

Treball de recerca

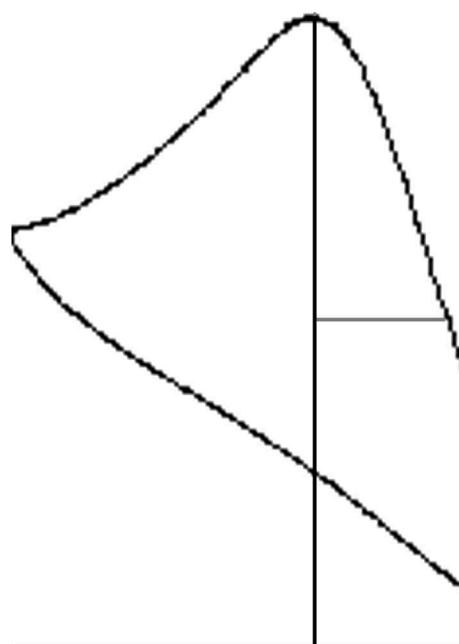
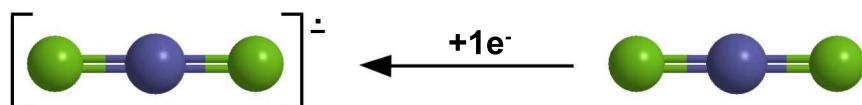
# Estudio electroquímico de la reducción del CO<sub>2</sub>. Funcionalización de compuestos aromáticos

Ana Belén Gómez Aguilera

Directors:

Iluminada Gallardo

Gonzalo Guirado



Màster en experimentació Química

Departament de Química

Facultat de Ciències

2011

Memòria presentada per aspirar al títol de  
“Màster en Experimentació en Química”

*Ana Belén Gómez Aguilera*

Vist i plau:

Iluminada Gallardo

Gonzalo Guirado

Bellaterra, 1 de Juny de 2010

## Agradecimientos

---

En primer lugar, quisiera expresar mi agradecimiento a la catedrática Iluminada Gallardo por darme la oportunidad de incorporarme a su grupo de investigación, formándome así como químico y persona, y por haber confiado en mí para esta beca. Al Dr. Gonzalo Guirado por su ayuda, por sus consejos y por haberme transmitido los conocimientos necesarios para alcanzar los objetivos propuestos al inicio de este máster.

A mi familia. En especial, a mis padres por su cariño, sus abrazos, sus consejos, su apoyo incondicional y porque sin ellos no hubiera llegado hasta aquí. ¡Os quiero! A mi tete porque es el mejor hermano del mundo, porque ahora que te has emancipado nos vemos poquito y eso hace que te eche mucho más de menos, por ser tan desastre, por ser tan genial y porque ¡te quiero hermanito!

A mis amigos. A mi Lengu preferida (si lo sé eres la única que tengo pero si no fuera así seguirías siéndolo) porque pasamos demasiados tiempo juntas (y ahora más... ¡¡Versalles!!), porque lo sabes, lo sé, en fin... ¡¡Lo sabemos!! A la mejor covice del mundo, porque no se me ocurre nadie mejor con la que compartir este honor, porque ya sabes "todos los días sale el sol chipirón ;)" y porque eres sencillamente: co-jo-nu-da. A Edu por ser capaz de aguantar a estas tres locas juntas y no desistir en el intento y por ser el rey de la cresta de la ola. A Chu porqué nuestras conversaciones metafóricas son lo mejor, porqué fluir, compensar y visualizar ya no tienen el mismo significado para mí, porque fuiste tú quien me enseño el maravilloso mundo de Bob Esponja y porque se qué te encanta que te lo diga: ¡Te quiero ;)! A Berta por nuestras terapias matutinas acompañadas de chocolate y de ganas de arreglar el mundo (el nuestro al menos), por nuestras tardes de compras, por tus consejos y por ayudarme a quitarle hierro al asunto. A Loles porque sé que el simple hecho de nombrarla le va a provocar una subida de azúcar, pero en el fondo sé que te encantará y, por supuesto, porque no hay nadie mejor con quien discutir de series, libros y pelis. A Mireia porqué te has ido demasiado lejos pero has conseguido que te echemos mucho de menos, por nuestras conversaciones telefónica eternas, por todas nuestras horas de estudio y sufrimiento y porqué siempre tendrás un lugar en mi casa. A Julen por querer estar siempre en el medio, a Juanan porque sé que en el fondo me aprecias aunque lo disimules de vez en cuando y a Martí por nuestras charlas/cotilleos.

A mis compis de planta, de despacho y de laboratorio. A Gemma porqué mi LEM no sería lo mismo sin ti, porqué me lo he pasado pipa con nuestros bailoteos, nuestras payasadas y porque la negrita tiene tumbao. ¡Ya sabes que no sólo eres una compi de labo Prats! A Huguito por tener esa paciencia infinita, por ser más bueno que el pan y

## **Agradecimientos**

---

por ayudarme siempre, gracias =). A Barb porque es la mejor valenciana del mundo, porque cuando la cuenta bancaria nos lo permita vamos a verte a Pamplona por Fallas (lo siento Prats esto era necesario) y porque ¡queremos que vuelvas ya! A Juanma porque espero que así me perdes por lo de tu portada, lo siento. A mis futuras compañeras de laboratorio porque ya son parte de esta “familia lemera”.

¡A Maria Antonieta por dejarnos su piso y a mis compañeras de aventuras: Anna y Laura!

Y por último, pero no menos importante, a ti, Víctor, por recordarme que las cosas se hacen mejor paso a paso, por estar siempre a mi lado, por tu paciencia, por ser como eres, por quererme, por ayudarme, por darme un poco de tu tranquilidad y porque ¡¡TE QUIERO!! Gracias por todo.

*¡¡Gracias!!*

## **Abstract**

Se estudia el comportamiento electroquímico del CO<sub>2</sub> en disolución y se establecen las condiciones experimentales óptimas para su determinación electroquímica, tanto de forma cualitativa como cuantitativa, y así determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados a su mecanismo de reducción. Finalmente, se aborda el uso de CO<sub>2</sub> como reactivo para la obtención de productos orgánicos de mayor valor añadido en procesos iniciados electroquímicamente.

<b>1. Introducción y objetivos</b>	1
1.1. Introducción	1
1.1.1. CO <sub>2</sub> como gas de efecto invernadero	1
1.1.2. Usos del CO <sub>2</sub>	3
i. Electroquímica del CO <sub>2</sub>	4
ii. CO <sub>2</sub> como elemento C1 en síntesis orgánica	7
1.2. Objetivos	10
1.3. Bibliografía	10
 <b>2. Resultados y discusión</b>	 13
2.1. Determinación electroquímica del CO <sub>2</sub>	13
2.1.1. Estudio cualitativo	13
2.1.2. Cuantificación electroquímica de CO <sub>2</sub> con Hg y en DMF	17
2.1.3. Cinética electroquímica del CO <sub>2</sub>	19
2.1.4. Electrólisis del CO <sub>2</sub>	22
2.1.5. Mecanismo electroquímico de reducción del CO <sub>2</sub>	23
2.2. Reactividad CO <sub>2</sub> : Activación electroquímica	24
2.2.1. Nitroderivados	24
i. <u>4-nitrotolueno (1)</u>	24
ii. <u>Bromuro de 4-nitrobencilo (4)</u>	27
2.2.2. Cianoderivados	31
i. <u>Halobenzonitrilos: 4-fluorobenzonitrilo (8), 4-clorobenzonitrilo (9), 4-bromobenzonitrilo (10), 4-iodobenzonitrilo (11)</u>	32
ii. <u>9-cianoantraceno (15)</u>	36
2.3. Bibliografía	40
 <b>3. Conclusiones</b>	 41

<b>4. Parte experimental</b>	43
4.1. Reactivos	43
4.2. Síntesis electroquímica	44
4.3. Instrumentación y metodología	49
4.3.1. Técnicas electroquímicas utilizadas	49
<i>i. Instrumentación</i>	49
<i>ii. Fundamentos teóricos</i>	50
<i>iii. Metodología</i>	53
4.3.2. Técnicas químicas utilizadas	56
<i>i. Cromatografía de gases (CG)</i>	56
<i>ii. Cromatografía líquida (HPLC)</i>	56
<i>iii. CG acoplado a espectrometría de masas (CG-EM)</i>	57
<i>iv. Resonancia magnética nuclear (RMN <math>^1H</math>)</i>	57
4.3.3. Caudalímetro másico	58
4.4. Bibliografía	58

## **1. Introducción y objetivos**

### 1. Introducción y objetivos

#### 1.1. Introducción

Uno de los problemas medioambientales más importantes es la generación de CO<sub>2</sub>, su acumulación en la atmósfera y las consecuencias que esto genera. Los principales retos de la comunidad científica son bien su eliminación o bien su reutilización para la obtención de compuestos con mayor valor añadido.

##### 1.1.1. CO<sub>2</sub> como gas de efecto invernadero

El incremento de la actividad industrial, el uso de diferentes medios de transporte y la obtención de energía eléctrica en centrales térmicas, genera un aumento de los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, provocando problemas medio ambientales graves. El CO<sub>2</sub> es uno de los principales gases causantes del efecto invernadero.

El efecto invernadero es un proceso por el que los gases de efecto invernadero absorben la radiación infrarroja emitida por la superficie de la tierra. Es decir, el calentamiento de la tierra por la energía solar da lugar a una emisión de radiación térmica de gran longitud de onda y, por tanto, no visible, una parte importante de esta radiación terrestre es absorbida por los gases de efecto invernadero, los cuales elevan su temperatura y emiten a su vez radiación infrarroja en todas direcciones, pero en especial hacia la tierra donde es absorbida de nuevo. En consecuencia, la superficie de la tierra eleva su temperatura e irradia de nuevo hacia el exterior. Este ciclo se repite hasta alcanzar el equilibrio térmico provocando un aumento de la temperatura del planeta y lo que se conoce como efecto invernadero. Uno de los gases principales causantes de este efecto es el CO<sub>2</sub> y, por lo tanto, existe una relación directa entre el incremento de este en la atmósfera y el aumento de la temperatura del planeta <sup>[1]</sup>.

Los problemas generados durante años en la capa de ozono y el incremento del calentamiento global provocaron una serie de medidas internacionales con el fin de limitar, controlar y regular la producción, el consumo y el comercio de sustancias perjudiciales para la capa de ozono, esta serie de medidas es lo que se conoce como el protocolo de Montreal <sup>[2]</sup> que fue elaborado en 1987 y que entró en vigor el 1 de enero de 1989. El protocolo de Montreal determina que los países firmantes deben reducir progresivamente y, finalmente, eliminar aquellos productos perjudiciales para la capa de ozono tales como: clorofluorocarbonos (CFC), hidrobromofluorocarbonos (HBFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), metilcloroformo y bromuro de metilo.

Posteriormente, el 11 de diciembre de 1997 se aprobó el protocolo de Kioto<sup>[3]</sup>, el cual contemplaba medidas de reducción de las emisiones de los países industrializados en el período posterior al año 2000. El protocolo se aplica a las emisiones de seis gases de efecto invernadero:

- Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)
- Metano (CH<sub>4</sub>)
- Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O)
- Hidrofluorocarbonos (HFC)
- Perfluorocarbonos (PFC)
- Hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>)

Los estados que formaban parte del acuerdo se comprometieron a disminuir, al menos un 5% respecto al nivel del año 1990, las emisiones de gases de efecto invernadero totales de países desarrollados durante el período comprendido entre los años 2008 a 2012. El 31 de mayo de 2002, la Unión Europea aceptó el protocolo, el cual entró en vigor en febrero de 2005, tras la ratificación de Rusia. Pese a ello varios países industrializados como, por ejemplo, Estados Unidos, se negaron a corroborar el mismo.

Desde la entrada en vigor del protocolo de Kioto, la ONU ha organizado diversas cumbres sobre el cambio climático entre las cuales cabe destacar la que se realizó en diciembre de 2010 en Cancún. Donde se consiguió un acuerdo que incluye 193 países y en el que solamente un país, Bolivia, se opuso. El pacto aplaza para 2011 la decisión de si un nuevo acuerdo sustituirá el protocolo de Kioto. Este nuevo pacto recoge los compromisos voluntarios de la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero que los países enviaron a la ONU después de la Cumbre de Copenhague (2009), además se ha llegado a un acuerdo para reducir la deforestación.

Para conseguir los objetivos planteados, se proponen una serie de medidas tales como reforzar o establecer políticas de reducción de emisiones, el fomento de la eficacia energética, la cooperación entre las partes implicadas (intercambio de experiencia o información, coordinación de políticas...), la disminución progresiva o eliminación gradual de los sectores emisores de gases de efecto invernadero, el fomento de políticas que limiten o reduzcan las emisiones de los gases y, por último,

la investigación, aumento, promoción y desarrollo del uso de formas nuevas y renovables de energía, de tecnología para tratamiento del CO<sub>2</sub> y de tecnologías ecológicamente más sostenibles.

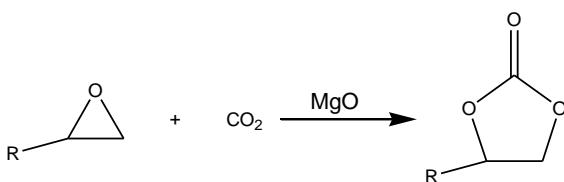
Por lo tanto, es necesario un replanteamiento para resolver este problema. Es evidente que uno de las soluciones más efectivas sería la generación de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovable. Sin embargo, estas fuentes alternativas aún no son capaces de cubrir toda la demanda energética y, en consecuencia, la eliminación de los procesos de combustión no es económicamente viable. En este punto, la única alternativa para disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> es el aprovechamiento y la eliminación del mismo.

### 1.1.2. Usos del CO<sub>2</sub>

Durante años se han trabajado en procesos para prevenir la acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Se han desarrollado investigaciones, tanto para la eliminación como la reutilización de CO<sub>2</sub>. Por un lado cabe destacar el uso de CO<sub>2</sub> como disolvente debido a que no es tóxico, no es inflamable, es ambientalmente aceptable y es licuable en unas condiciones de presión razonables (73 atm a 31°C). La bibliografía establece <sup>[4]</sup> que el CO<sub>2</sub> supercrítico tiene una densidad y una viscosidad intermedias entre las de un gas y un líquido, lo mismo que su capacidad para actuar como disolvente, características que le confieren unas propiedades adecuadas para su uso como disolvente en extracciones.

