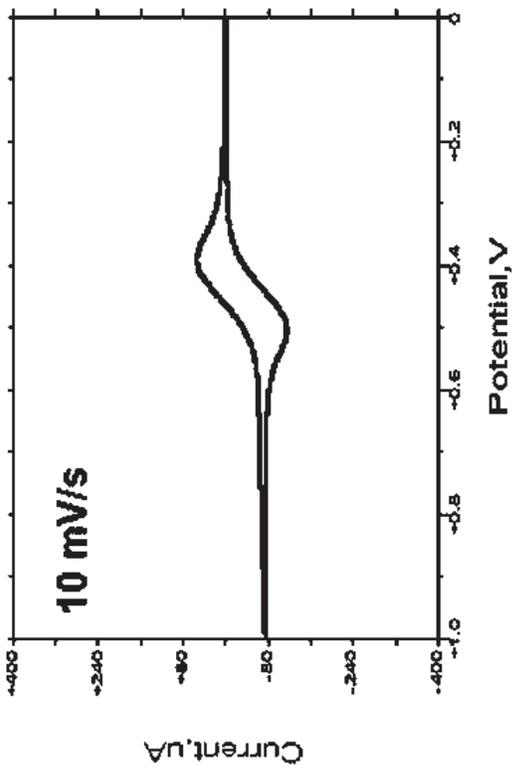
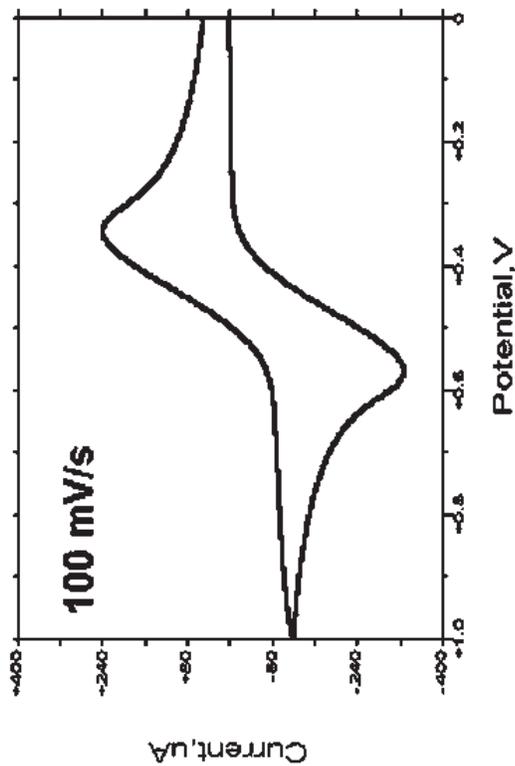
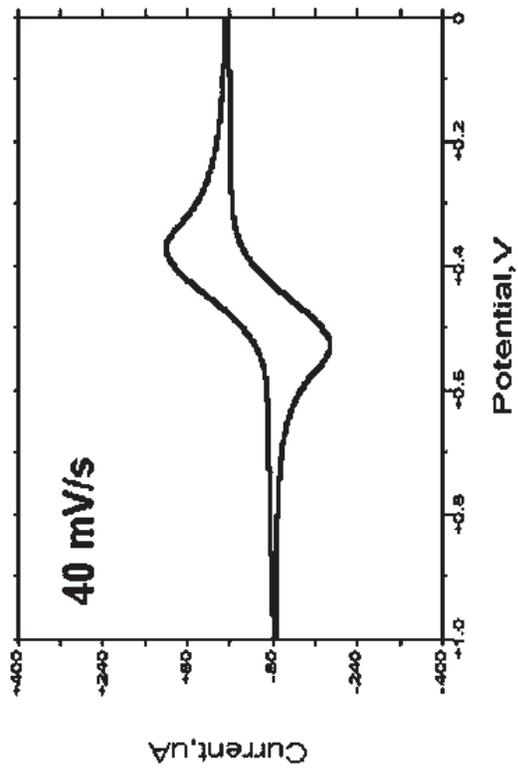
Electrodo de trabajo: Carbón vítreo.