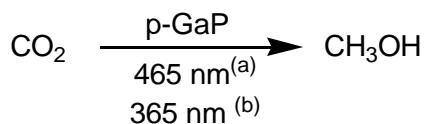
Además el CO<sub>2</sub> es una fuente de carbono para la síntesis orgánica, aunque esta vía aun está en proceso de desarrollo. Cabe destacar que el CO<sub>2</sub> es una fuente abundante y de bajo coste para la producción de combustibles (metano) <sup>[5]</sup> y compuestos orgánicos, como por ejemplo, precursores de productos farmacéuticos tales como los carbamatos <sup>[6]</sup>. Se han realizado numerosos trabajos en la inserción de CO<sub>2</sub> para la obtención de sustancias de alto valor añadido dentro del campo de la química <sup>[7,8]</sup>, fotoelectroquímica <sup>[9]</sup> y fotocatálisis <sup>[10,11]</sup>.

En la síntesis química de compuestos orgánicos a partir de CO<sub>2</sub> existen varios trabajos. A continuación se muestra un ejemplo donde se observa la obtención de carbonatos cíclicos a partir de la inserción de CO<sub>2</sub> en epóxidos y catalizados por óxido de magnesio (MgO) <sup>[7]</sup>, esquema 1.



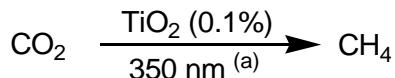
**Esquema 1.** Síntesis química de carbonatos cíclicos a partir de  $\text{CO}_2$  y epóxidos.

En el campo de la fotoelectroquímica se encuentra un ejemplo de la captura y la reutilización de  $\text{CO}_2$  y la conversión del mismo a un producto de valor añadido reduciendo el  $\text{CO}_2$  a metanol con un catalizador semiconductor tipo p-GaP <sup>[9]</sup>, esquema 2.



**Esquema 2.** Síntesis fotoelectroquímica de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ . <sup>(a)</sup> Rango de potenciales comprendido entre -0.30 a -0.70 V con una eficiencia faradaica entre el 90% y el 56%, respectivamente.  
<sup>(b)</sup> Rango de potenciales comprendido entre -0.20 a -0.50 V con una eficiencia faradaica entre el 96% y el 62%, respectivamente.

En la conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a metano destaca la obtención de este a partir del uso de una suspensión de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en agua <sup>[10]</sup>, esquema 3.



**Esquema 3.** Síntesis fotocatalítica de metano a partir de  $\text{CO}_2$ . <sup>(a)</sup> Rendimiento comprendido entre un 0.8% y un 4.4%, en presencia de 2-propanol 0.5 M.

Otra forma de aprovechar y eliminar el  $\text{CO}_2$  es mediante su reducción electroquímica <sup>[12-42]</sup>, para la obtención de compuestos con mayor valor añadido. En los siguientes apartados se profundizará en la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$  y en el uso de este en síntesis.

### i. Electroquímica del $\text{CO}_2$

Tanto en disolventes próticos como apróticos la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  empieza con una transferencia electrónica a un electrón para dar el radical anión  $\text{CO}_2^\cdot-$ . Este radical anión es muy reactivo y reacciona de diferente forma dependiendo de múltiples factores tales como el medio de reacción, la naturaleza del electrodo de trabajo, la temperatura, la concentración <sup>[43,44,45]</sup> ...

El esquema 4 muestra la influencia de la naturaleza del electrodo en la reducción de  $\text{CO}_2$  en disoluciones acuosas. Se observa que con el uso de In, Pb y Hg, en este

## Introducción y objetivos

medio de reacción, se obtiene como producto de reacción formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), **vía I**. La obtención de CO se produce cuando los electrodos utilizados son Au, Ag y Zn tal y como muestra la **vía II**. Por último, se observa que cuando el electrodo de trabajo es Cu se producen fenómenos de absorción, **vía III**, formándose, en un primer paso, CO que evoluciona hasta la obtención de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ <sup>[45]</sup>.

Reacción	No.	Naturaleza electrodo	Disolvente
$\text{CO}_2 \xrightarrow{+e^-} \text{CO}_2^\bullet -$	I	In, Pb, Hg	$\text{H}_2\text{O}$
$\xrightarrow{+H^+, +e^-} \text{HCOO}^-$ $\xrightarrow{+H^+, +e^-} \text{CO} + \text{OH}^-$	II	Au, Ag, Zn	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{+H^+, +e^-} \text{CH}_4$ $\text{CH}_2^\bullet \xrightarrow{+CH_2^\bullet} \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{CH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{+CH_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	III	Cu	$\text{H}_2\text{O}$

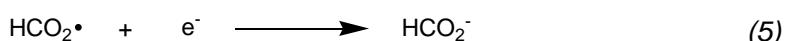
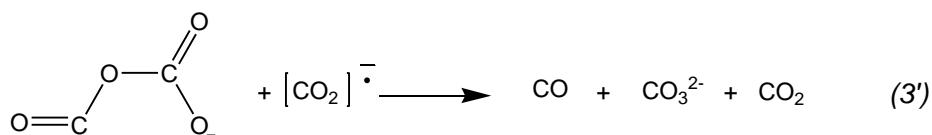
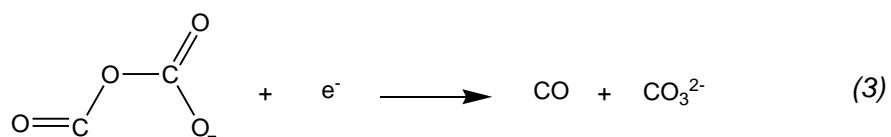
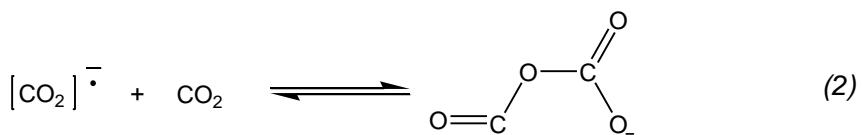
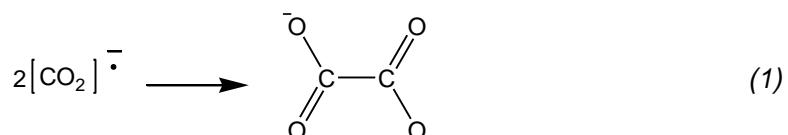
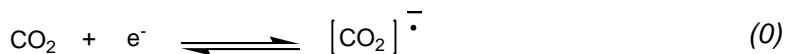
**Esquema 4.** Reactividad de  $\text{CO}_2$  en agua según la naturaleza del electrodo.

Las **vías IV** y **V** se centran en el estudio de la reducción del  $\text{CO}_2$  en disolventes no acuosos. En la **vía IV** se observa que con el uso de electrodos de trabajos de In, Zn, Sn y Au los productos que se obtienen en el medio de reacción son CO y  $\text{CO}_3^{2-}$ , gracias a la formación del enlace C-C entre  $\text{CO}_2^\bullet$  y  $\text{CO}_2$ , el cual se rompe al aceptar un electrón. En la **vía V** se utilizan como electrodos de trabajo Pb, Tl y Hg produciéndose la reacción entre dos radicales ( $\text{CO}_2^\bullet$ ) que se combinan para formar oxalato, parte de este oxalato se reduce para formar  $\text{C}_2\text{HO}_3^-$  o  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$ <sup>[45]</sup>, esquema 5.

Reacción	No.	Naturaleza electrodo	Disolvente
$\text{CO}_2 \xrightarrow{+e^-} \text{CO}_2^\bullet -$	IV	In, Zn, Sn, Au	No acuoso
$\xrightarrow{+CO_2, +e^-} \text{CO} + \text{CO}_3^{2-}$ $\xrightarrow{+CO_2^\bullet} (\text{COO})_2^{2-}$	V	Pb, Tl, Hg	No acuoso
$\downarrow +H^+, +e^-$ $\text{HCO}$ $\downarrow +H^+, +e^-$ $\text{COO}^- + \text{OH}^-$ $\downarrow +H^+, +e^-$ $\text{H}_2\text{COH}$ $\downarrow$ $\text{COO}^-$			

**Esquema 5.** Reactividad de  $\text{CO}_2$  en disolventes no acuosos según la naturaleza del electrodo.

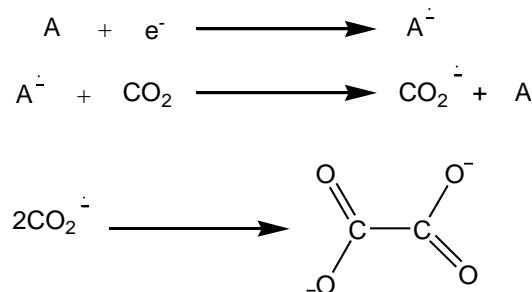
Savéant, Vianello, et al. [46] estudiaron el mecanismo de reducción del CO<sub>2</sub> en DMF, 0.1 M TBACIO<sub>4</sub> como electrolito de fondo y utilizando como electrodo de trabajo Hg, observaron que la onda de reducción del CO<sub>2</sub> era irreversible y que la formación del radical anión (CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub><sup>·-</sup>) (0) requería potenciales de trabajo muy negativos. Estudiaron la onda a velocidades más altas hasta determinar que a una velocidad de barrido de 4400 V/s la onda de reducción de CO<sub>2</sub> era reversible. Para concentraciones de CO<sub>2</sub> mayores de 5.0 mM el número de electrones por moléculas implicados era uno, este hecho estaba de acuerdo con la formación de oxalato (1) así como con la formación de CO y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (2) y (3). Cuando el disolvente, DMF, contenía agua y la concentración de CO<sub>2</sub> en el medio disminuía, el número de electrones por molécula aumentaba a dos, indicando la formación de formiato, HCOO<sup>-</sup> (4,5 y 6), esquema 6.



**Esquema 6.** Mecanismo de reducción del CO<sub>2</sub>.

Estudios sobre el efecto de la concentración y la temperatura indicaban que un aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> o una disminución de la temperatura en el medio de reacción provocaban una disminución del rendimiento de oxalato y un aumento de CO<sup>[46]</sup>.

En DMF la reducción del CO<sub>2</sub> tiene lugar a potenciales muy negativos, por este motivo, se estudiaron diferentes vías catalíticas para la reducción del CO<sub>2</sub>. Savéant, Vianello, et al.<sup>[47]</sup> concluyeron que la presencia de radicales aniónicos de esteres aromáticos o nitrilos resultaban ser catalizadores muy selectivos y producían entre un 40% y un 99% de oxalato en la reducción electroquímica del CO<sub>2</sub>, esquema 7.



**Esquema 7.** Reducción electroquímica del CO<sub>2</sub> en presencia de un catalizador (A).

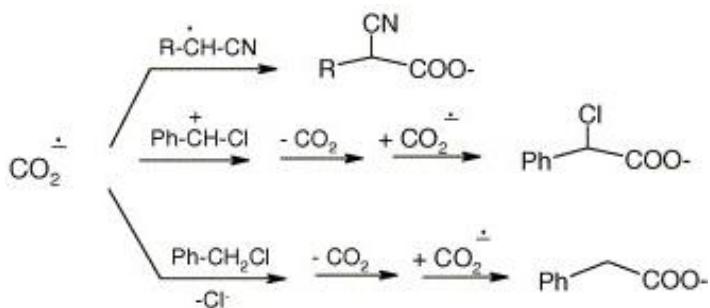
### *ii. CO<sub>2</sub> como elemento C1 en síntesis orgánica*

El CO<sub>2</sub> es un reactivo de bajo coste que permite la obtención de moléculas orgánicas con un alto valor añadido a partir de su adición, la cual puede producirse mediante dos vías de reacción. Por un lado, la activación electroquímica del CO<sub>2</sub> para formar el radical anión que atacará a la molécula orgánica en la que este se adicionará y, por otro lado, la activación electroquímica de la molécula orgánica a funcionalizar que atacará nucleofílicamente al CO<sub>2</sub> presente en el medio.

#### *A. Activación electroquímica del CO<sub>2</sub>*

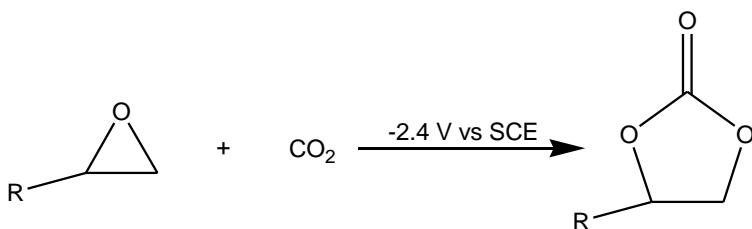
Esta vía de reacción se centra en la activación electroquímica del CO<sub>2</sub> para la formación del correspondiente radical anión que actuará como nucleófilo reaccionando con la molécula orgánica para incorporarlo. Dos ejemplos claros de este tipo de reactividad son los que se muestran a continuación.

En primer lugar, el uso de CO<sub>2</sub> radical anión para la preparación de diferentes derivados de ácidos carboxílicos<sup>[12]</sup>, esquema 8.



**Esquema 8.** Carboxilación de compuestos orgánicos mediante la activación de  $\text{CO}_2$ .

En segundo lugar, la formación de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos mediante la activación electroquímica de  $\text{CO}_2$  y utilizando como medio de reacción líquidos iónicos lo cual permite unas condiciones de trabajo más suaves<sup>[20]</sup>, esquema 9.