Contraelectrodo: Pt.

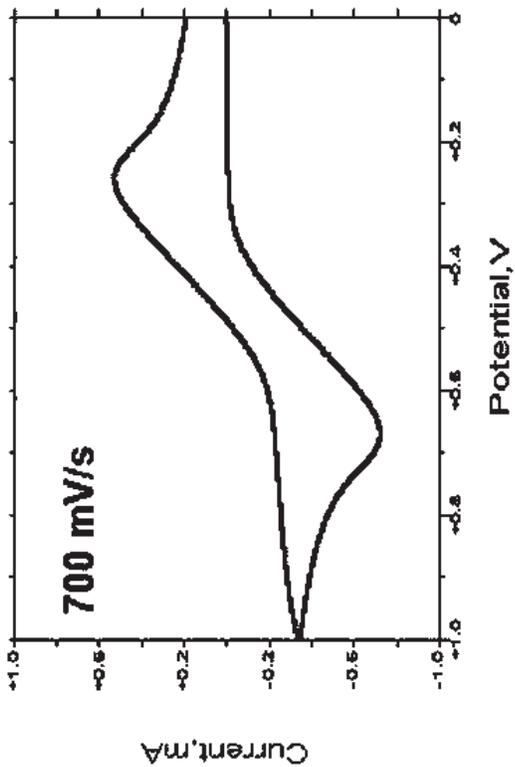
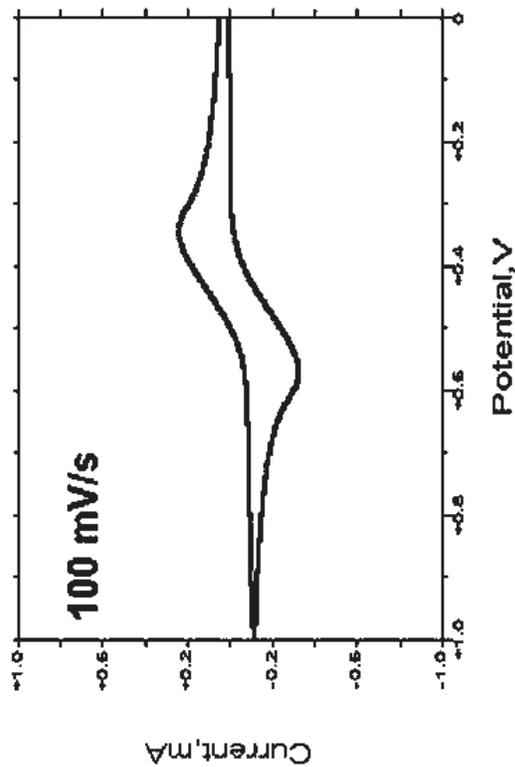
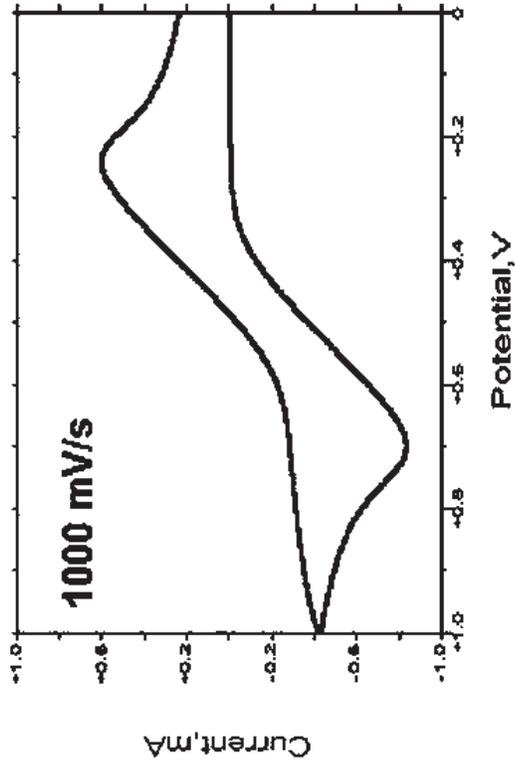
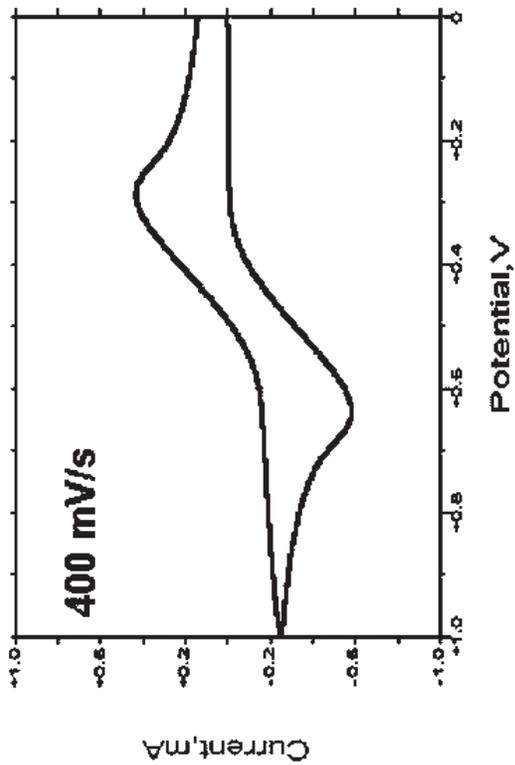
Electrodo de referencia: Ag/AgCl.