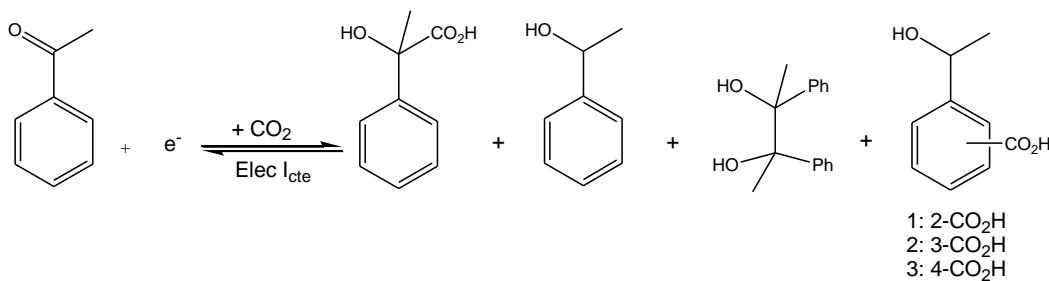


**Esquema 9.** Obtención de carbonatos cíclicos a partir de la activación electroquímica de  $\text{CO}_2$  y posterior reacción con epóxidos.

### B. Activación electroquímica de R

En esta vía sintética se activa electroquímicamente la molécula orgánica que se desea funcionalizar para que esta pueda atacar al  $\text{CO}_2$  presente en disolución. Por lo tanto, el  $\text{CO}_2$  actúa como electrófilo. De los trabajos relacionados con este tipo de síntesis, a continuación se muestran algunos ejemplos que utilizan como molécula orgánica a functionalizar: cetonas, cianos, haluros, aminas y alquenos.

En primer lugar, se muestra la electrocarboxilación de cetonas mediante su activación electroquímica y la posterior reacción con  $\text{CO}_2$ <sup>[31]</sup>, esquema 10.



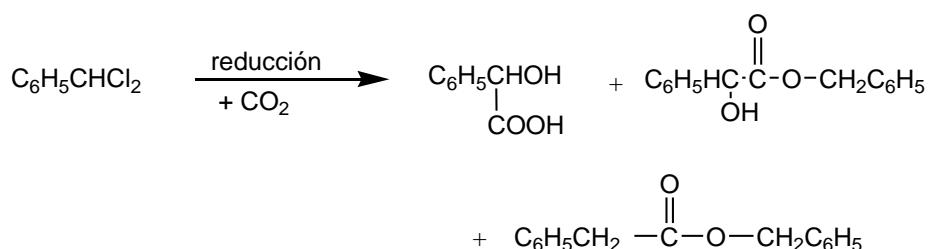
**Esquema 10.** Reducción electroquímica de cetonas en presencia de  $\text{CO}_2$ .

La obtención de ácido cianoacético a partir de la reducción de cloroacetonitrilo en presencia de CO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>, esquema 11.



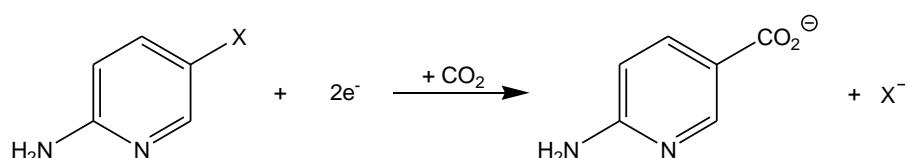
**Esquema 11.** Reducción electroquímica de cloroacetonitrilo en presencia de CO<sub>2</sub>.

La bibliografía determina que <sup>[19]</sup> la reducción electroquímica de diclorometilbenceno en presencia de CO<sub>2</sub> y en DMF da como productos mayoritarios de reacción: ácido mandélico, mandelato de bencilo y fenilacetato de bencilo, tal y como se observa en el esquema 12.



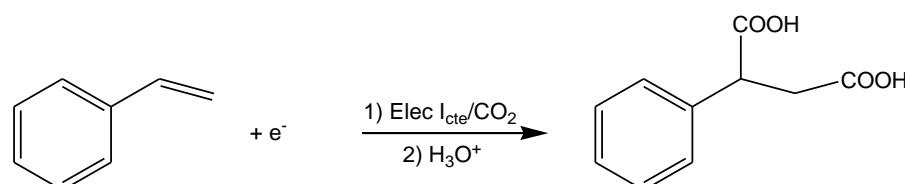
**Esquema 12.** Reducción electroquímica de diclorometilbenceno en presencia de CO<sub>2</sub>.

Gennaro, et al. estudiaron la electrosíntesis del ácido 6-aminonicotínico a partir de la reducción electroquímica de 2-amino-5-bromo y 2-amino-5-cloropiridina en presencia de CO<sub>2</sub> en diferentes medios (DMF y ACN) y con diferentes electrodos de trabajo (C<sub>grafito</sub>, Hg, Pt y Ag)<sup>[21]</sup>, esquema 13.



**Esquema 13.** Reducción electroquímica 2-amino-5-halopiridinas en presencia de CO<sub>2</sub>.

Por último, se muestra la obtención de ácido 2-arylsuccínico a partir de la reducción electroquímica de alquenos de arilo sustituidos y CO<sub>2</sub> utilizando como cátodo un electrodo de Ni<sup>[26]</sup>, esquema 14.



**Esquema 14.** Reducción electroquímica de alquenos de arilo sustituidos en presencia de CO<sub>2</sub>.

En resumen la inserción del CO<sub>2</sub> en moléculas orgánicas se consigue mediante la activación electroquímica, tanto del CO<sub>2</sub> como de diferentes moléculas orgánicas, siendo esta inserción una vía en expansión.

### 1.2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es la eliminación de CO<sub>2</sub> mediante la formación de ácidos carboxílicos y derivados de compuestos orgánicos a partir de procesos electroquímicos.

Previamente es necesario un estudio del comportamiento electroquímico del CO<sub>2</sub> para determinar su reactividad en disolución.

### 1.3. Bibliografía

- [1] (a) EEA. "What is the greenhouse effect", sitio web "European Environment Agency", consultado el 17/02/2011. URL:  
<http://www.eea.europa.eu/themes/climate/faq/what-is-the-greenhouse-effect>.  
(b) Aguilera, J. *El efecto invernadero, el cambio climático, la crisis medioambiental y el futuro de la tierra*. España: Instituto de España. Real academia nacional de medicina, **2003**.
- [2] "Sustancias que perjudican a la capa de ozono", sitio web "Europa: Síntesis de la legislación de la UE", entrada del 30 de abril de 2004, consultado el 16/02/2010.  
URL: [http://europa.eu/legislation\\_summaries/other/l28064\\_es.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/other/l28064_es.htm).
- [3] "Protocolo de Kioto sobre el cambio climático", sitio web "Europa: Síntesis de la legislación de la UE", entrada del 14 de junio de 2010, consultado el 16/02/2010.  
URL:  
[http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/tackling\\_climate\\_change/l28060\\_es.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/l28060_es.htm)
- [4] (a) Hyatt, J.A. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, p. 5097. (b) Harris, D.C. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2<sup>a</sup> ed. España: Editorial Reverté, S.A., **2001**. 981 p. ISBN: 842917222X.
- [5] Pothier, S.G. *The ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition: noviembre de 2009*. Nueva York: American Society of Mechanical Engineers, **2010**. 8, p.47.
- [6] Ferroci, M.; Casadel, M.A.; Orsini, M.; Palombi, L.; Inesi, A. *J. Org. Chem.* **2003**, 68(4), p. 1548.
- [7] Peng, J.; Deng, Y. *New J. Chem.* **2001**, 25, p. 639.

- [8] Zhou, H.; Zhang, W.Z.; Liu, C.H.; Qu, J.P.; Lu, X.B. *J. Org. Chem.* **2008**, 73(20), p. 8039.
- [9] Barton, E.E.; Rampulla, D.M.; Bocarsly, A.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(20), p. 6342.
- [10] Dey, G.R.; Belapurkar, A.D.; Kishore, K. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2004**, 163, p. 503.
- [11] Fujiwara, H.; Kanemoto, M.; Ankyu, H.; Murakoshi, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, 2, p. 317.
- [12] Batanero, B.; Barba, F. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, p. 2423.
- [13] Otero, M.D.; Batanero, B.; Barba, F. *Tetrahedron Letters*. **2006**, 47, p. 2171.
- [14] Forryan, C.L.; Wain, A.J.; Brennan, C.; Compton, R.G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, p. 2989.
- [15] Titov, V.E.; Bondarenko, V.N.; Koshechko, V.G.; Pokodenko, V.D. *Theoretical and experimental Chemistry*. **2008**, 44 (5), p. 271.
- [16] Scialdone, O.; Galia, A.; Belfiore, C.; Filardo, G.; Silvestri, G. *Ing. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, p. 5006.
- [17] Isse, A.A.; Gennaro, A. *Journal of the Electrochemical Society*. **2002**, 149(8), p. D113.
- [18] Scialdone, O.; Galia, A.; Silvestri, G.; Amator, C.; Thouin, L.; Verpeaux, J.N. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, p. 7433.
- [19] Wawzonek, S.; Shradel, J.M. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*. **1979**, 126(3), p. 401.
- [20] Yang, H.; Yanlong, G.; Youquan, D.; Feng, S. *Chem. Commun.* **2002**, p. 274.
- [21] Gennaro, A.; Sánchez-Sánchez, C.M.; Isse, A.A.; Montiel, V. *Electrochemistry Communications*. **2004**, 6, p. 627.
- [22] Feroci, M.; Orsini, M.; Rossi, L.; Sotgiu, G.; Inesi, A. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, p. 200.
- [23] Niu, D.F.; Xiao, L.P.; Luo, Y.W.; Lu, J.X. *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, 21, p. 941.
- [24] Tyssee, D.A.; Baizer, M.M. *J. Org. Chem.* **1974**, 39 (19), p. 2823.
- [25] Dérien, S.; Clinet, J.C.; Duñach, E.; Périchon, J. *J. Chem. Commun.* **1991**, 8, p. 549.
- [26] Yuan, G.Q.; Jiang, H.F.; Lin, C.; Liao, S.J. *Electrochimica Acta*. **2008**, 53, p. 2170.
- [27] Wang, H.; Zhang, K.; Liu, Y.Z.; Lin, M.Y.; Lu, J.X. *Tetrahedron*. **2008**, 64, p. 314.
- [28] Tokuda, M. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2006**, 15 (4), p. 275.

- [29] Tyssee, D.A.; Baizer, M.M. *J. Org. Chem.* **1974**, 39 (19), p. 2821.
- [30] Kamekawa, H.; Senboku, H.; Tokuda, M. *Tetrahedron Letters.* **1998**, 39, p.1591.
- [31] Scialdone, O.; Galia, A.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Sabatino, M.A.; Leone, R.; Filardo, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **2007**, 609, p. 8.
- [32] Gaoqing, Y.; Zhifa, L.; Huanfeng, J. *Chines Journal of Chemistry.* **2009**, 27, p. 1464.
- [33] Zhang, L.; Niu, D.; Zhang, K.; Zhang, G.; Luo, Y.; Lu, J. *Green Chem.* **2008**, 10, p. 202.
- [34] Tokuda, M.; Kabuki, T.; Katoh, Y.; Sugimoto, H. *Tetrahedron Letters.* **1995**, 36 (19), p. 3345.
- [35] Dérien, S.; Clinet, J.C.; Duñach, E.; Perichon, J. *Tetrahedron.* **1992**, 48, p. 5235.
- [36] Kunugi, A.; Yasukawa, M.; Matsui, H. *Electrochim. Acta.* **1991**, 36, p. 1341.
- [37] Dérien, S.; Duñach, E.; Perichon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, p. 8447.
- [38] Datta, A.K.; Marron, P.A.; King, C.J.H.; Wagenknecht, J.H. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, p. 569.
- [39] Silvestri, G.; Gambino, S.; Filardo, G.; Tedeschi, F. *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, p. 946.
- [40] Fauvarque, J.F.; Jutand, A.; Francois, M. *J. Appl. Electrochem.* **1988**, 18, p. 109.
- [41] Koshechko, V.G.; Titov, V.E.; Lopushanskaya, V.A. *Electrochim. Commun.* **2002**, 4, p. 655.
- [42] Zylber, N.; Druilhe, J.; Zylber, J.; Perichon, J. *New J. Chem.* **1989**, 13, p. 535.
- [43] Vassiliev, Y.B.; Bagotzky, V.S.; Osetrova, N.V.; Khazova, O.A.; Mayorova, N.A. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 189, p.271.
- [44] Vassiliev, Y.B.; Bagotzky, V.S.; Osetrova, N.V.; Khazova, O.A.; Mayorova, N.A. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 189, p.295.
- [45] Ikeda, S.; Takagi, T.; Ito, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, p. 2517.
- [46] Gennaro, A.; Isse, A.A.; Severin, M.G.; Vianello, E.; Bhugun, I.; Savéant, J.M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92(20), p. 3963.
- [47] Gennaro, A.; Isse, A.A.; Savéant. J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, p. 7190.

## **2. Resultados y discusión**

### 2. Resultados y discusión

En el presente apartado se estudiará en primer lugar el comportamiento electroquímico en disolución del CO<sub>2</sub> y en segundo lugar su papel como reactivo en la obtención de ácidos carboxílicos y derivados a partir de compuestos orgánicos.

#### 2.1. Determinación electroquímica del CO<sub>2</sub>

##### 2.1.1. Estudio cualitativo

Hay varios aspectos a tener en cuenta en la determinación y cuantificación electroquímica de CO<sub>2</sub> (la naturaleza del electrodo, el disolvente y el flujo de gas). A continuación, se estudiará, de forma cualitativa, el efecto de la naturaleza del electrodo de trabajo y el disolvente para la determinación de CO<sub>2</sub> en disolución mediante voltametría cíclica. Posteriormente, se realizará el estudio del flujo de gas.

###### i. Efecto de la naturaleza del electrodo de trabajo

En primer lugar, el estudio por voltametría cíclica se centra en el análisis del efecto de la naturaleza del electrodo de trabajo en la determinación de CO<sub>2</sub> en disolución. Todas las medidas se realizan en disoluciones de DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo, a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>. Los electrodos utilizados para el estudio son: Hg, Ag, Au, carbono vítreo (C<sub>vítreo</sub>), Zn, Fe, Ni, Cu, Pb y grafito pirolítico altamente ordenado (HPOG).

A continuación, se muestran las curvas I-E para los electrodos que responden, cualitativamente, a la presencia de CO<sub>2</sub> (Hg (1a), Pb (1b), Cu (1c) y Ag (1d)).

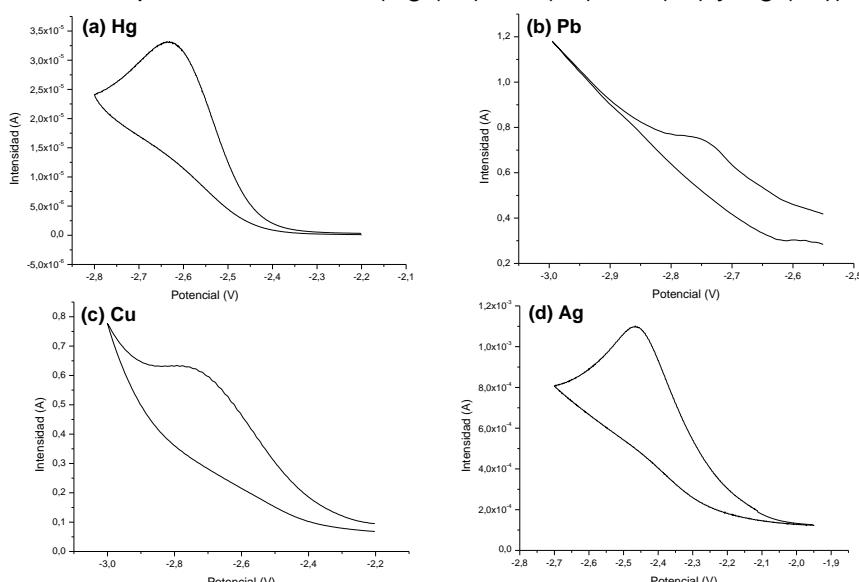
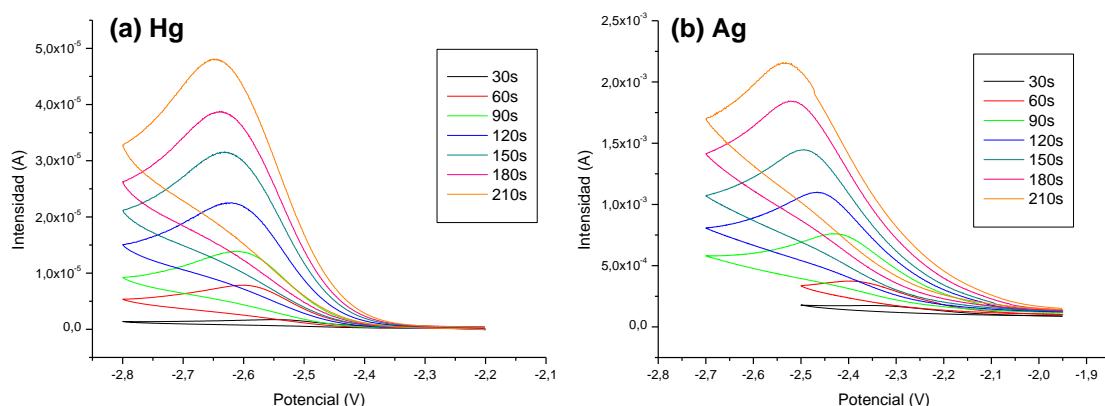


Figura 1. Voltametría cíclica de CO<sub>2</sub> con (a) Hg, (b) Pb, (c) Cu y (d) Ag como electrodo de trabajo, en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo. Valores de potencial vs SCE.

## Resultados y discusión

En todos ellos se observa una sola onda irreversible en barridos catódicos a valores muy negativos.

Dado que los electrodos de Hg y Ag son los electrodos de trabajo que presentan una mejor respuesta voltamétrica, figura 1, para ellos se analizó la variación de la intensidad de pico catódico ( $I_{pc}$ ) y el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) con la concentración de  $\text{CO}_2$  en disolución (tiempo de burbujeo). La figura 2 muestra que a medida que aumenta la concentración se observa un aumento proporcional de  $I_{pc}$  y un desplazamiento a valores más negativos de  $E_{pc}$ .



**Figura 2.** Voltametría cíclica de una disolución a diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  en DMF, 0.1 M de  $\text{TBABF}_4$  utilizando como electrodo de trabajo (a) Hg y (b) Ag. La leyenda corresponde a los tiempos de burbujeo de  $\text{CO}_2$  en la celda. Valores de potencial vs SCE.

La tabla 1 recoge los valores de  $I_{pc}$ ,  $E_{pc}$  y anchura de pico ( $\Delta E_p$ ) asociados a la onda de reducción del  $\text{CO}_2$ .

(a) Hg				(b) Ag <sup>(1)</sup>			
t (s)	$I_{pc}$ (A)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)	t (s)	$I_{pc}$ (A)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)
30	1.11E-05	-2.60	100	30	5.59E-05	-2.34	129
60	2.13E-05	-2.62	109	60	2.30E-04	-2.39	128
90	3.17E-05	-2.63	114	90	5.35E-04	-2.43	134
120	4.16E-05	-2.64	120	120	8.39E-04	-2.46	138
150	5.10E-05	-2.65	123	150	1.14E-03	-2.49	143
180	5.88E-05	-2.65	128	180	1.59E-03	-2.52	159
210	6.71E-05	-2.66	137	210	1.66E-03	-2.53	161
240	7.57E-05	-2.67	143				
<b>Promedio</b>	<b>-2.64</b>	<b>122</b>			<b>-2.45</b>	<b>142</b>	
<b>Desviación</b>	<b>0.02</b>	<b>14</b>			<b>0.07</b>	<b>14</b>	

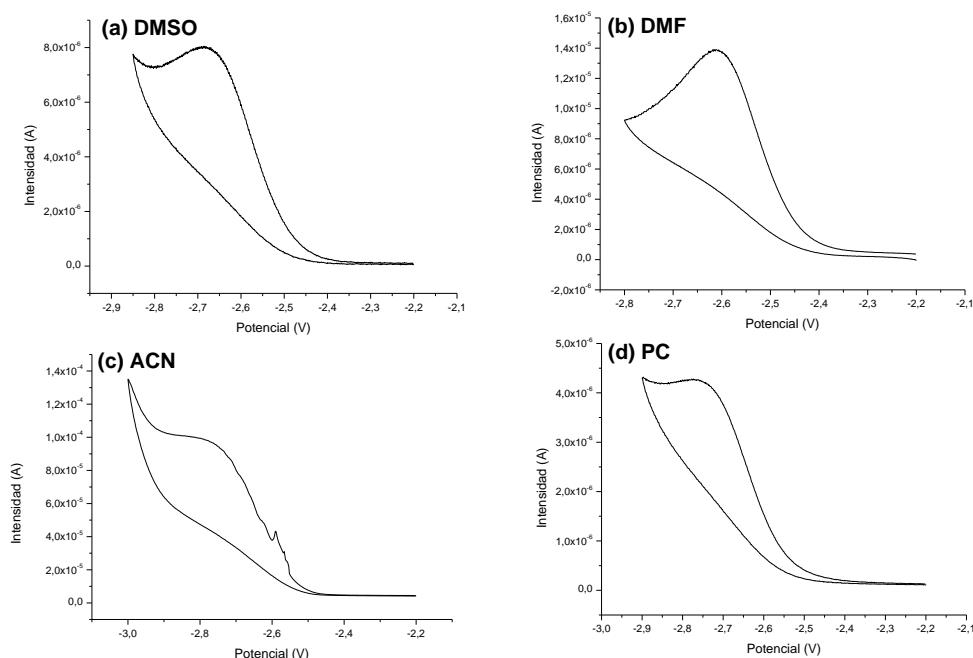
**Tabla 1.** Parámetros electroquímicos asociados a la transferencia electrónica del  $\text{CO}_2$  en DMF, 0.1M de  $\text{TBABF}_4$  como electrolito de fondo. (a) Hg y (b) Ag. Valores de potencial vs SCE. <sup>(1)</sup> Siendo el área del electrodo de Ag mayor que la del electrodo de Hg.

A partir de los valores recogidos en la tabla 1 y los voltágrafos representados en la figura 2, se puede concluir que a pesar de que el electrodo de Ag responde de forma positiva a la presencia de  $\text{CO}_2$ , dada la gran área de este no podemos realizar estudios electroquímicos, cinéticos o cuantitativos. Por lo tanto, el electrodo de trabajo adecuado para la determinación de  $\text{CO}_2$  en disolución, posterior cuantificación y estudio cinético, en este trabajo, es el electrodo de Hg.

### ii. Efecto del disolvente

Se realizan estudios por voltametría cíclica de  $\text{CO}_2$  en diferentes disolventes para determinar el efecto de estos en los parámetros electroquímicos ( $I_{pc}$ ,  $E_{pc}$  y  $\Delta E_p$ ) de la onda correspondiente a la reducción del  $\text{CO}_2$ . Todas las medidas se realizan con un electrodo de Hg como electrodo de trabajo.

Los estudios por voltametría cíclica de  $\text{CO}_2$  en barridos catódicos se realizan a diferentes concentraciones en los siguientes disolventes: dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetonitrilo (ACN) y propilen carbonato (PC), figura 3.



**Figura 3.** Voltametría cíclica de  $\text{CO}_2$  en (a) DMSO, (b) DMF, (c) ACN y (d) PC, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y electrodo de Hg como electrodo de trabajo. Valores de potencial vs SCE.

La tabla 2 recoge las características voltamétricas de  $E_{pc}$  y  $\Delta E_p$  para la reducción del  $\text{CO}_2$  en diferentes disolventes.

Disolvente	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)
DMSO	-2.68	126
DMF	-2.61	100
ACN	-2.76	139
PC	-2.76	129

**Tabla 2.** Parámetros electroquímicos asociados a la transferencia electrónica de la reducción de CO<sub>2</sub> en diferentes disolventes, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> utilizando un electrodo de Hg como electrodo de trabajo. Valores de potencial vs SCE.

En conclusión, es posible la determinación electroquímica de CO<sub>2</sub> en cualquiera de los disolventes estudiados. Por lo tanto, DMSO, DMF, ACN y PC son disolventes adecuado para la determinación, cuantificación y posterior estudio cinético de CO<sub>2</sub> en disolución. Se escoge un disolvente polar aprótico clásico para realizar los estudios electroquímicos posteriores, DMF, ya que presenta unos valores de  $E_{pc}$  y  $\Delta E_p$  menores permitiendo trabajar en condiciones más adecuadas.

### iii. Flujo de gas

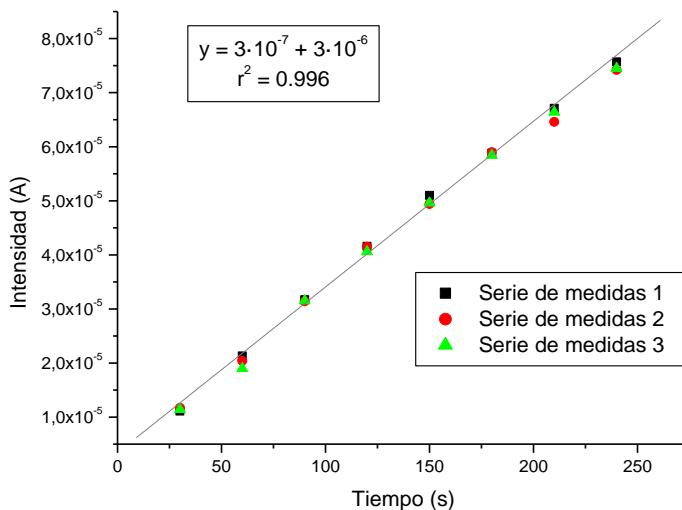
Previo al estudio electroquímico cuantitativo de CO<sub>2</sub> es necesaria la optimización del caudalímetro de trabajo (*ver parte experimental*), el cual permite controlar y conocer la concentración de CO<sub>2</sub> en el medio.

La relación óptima entre el tiempo de burbujeo y la concentración de CO<sub>2</sub> en disolución para los experimentos electroquímicos se consigue cuando se trabaja con un flujo de CO<sub>2</sub> del 15% de la capacidad total del caudalímetro. La tabla 3 recoge los valores calculados, *ver parte experimental*, de concentración de CO<sub>2</sub> en disolución a partir del flujo (15 %) y tiempo de burbujeo.

t (s)	c <sub>calculada</sub> (mM)
30	3.2
60	6.3
90	9.5
120	12.7
150	15.9
180	19.0
210	22.2
240	25.4

**Tabla 3.** Valores de concentración de CO<sub>2</sub> en DMF calculada a partir del tiempo y el flujo de burbujeo (15%).

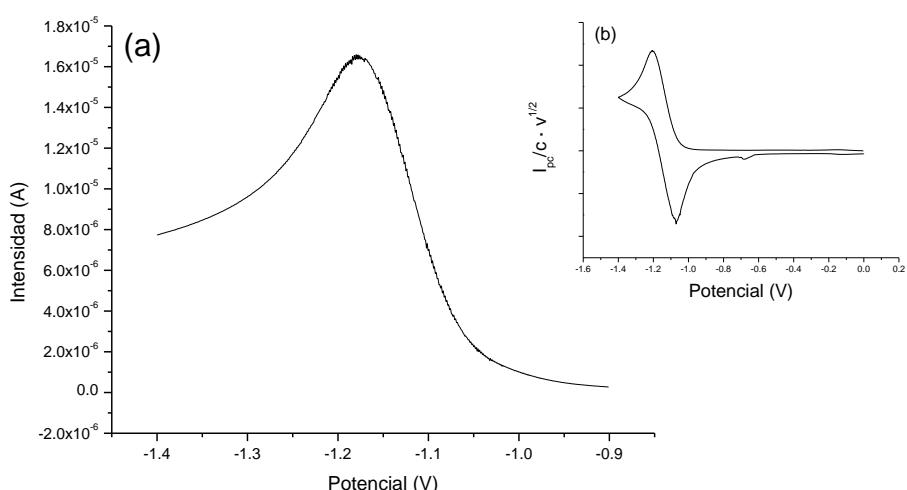
Se comprueba la reproducibilidad en el estudio de diferentes disoluciones de CO<sub>2</sub> en DMF y a diferentes tiempos de burbujeo, con un flujo del 15%, a partir de medidas de la intensidad de la onda de reducción con el tiempo de burbujeo, figura 4.