Electrólito soporte: PTBA 0.1 M.

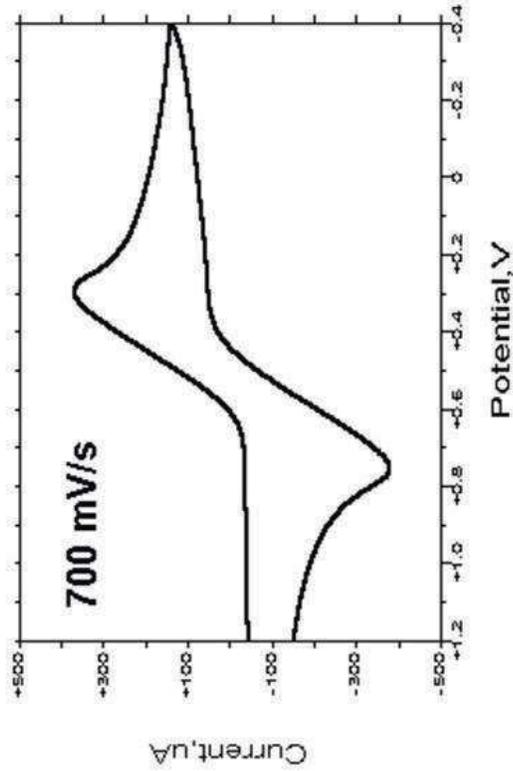
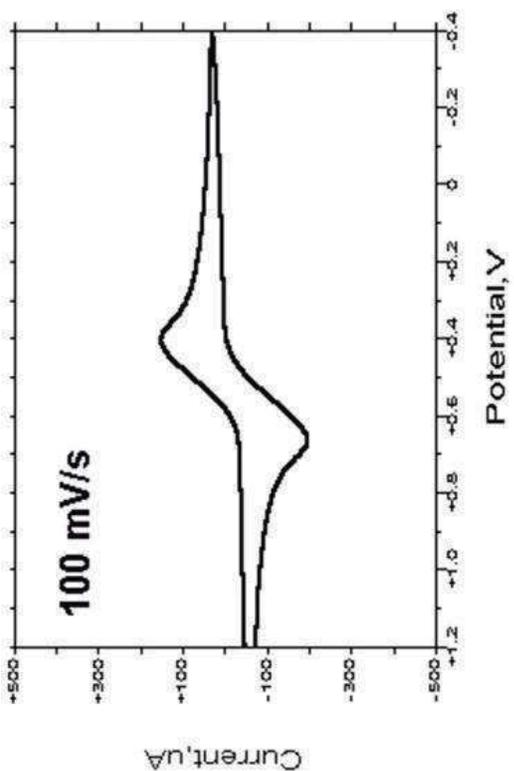
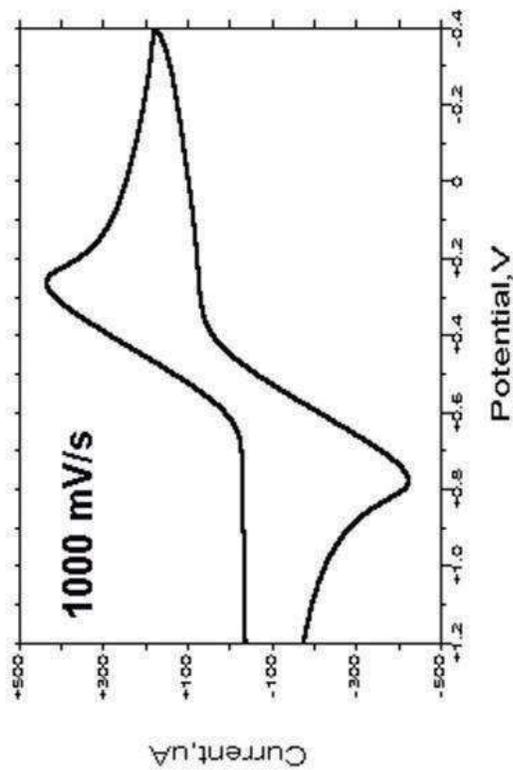
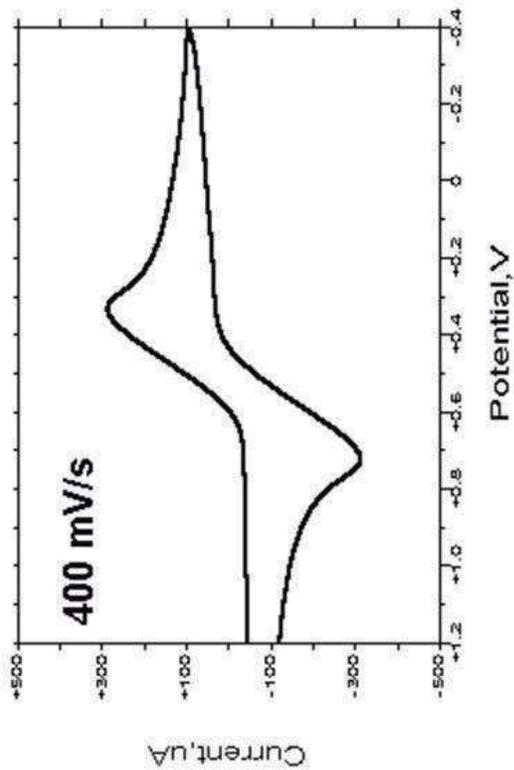
Disolvente	E_{pc} (mV)	E_{pa} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)
EtOH	251	770	519	510.5
MeOH	221	615	394	418.0
CH ₃ CN + HOAc 0.01 M	296	626	330	461.0
CH ₃ CN + Fenol 0.01 M	323	592	269	457.5
CH ₃ CN + Hidroquinona	299	608	309	453.5
CH ₃ CN	511	392	119	451.5
DMF	400	659	259	529.5



Ferroceno 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: Carbono vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.



Ferroceno 8 mM en PTBA 0.1 M en CH₃CN. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.



Ferroceno 8 mM en PTBA 0.1 M en DMF. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo. Contraelectrodo: Platino. Electrodo de referencia: Ag/AgCl. Temperatura: 25 °C.