**Figura 4.** Representación de  $I_{pc}$  vs  $t_{burbujeo}$  para una serie de disoluciones de CO<sub>2</sub> en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y un electrodo de Hg como electrodo de trabajo.

### 2.1.2. Cuantificación electroquímica de CO<sub>2</sub> con Hg y en DMF

Una vez optimizados la concentración de CO<sub>2</sub> en disolución, la naturaleza del electrodo de trabajo y el disolvente, se realiza la calibración del electrodo de trabajo. El electrodo de Hg es un sistema de trabajo variable, es decir, cada nuevo electrodo que se genera tendrá una superficie diferente y, en consecuencia, un valor de función de corriente característico ( $I_{pc}/c \cdot v^{1/2}$ ) que se determina cada vez para calibrar el sistema. Por este motivo, es necesario el estudio de un patrón electroquímico en disolución con el mismo electrodo de trabajo. Se escoge el 4-nitrotolueno (**1**) como patrón electroquímico para la calibración del electrodo de Hg, eliminando previamente del medio el CO<sub>2</sub> presente.



**Figura 5. (a)** Voltametría lineal. **(b)** Voltametría cíclica de la primera transferencia electrónica de una disolución de **1** 6.0 mM en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> y utilizando un electrodo de Hg como electrodo de trabajo. Barrido -0.9/-1.4/-0.9 V a una velocidad de 0.1 V/s. Valores de potencial vs SCE.

## Resultados y discusión

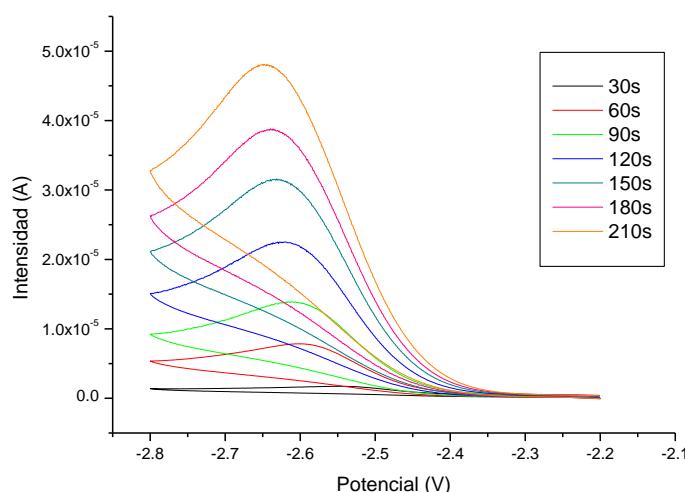
Es conocido<sup>[1]</sup> que la primera onda de reducción de **1** es una onda reversible, figura 5b. Con este electrodo de Hg y en todo el rango de velocidades estudiado (de 0.05 hasta 0.5 V/s) la onda de reducción corresponde a una transferencia monoelectrónica rápida con un  $E_{pc}$  de -1.18 V (vs SCE) y un valor de función de corriente de  $9.2 \mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$ . La figura 5a muestra el voltágrafo lineal de reducción de **1** obtenido en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y electrodo de Hg como electrodo de trabajo.

La tabla 4 recoge los valores de  $I_{pc}$ ,  $E_{pc}$  y  $\Delta E_p$  a diferentes velocidades de barrido.

v (V/s)	$I_{pc} (\mu\text{A})$	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)	$I_{pc}/c\cdot(v)^{1/2}$
0.1	15.4	-1.18	69	9.7
0.3	25.0	-1.18	70	9.1
0.5	32.0	-1.19	77	9.0
<b>Valor medio</b>		-1.18	69	9.2
<b>Desviación</b>		0.01	1	0.4

**Tabla 4.** Parámetros electroquímicos asociados a la primera transferencia electrónica de una disolución de **1** 6.0 mM en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> y Hg como electrodo de trabajo. Función de corriente en  $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$ . Valores de potencial vs SCE.

Una vez calibrados el caudalímetro (15% capacidad de burbujeo) y el electrodo de Hg ( $I_p/c\cdot(v)^{1/2} = 9.2 \mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$ ) es posible determinar el número de electrones asociados a la reducción de CO<sub>2</sub>. Se utilizará como disolvente DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y este electrodo de Hg como electrodo de trabajo. La figura 6 muestra los voltágrafos correspondientes al CO<sub>2</sub> en un barrido catódico (-2.20 a -2.80 V vs SCE), una velocidad de barrido de 0.1 V/s y a diferentes tiempos de burbujeo.



**Figura 6.** Voltágrafo de CO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo, utilizando un electrodo de Hg como electrodo de trabajo. Barrido -2.2/-2.8/-2.2 V a una velocidad de 0.1 V/s. La leyenda corresponde a los tiempos de burbujeo de CO<sub>2</sub> en la celda. Valores de potencial vs SCE.

La tabla 5 recoge los parámetros electroquímicos asociados a la transferencia electrónica de la reducción del CO<sub>2</sub> para diferentes tiempos de burbujeo. La onda de reducción del CO<sub>2</sub> para un tiempo de burbujeo de 60 segundos corresponde a una onda irreversible con un valor de E<sub>pc</sub> de -2.62V (vs SCE) y un ΔE<sub>p</sub> de 109 mV. Se trata de un transferencia electrónica con un valor de función de corriente ( $10.1 \pm 0.6 \mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$ ) y, comparando este valor con el del patrón electroquímico ( $9.2 \pm 0.4 \mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$ ), se puede afirmar que la reducción del CO<sub>2</sub> es un proceso a un electrón.

(s)	I <sub>pc</sub> (μA)	E <sub>pc</sub> (V)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	c (mM) <sup>(a)</sup>	I <sub>pc</sub> /c·v <sup>1/2</sup>	s (I <sub>pc</sub> /c·v <sup>1/2</sup> ) <sup>(b)</sup>
30	11.1	-2.60	100	3.2	11.3	0.3
60	21.3	-2.62	109	6.3	10.1	1.2
90	31.7	-2.63	114	9.5	10.5	0.2
120	41.6	-2.64	120	12.7	10.3	0.5
150	51.0	-2.65	123	15.6	10.0	0.9
180	58.8	-2.65	128	19.0	9.8	0.3
210	67.1	-2.66	137	22.2	9.4	1.3
240	75.7	-2.67	143	25.4	9.3	0.8

**Tabla 5.** Parámetros electroquímicos asociados a la transferencia electrónica de CO<sub>2</sub> para diferentes concentraciones en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y electrodo de Hg como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 V/s. Función de corriente en ( $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$ ). Valores de potencial vs SCE. <sup>(a)</sup> Valores de concentración de CO<sub>2</sub> en DMF calculada a partir del tiempo y el flujo de burbujeo, ver parte experimental. <sup>(b)</sup> Desviación estándar de I<sub>pc</sub> /c·v<sup>1/2</sup> para una serie de tres medidas.

### 2.1.3. Cinética electroquímica del CO<sub>2</sub>

El estudio por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de potencial (v) permite establecer los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados a la transferencia electrónica de reducción del CO<sub>2</sub>. El estudio se realiza para diferentes disoluciones de CO<sub>2</sub>, dentro del rango posible de trabajo, en DMF, utilizando TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y electrodo de Hg como electrodo de trabajo. Las velocidades de barrido de potencial están comprendidas entre 0.1 y 25 V/s. Los resultados obtenidos para una disolución de CO<sub>2</sub> 6.0 mM se muestran en la tabla 6.

## Resultados y discusión

<b>v (V/s)</b>	<b>I<sub>pc</sub> (mA)</b>	<b>E<sub>pc</sub> (V)</b>	<b>ΔE<sub>P</sub> (mV)</b>	<b>α</b>
0.1	14.7	-2.61	101	0.47
0.3	24.4	-2.65	118	0.40
0.5	31.3	-2.68	124	0.38
0.7	35.6	-2.68	112	0.42
1	40.3	-2.70	136	0.35
5	77.0	-2.75	160	0.30
7	106.7	-2.76	160	0.30
10	119.7	-2.76	160	0.30
25	184.9	-2.80	172	0.28
<b>Promedio</b>				0.36
<b>Desviación</b>				0.07

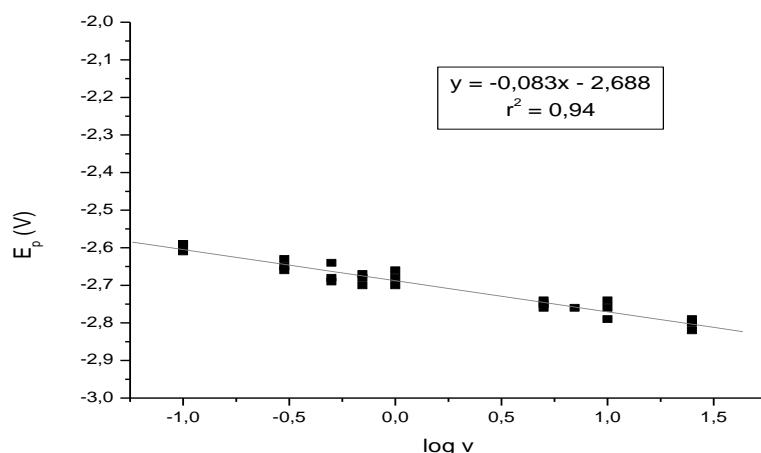
**Tabla 6.** Parámetros electroquímicos asociados al estudio cinético de una disolución de CO<sub>2</sub> 6.0 mM en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y un electrodo de Hg como electrodo de trabajo.  
Valores de potencial vs SCE.

Los valores recogidos en la tabla 6 muestran un aumento de I<sub>pc</sub>, y ΔE<sub>P</sub> y un desplazamiento de E<sub>pc</sub> hacia valores más negativos a medida que se aumenta la velocidad de barrido.

El valor del coeficiente de transferencia electrónica (α), obtenido en la tabla 6, se calcula a partir de ΔE<sub>P</sub> mediante la siguiente fórmula <sup>[2]</sup>:

$$\Delta E_p = 1.857 \cdot \frac{RT}{\alpha F} \xrightarrow{\text{cond.de trabajo}} \alpha = \frac{47,197}{\Delta E(\text{mV})}$$

Por otro lado, para comprobar el valor calculado de α se estudia la dependencia de E<sub>pc</sub> vs log v para todos los valores obtenidos en el estudio cinético, figura 7.



**Figura 7.** Representación gráfica de E<sub>pc</sub> vs log v para disoluciones de CO<sub>2</sub> en DMF. Valores de potencial vs SCE.

La pendiente de la recta ( $\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$ ) tiene un valor de -0.083, figura 7, esto permite confirmar el valor de  $\alpha$  del CO<sub>2</sub> en DMF (0.36), indicando que la transferencia electrónica para la reducción del CO<sub>2</sub> es lenta <sup>[3]</sup>. Este parámetro cinético se obtiene mediante la siguiente expresión, ver *parte experimental*:

$$\frac{\partial E_p}{\partial \log v} = \frac{-0.0296}{\alpha}$$

$$\frac{\partial E_p}{\partial \log v} = -0.0828$$

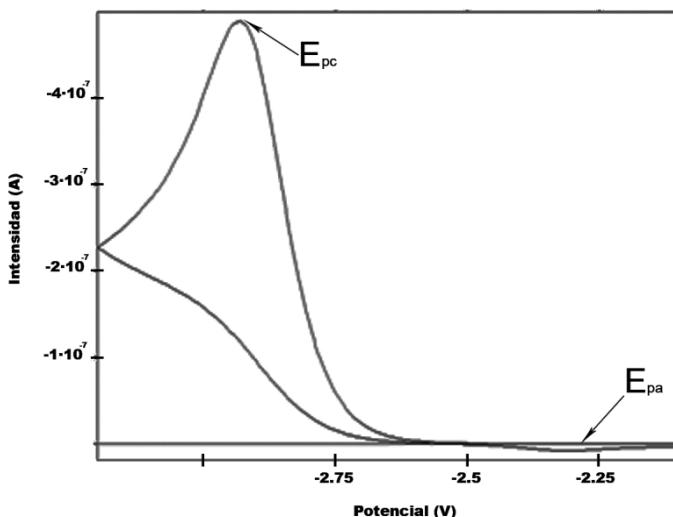
$$\alpha = 0.36$$

A partir de la variación de E<sub>pc</sub> vs log c para todas las concentraciones estudiadas en DMF y a un barrido de 0.1 V/s, se determina el orden de la reacción química asociada a la transferencia electrónica.

La pendiente de la recta ( $\frac{\partial E_p}{\partial \log c}$ ) tiene un valor de -0.053, por lo tanto, existe una variación del potencial de pico con la concentración y, por ello, podemos afirmar que la reacción asociada a la transferencia electrónica es de segundo orden <sup>[2]</sup>. A continuación, se demuestra que con el valor de  $\alpha$  calculado (0.36) es posible determinar matemáticamente el valor de la pendiente de la recta ( $\frac{\partial E_p}{\partial \log c}$ ) y este coincide con el obtenido experimentalmente.

$$\frac{\partial E_p}{\partial \log c} = \frac{-0.0196}{\alpha} \xrightarrow{\alpha=0.36} \frac{\partial E_p}{\partial \log c} = -0.054$$

La reversibilidad de la onda no es accesible en nuestro sistema experimental de trabajo, por tanto se completa el estudio cinético por técnicas de simulación (Digisim®) utilizando los valores obtenidos a velocidades de barrido desde 0.1 V/s hasta 25 V/s. La figura 8 muestra el voltágrafo obtenido por simulación a 4400 V/s para una concentración de CO<sub>2</sub> 10.0 mM, observándose, a esta velocidad de barrido, el inicio de la reversibilidad de la onda de reducción del CO<sub>2</sub>.



**Figura 8.** Simulación a velocidades altas (4400 V/s) de la onda de reducción del CO<sub>2</sub> en DMF.  
Valores de potencial vs SCE

La tabla 7 recoge los parámetros termodinámicos y cinéticos que ajustan las curvas experimentales con las curvas simuladas para un mecanismo de reducción del CO<sub>2</sub> monoelectrónico con una reacción química asociada de segundo orden para todo el rango de velocidades estudiado.

$E^0$	-2.60 V	
$k_s$	$6 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$A + e^- \xrightleftharpoons{k_s} B$
$\alpha$	0.4	$2B \xrightarrow{k} C$
$k$	$1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	

**Tabla 7.** Resumen de los parámetros termodinámicos y cinéticos asociados a la transferencia electrónica del CO<sub>2</sub> en DMF. Valores de potencial vs SCE

En conclusión, se determina que el potencial estándar ( $E^0$ ) del par CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub><sup>+</sup> tiene un valor de -2.60 V (vs SCE), una  $k_s = 0.006 \text{ cm/s}$ , una  $\alpha = 0.36$  y una  $k = 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Tratándose de una reacción de transferencia electrónica lenta donde la reacción asociada es de segundo orden.

#### 2.1.4. Electrólisis del CO<sub>2</sub>

El estudio de los productos obtenidos mediante electrólisis de una disolución saturada de CO<sub>2</sub> (0.199 M en DMF) se realiza para electrodos de diferentes naturaleza, pudiéndose observar el efecto de estos en la distribución de los productos obtenidos. Puesto que la bibliografía determina <sup>[4]</sup> que para Hg y Pb los productos obtenidos son los mismos se realizan la电解sis de CO<sub>2</sub> con Pb ya que este no requiere de un tratamiento posterior tan complejo como el Hg. Además, se realiza el

mismo procedimiento con un electrodo de trabajo de C<sub>grafito</sub> que presenta menos problemas de manipulación y contaminación.

Por electrólisis de una disolución saturada de CO<sub>2</sub> en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo, a un potencial de -2.80 V (vs SCE) y utilizando como electrodos de trabajo C<sub>grafito</sub> y Pb se obtiene oxalato. La cuantificación de oxalato se realiza mediante cromatografía líquida, ver parte experimental. La tabla 8 muestra el rendimiento obtenido en la formación de oxalato en la electrólisis de una disolución saturada de CO<sub>2</sub>.

Electrodo trabajo	[CO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> <sup>(a)</sup> / mol · dm <sup>-3</sup>	Q <sub>exp</sub> <sup>(b)</sup> / C	R <sub>Q</sub> <sup>(c)</sup>	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sup>t (d)</sup> / ppm	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sup>exp (e)</sup> / ppm	R (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) <sup>(f)</sup>
C <sub>grafito</sub>	0.199	26.92	14%	1256	330	<b>26%</b>
Pbomo	0.199	101.10	53%	4715	2193	<b>47%</b>

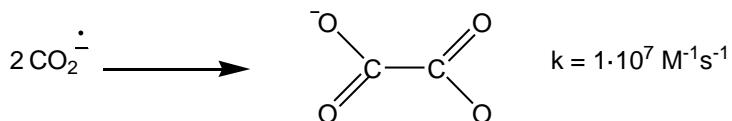
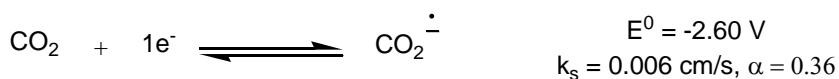
**Tabla 8.** Resultados de la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo. <sup>a</sup> Concentración inicial de CO<sub>2</sub> en disolución. <sup>b</sup> Carga experimental. <sup>c</sup> Rendimiento carga. <sup>d</sup> Concentración teórica de oxalato en disolución. <sup>e</sup> Concentración experimental de oxalato en disolución. <sup>f</sup> Rendimiento de oxalato respecto a la carga total pasada.

En conclusión se puede afirmar que la naturaleza del electrodo influye en el rendimiento de oxalato, obteniendo un mayor rendimiento con un electrodo de plomo.

### 2.1.5. Mecanismo electroquímico de reducción del CO<sub>2</sub>

El análisis de la distribución de productos y de los parámetros, cinéticos y termodinámicos, obtenidos mediante voltametría cíclica permite concluir el mecanismo de reacción asociado a la reducción de CO<sub>2</sub>.

La reducción de CO<sub>2</sub> a radical anión se produce mediante una transferencia electrónica lenta ( $k_s = 0.006 \text{ cm/s}$  y  $\alpha = 0.36$ ) con un potencial estándar asociado de -2.60 V vs SCE. La formación de oxalato se produce a través de una reacción de segundo orden, la dimerización de dos radicales aniónicos (CO<sub>2</sub><sup>·-</sup>) con una constante de reacción de  $k = 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . El esquema 1 muestra el mecanismo de reacción.



**Esquema 1.** Mecanismo electroquímico asociado a la reducción de una disolución saturada de CO<sub>2</sub> en DMF.

El uso de CO<sub>2</sub> radical anión para la preparación de diferentes ácidos carboxílicos requiere de potenciales muy negativos, por lo tanto, la estrategia a seguir, en el presente trabajo, para la formación de ácidos carboxílicos y derivados es la activación electroquímica de los compuestos a funcionalizar con CO<sub>2</sub>.

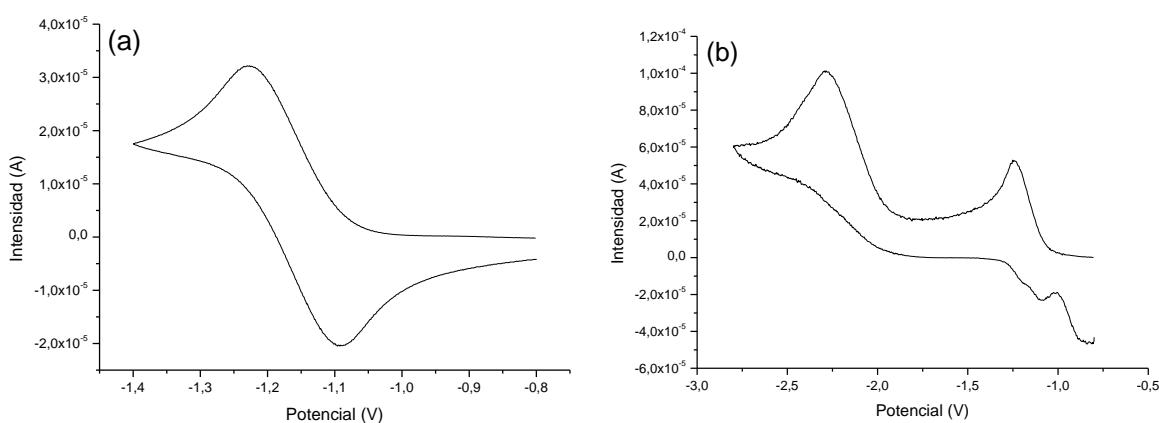
### 2.2. Reactividad del CO<sub>2</sub>: Activación electroquímica

El objetivo de esta parte del trabajo es la incorporación de CO<sub>2</sub> en compuestos aromáticos que contengan grupos funcionales electroaceptores fácilmente reducibles, nitroderivados y cianoderivados, mediante electrorreducción.

#### 2.2.1. Nitroderivados

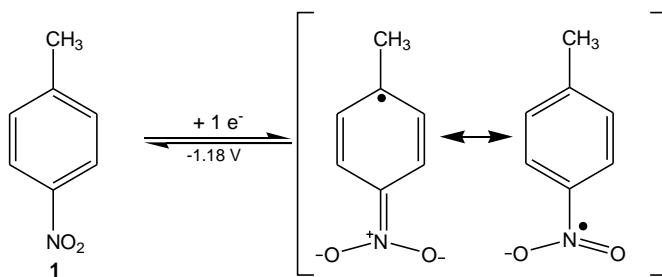
##### i. 4-nitrotolueno (1)

La figura 9 corresponde al voltamgrama de una disolución de **1** 10.0 mM en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo.



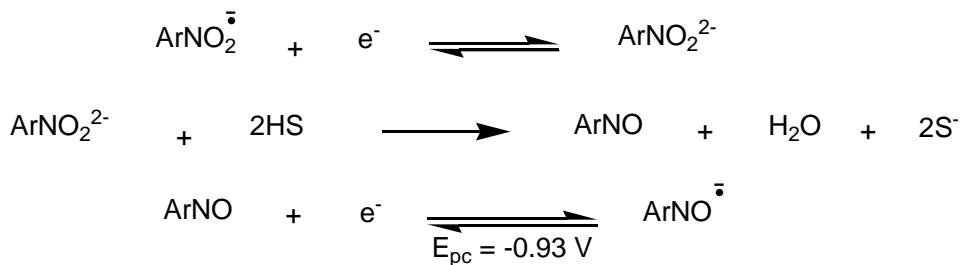
**Figura 9.** Voltametría cíclica de una disolución de **1** 10.0 mM en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> y un electrodo de C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo. **(a)** Barrido -0.8/-1.4/-0.8 V a una velocidad de 0.1 V/s. **(b)** Barrido -0.6/-2.8/-0.6 V a una velocidad de 0.5 V/s. Valores de potencial vs SCE.

Se observa una primera onda reversible en barridos catódicos, con un potencial de pico de -1.21 V (vs SCE), una anchura de pico de 83 mV y una función de corriente de 7.7, que comparado con el valor de función de corriente del patrón, ver *parte experimental*, indica que se trata de una transferencia monoelectrónica rápida. La primera transferencia electrónica de **1** es a un electrón y tiene un potencial estándar de -1.18 V (vs SCE), esquema 2.



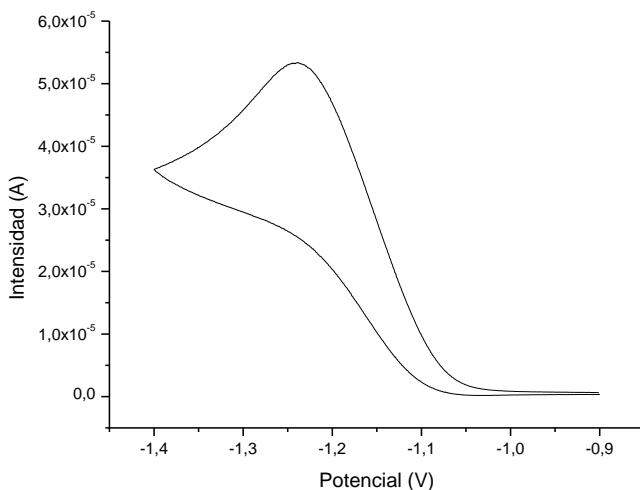
**Esquema 2.** Mecanismo asociado a la primera transferencia electrónica de **1**.

La segunda onda corresponde a una onda irreversible con un potencial de pico de -2.24 V (vs SCE) y una función de corriente de onda de 11.1, indicando que la transferencia electrónica corresponde a más de un electrón. La formación del dianión, esquema 2, después de una etapa de protonación y eliminación de una molécula de agua conducirá al correspondiente derivado nitroso, esquema 3. Siendo este derivado susceptible de ser reducido a un potencial de pico de -0.93 V (vs SCE)<sup>[5]</sup>. Así pues, las electrólisis se realizaran a un potencial más positivo de -2.00 V (vs SCE) para evitar la formación de estos derivados nitrosos.



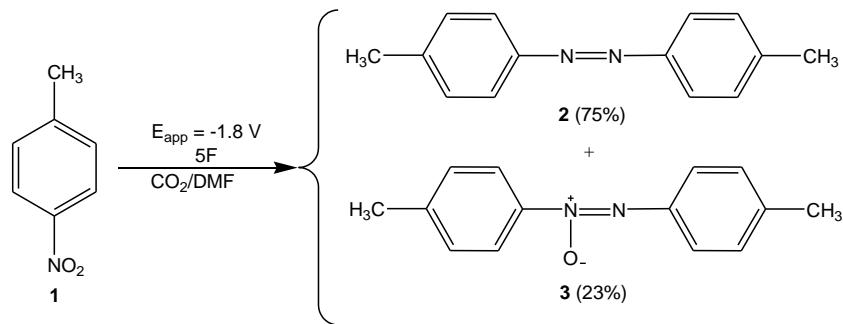
**Esquema 3.** Mecanismo asociado a la segunda transferencia electrónica de **1**.

La figura 10 muestra que en presencia de CO<sub>2</sub> la primera onda de reducción de **1** se convierte en una onda irreversible, por lo tanto, en presencia de este después de la primera transferencia electrónica hay una reacción química asociada que induce a pensar en la inserción de CO<sub>2</sub> en **1**.



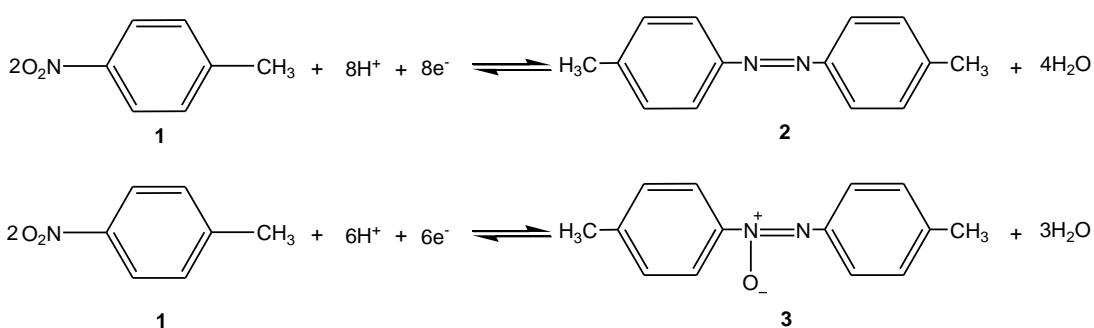
**Figura 10.** Voltágrafo de **1** en presencia de  $\text{CO}_2$  en DMF, 0.1 M de  $\text{TBABF}_4$  como electrolito de fondo, electrodo de  $\text{C}_{\text{vitreo}}$  como electrodo de trabajo. Barrido  $-0.9/-1.4/-0.9$  V a una velocidad de 0.1 V/s. Valores de potencial vs SCE.

La electrólisis de una disolución de **1** 14.3 mM, previamente saturada con  $\text{CO}_2$ , en DMF, 0.1 M de  $\text{TBABF}_4$  y aplicando un potencial de -1.8 V (vs SCE) al pasar de 2F a 7F de carga bajo un continuo burbujeo de  $\text{CO}_2$  conduce a la obtención, únicamente, de los productos 4,4'-dimetilazobenceno (**2**) y 4,4'-azoxitolueno (**3**) en diferentes proporciones, esquema 4.



**Esquema 4.** Electrólisis de **1** en DMF, 0.1 M  $\text{TBABF}_4$  en una disolución saturada y con burbujeo continuo de  $\text{CO}_2$ .  $E_{\text{aplicado}} = -1.8$  V (vs SCE). Carga 5F.

La obtención de **2** y **3** y no de los productos de adición de  $\text{CO}_2$  se racionaliza debido a que la presencia de  $\text{CO}_2$  en disolución puede provocar un incremento de la acidez del medio. El esquema 5 muestra la reacción de formación asociada a la obtención de **2** y **3**.

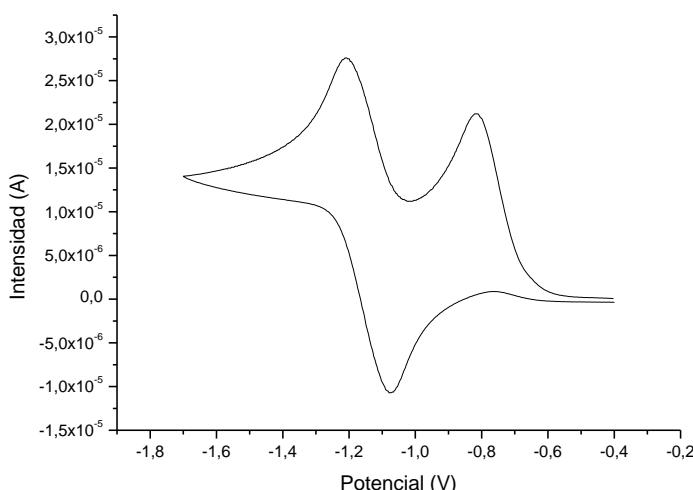


**Esquema 5.** Reacción asociada a la obtención de **2** y **3**.

Los resultados negativos en la funcionalización de **1** con CO<sub>2</sub> plantean la posibilidad de trabajar con nitroderivados con posiciones más reactivas, tales como halógenos en posiciones bencílicas. La disminución de los potenciales de reducción permite el uso de condiciones de electrólisis más suaves evitando la formación de producto de reducción del grupo nitro.

### ii. Bromuro de 4-nitrobencilo (4)

La figura 11 muestra la voltametría cíclica de una disolución de bromuro de 4-nitrobencilo (**4**) 10.0 mM en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo.

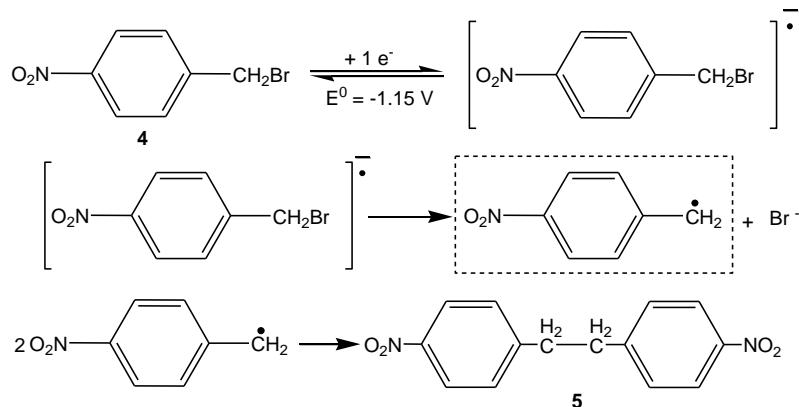


**Figura 11.** Voltametría cíclica de una disolución de **4** 10.0 mM en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo. Barrido -0.4/-1.7/-0.4 V a una velocidad de 0.1 V/s. Valores de potencial vs SCE.

La primera onda de reducción es una onda irreversible con un potencial de pico de -0.82 V (vs SCE), una anchura de pico de 81 mV y un valor de función de corriente de 6.2, comparándolo con el valor del patrón, ver *parte experimental*, indica que se trata de una transferencia monoelectrónica rápida.

De acuerdo con la bibliografía <sup>[6]</sup>, el mecanismo asociado a la primera onda de reducción es en tres etapas, donde en la primera etapa se forma un radical anión,

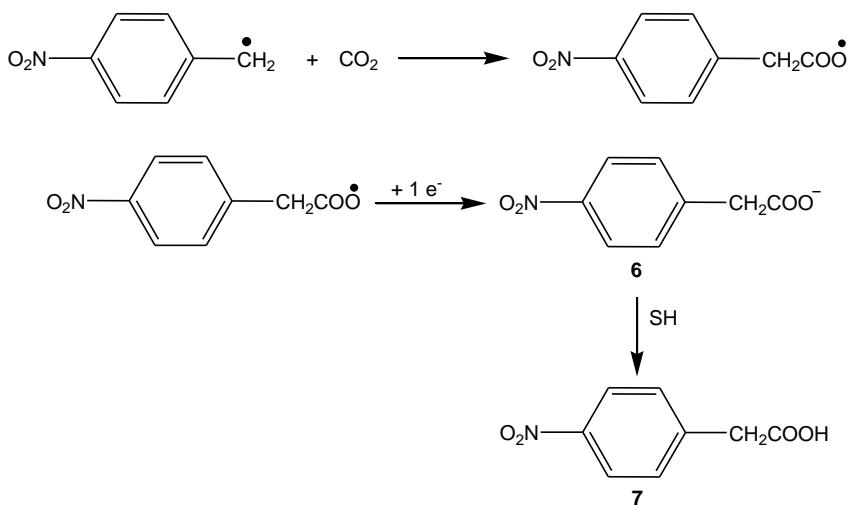
seguido de una etapa de rotura y, finalmente, dos radicales reaccionan para dar 4,4'-dinitrobibencilo (**5**) (esquema 6) que, posteriormente, se reduce dando la segunda onda de reducción caracterizada por ser una onda con un potencial de pico de -1.21 V (vs SCE) y un potencial estándar ( $E^0$ ) de -1.17 V (vs SCE).



**Esquema 6.** Mecanismo asociado a la primera transferencia electrónica de **4**.

La electrólisis exhaustiva de una disolución de **4** en DMF a un potencial de -1.10 V (vs SCE) y burbujeo constante de  $\text{N}_2$  da como producto **5** con un rendimiento del 97% [6].

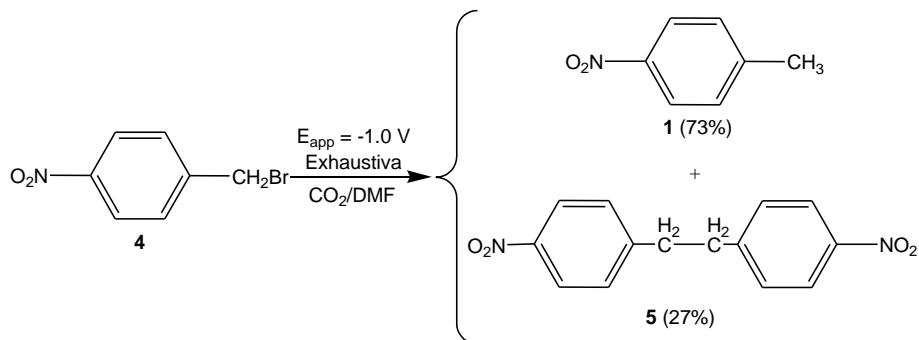
Para la inserción de  $\text{CO}_2$  se aplica un potencial más positivo que el de la segunda onda de reducción, figura 11. La estrategia electroquímica se basa en la incorporación de una molécula de  $\text{CO}_2$  a través de la reacción con el radical para obtener 4-nitrofenilacetato (**6**) o ácido 4-nitrofenilacético (**7**), esquema 7.



**Esquema 7.** Estrategia electroquímica para la inserción de  $\text{CO}_2$  en **4**.

Por electrólisis exhaustiva de una disolución de **4** 12.0 mM, previamente saturada con  $\text{CO}_2$  y bajo un burbujeo constante del mismo, a un potencial de -1.00 V (vs SCE)

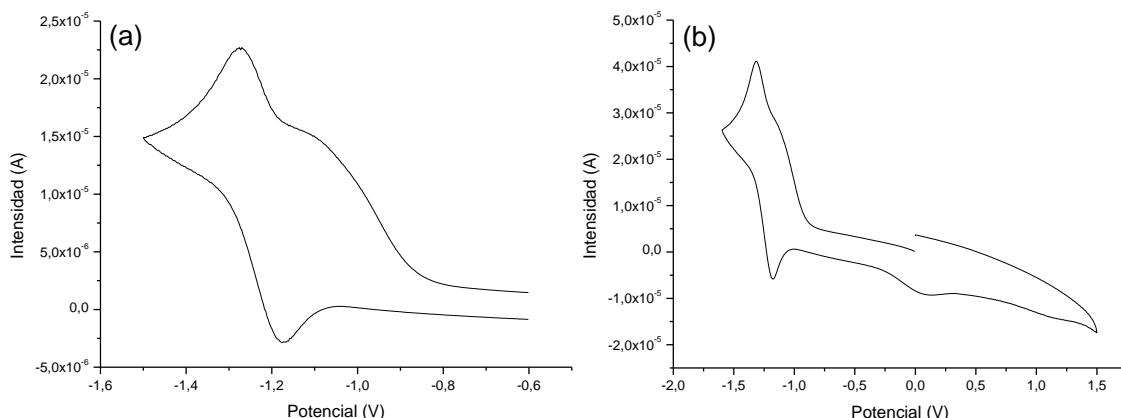
en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> se obtiene como productos de reacción **1** (73%) y **5** (27%), esquema 8.



**Esquema 8.** Electrólisis exhaustiva de **4** en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> en una disolución saturada y con burbujeo continuo de CO<sub>2</sub>. E<sub>aplicado</sub> = -1.00 V (vs SCE).

Los productos obtenidos son **1** y **5**, los cuales no son los esperados, **6** y **7**. La aparición de **1**, como producto mayoritario, en la electrólisis con CO<sub>2</sub> de **4**, induce a pensar que se ha producido la inserción de CO<sub>2</sub> en la molécula pero el enlace formado no es estable. Si la adición de CO<sub>2</sub> no se hubiera producido sólo se obtendría **5**. Para comprobar esta hipótesis se realiza el estudio del comportamiento electroquímico de **6** y **7**.

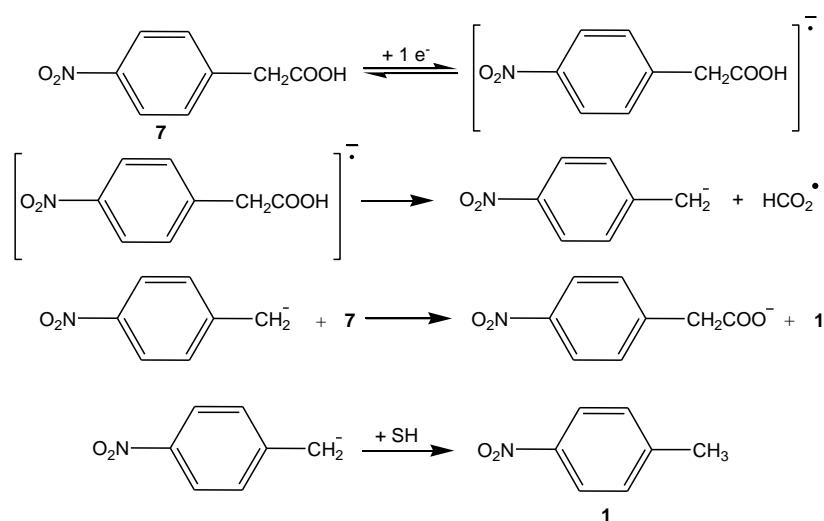
La figura 12 muestra el voltágrafo de una disolución de **7** 10.0 mM en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo.



**Figura 12.** Voltametría cíclica de una disolución de **7** 10.0 mM en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y un electrodo de C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo. **(a)** Barrido -0.6/-1.6/-0.6 V a una velocidad de 0.1 V/s. **(b)** Barrido 0.0/-1.6/1.5/0.0 a una velocidad de 0.1 V/s. Valores de potencial vs SCE.

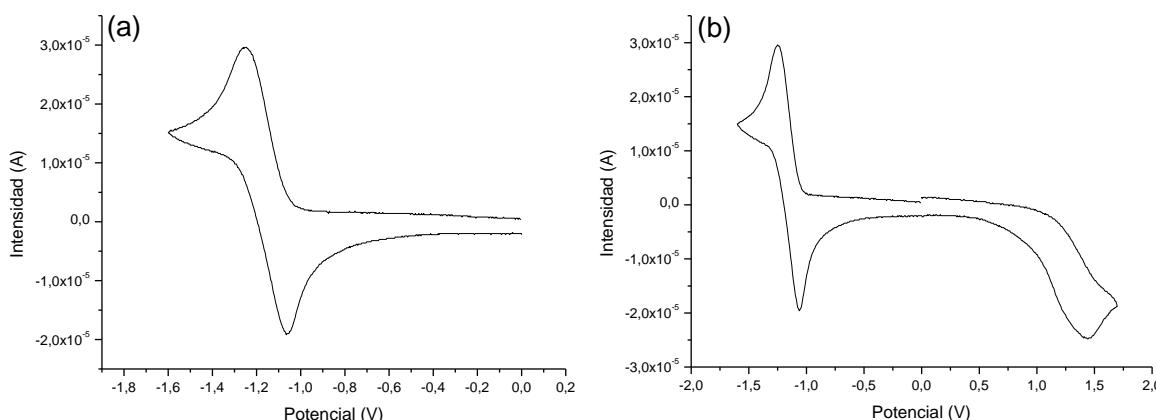
Se observan dos ondas de reducción, la primera de ellas solapada con la segunda. La primera onda es monoelectrónica e irreversible. Por otro lado, la segunda transferencia electrónica corresponde a una onda reversible con un potencial de pico de -1.27 V (vs SCE).

Se realiza una electrólisis de una disolución de **7** 10.0 mM en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, aplicando un potencial de -1.10 V (vs SCE) hasta pasar una carga total de 1F. La electrólisis se realiza con un burbujeo constante de N<sub>2</sub>. El producto de electrólisis obtenido es **1** (100%). El esquema 9 muestra el mecanismo propuesto que justifica la presencia **1** en disolución. Se observa una primera etapa donde se produce una transferencia electrónica a un electrón obteniendo el correspondiente radical anión de **7**, seguida de una etapa de rotura y finalmente se sugieren dos etapas de protonación para dar **1**.



**Esquema 9.** Mecanismo de reducción de una disolución de **7** 10.0 mM en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>. E<sub>aplicado</sub> = -1.10 V (vs SCE). Carga 1F.

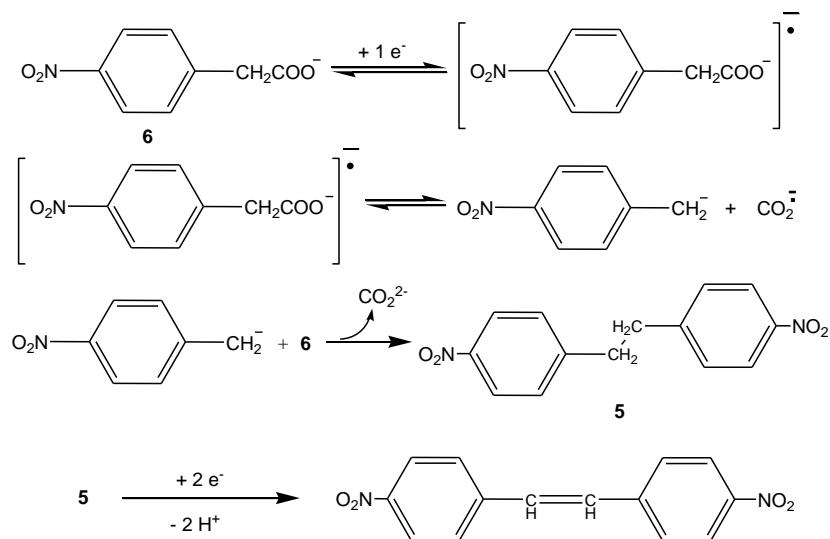
La figura 13 muestra el voltágrafo de una disolución de **6** en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo. Donde **6** se obtiene mediante una reacción ácido-base entre **7** con hidróxido de tetrabutilamonio.



**Figura 13.** Voltametría cíclica de una disolución de **7** con hidróxido de tetrabutilamonio en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y un electrodo de C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo. (a) Barrido -0.0/-1.6/-0.0 V a una velocidad de 0.1 V/s. (b) Barrido 0.0/-1.6/1.6/0.0 V a una velocidad de 0.1 V/s. Valores de potencial vs SCE.

Se observa una onda de reducción reversible, figura 13a, con un potencial de pico de -1.56 V (vs SCE), tratándose de una transferencia electrónica a un electrón. La aparición de una onda de oxidación, figura 13b, confirma la presencia del carboxilato correspondiente a **7**.

Se realiza una electrólisis de una disolución del compuesto **6** en DMF, atmósfera de N<sub>2</sub>, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y aplicando un potencial de -1.60 V (vs SCE) hasta pasar un carga total equivalente a 1F. El producto de electrólisis obtenido es 4,4'-dinitroestileno (DNS) (100%). El esquema 10 muestra el mecanismo que justifica la presencia de DNS en disolución, como producto de reducción de **5**. Observándose una primera transferencia monoelectrónica seguida de una etapa de rotura. Posteriormente, se produce una reacción entre el anión y una molécula de **6** para dar **5**, que, finalmente, se reduce para dar DNS.



**Esquema 10.** Mecanismo de reducción de una disolución de **6** en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>.  
 $E_{\text{aplicado}} = -1.60\text{ V (vs SCE)}$ . Carga 1F.

Finalizado el estudio electroquímico de **6** y **7** se puede concluir que en la electrólisis con CO<sub>2</sub> de **4** no se obtienen los productos deseados (**6** o **7**) porque aunque se produce la inserción de CO<sub>2</sub> en la molécula, el enlace bencílico (CH-COOH y CH-COO<sup>-</sup>) no es estable y, por lo tanto, rompe para dar **1** y **5**. En conclusión, deben descartarse las inserciones de CO<sub>2</sub> en posiciones bencílicas ya que no forma un enlace estable.

### 2.2.2. Cianoderivados

El grupo funcional cianuro (-CN) se caracteriza por ser menos fácilmente reducible que el grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) obteniendo, en consecuencia, menos subproductos de reacción por reducción del grupo funcional. Se centrará el estudio

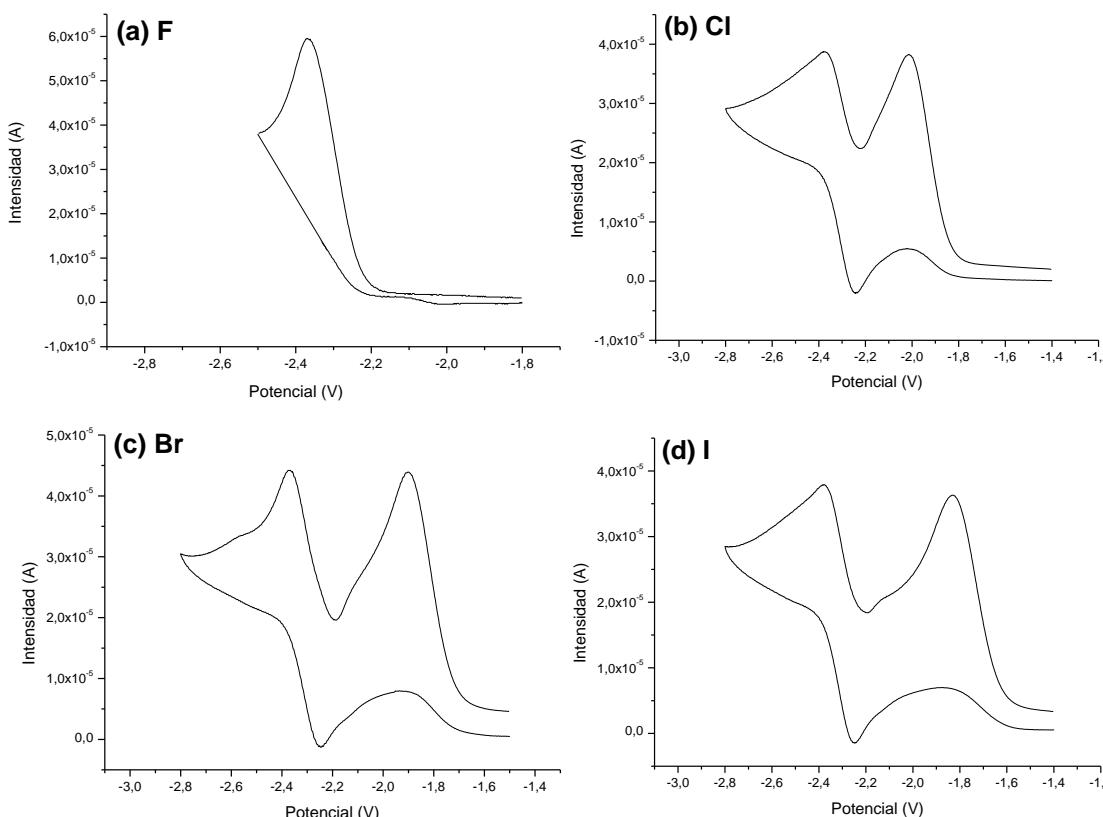
## Resultados y discusión

en moléculas con grupo ciano, que no contengan posiciones bencílicas como punto de adición de CO<sub>2</sub> para evitar la pérdida del producto de inserción, ya que forman enlaces poco estables como se ha demostrado en el apartado anterior.

Se escogen dos familias, en primer lugar se estudiarán los halobenzonitrilos, por la labilidad del enlace C-X. En segundo lugar, se estudiará el 9-cianoantraceno sin sustituyentes haluro y por lo tanto con una reactividad más simple.

- i. Halobenzonitrilos: 4-fluorobenzonitrilo (**8**), 4-clorobenzonitrilo (**9**), 4-bromobenzonitrilo (**10**), 4-iodobenzonitrilo (**11**)

Se estudia en primer lugar el comportamiento electroquímico de los halobenzonitrilos y en segundo lugar su reactividad con CO<sub>2</sub>. La figura 14 muestra los voltágrafos de los halobenzonitrilos estudiados ((a) F, (b) Cl, (c) Br y (d) I) con una concentración 10 mM en DMF, 0.1 M de TEABF<sub>4</sub> y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo.

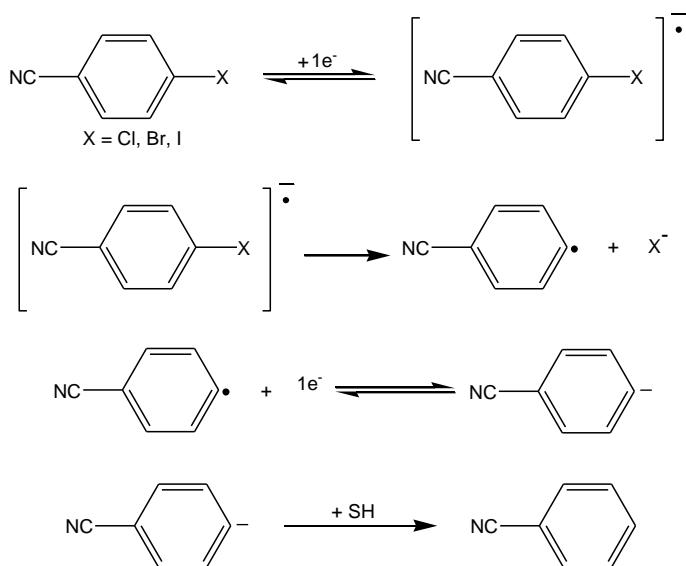


**Figura 14.** Voltametría cíclica de (a) **8**, (b) **9**, (c) **10** y (d) **11** con unas concentraciones de 12.3 mM, 10.4 mM, 10.8 mM y 10.9 mM, respectivamente, en DMF, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 V/s. Valores de potencial vs SCE.

Se observa para 4-clorobenzonitrilo (**9**), 4-bromobenzonitrilo (**10**) y 4-iodobenzonitrilo (**11**), figura 14b, 14c y 14d, el mismo comportamiento voltamétrico

obteniendo dos ondas de reducción, la primera corresponde a una transferencia electrónica a dos electrones y es irreversible. La segunda onda es una transferencia electrónica reversible y corresponde a la onda de reducción monoelectrónica del benzonitrilo<sup>\*</sup>.

Para los compuestos **9**, **10** y **11**, el mecanismo electroquímico asociado a la primera onda de reducción de acuerdo con la literatura<sup>[7]</sup> es el que se indica en el esquema 11. Se observa una primera transferencia electrónica a un electrón para formar el respectivo radical anión, seguido de una etapa de rotura, otra etapa de transferencia monoelectrónica y, finalmente, una etapa de protonación para obtener benzonitrilo.



**Esquema 11.** Mecanismo de reacción asociado a la reducción de haluros de arilo.

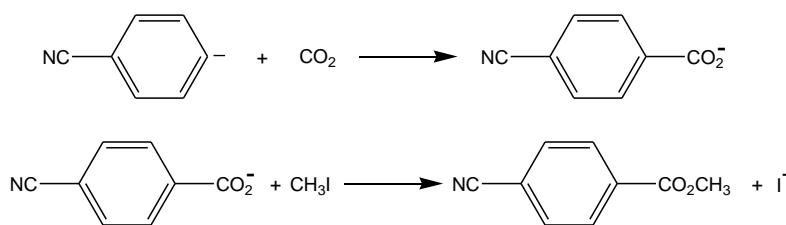
Se realiza una electrólisis de una disolución de **10** 10.0 mM en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, aplicando un potencial de -2.10 V (vs SCE) hasta pasar una carga total correspondiente a 2F. La electrólisis se realiza bajo un burbujeo continuo de N<sub>2</sub>, obteniendo únicamente benzonitrilo.

Para el estudio de la reactividad y posterior obtención del producto de carboxilación de **9**, **10** y **11** con CO<sub>2</sub> la estrategia electroquímica utilizada será la adición de una molécula de CO<sub>2</sub> en el carboanión más estable del anillo. Para facilitar la separación del producto final se formará el éster correspondiente por reacción con ioduro de metilo (CH<sub>3</sub>I)<sup>[8]</sup>, esquema 12.

\*

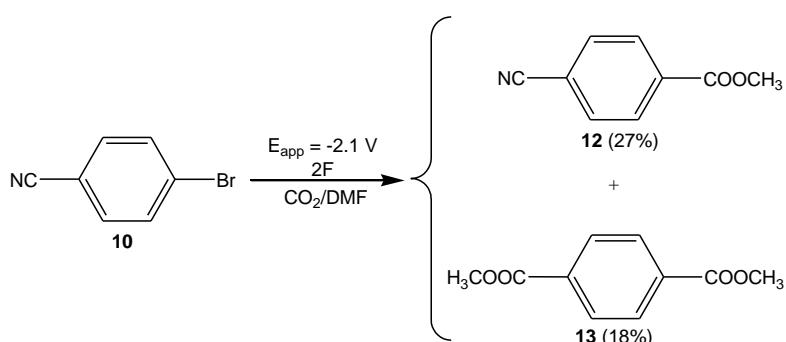
Experimentalmente el voltamgrama del benzonitrilo en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo presenta una onda reversible con un potencial de pico de -2.34 V (vs SCE).

## Resultados y discusión



**Esquema 12.** Estrategia electroquímica para la inserción de  $\text{CO}_2$  en **9**, **10** y **11**.

En la electrólisis de una disolución, saturada mediante burbujeo constante de  $\text{CO}_2$ , de **10** 11.0 mM en DMF, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> a un potencial de -2.10 V (vs SCE) hasta pasar una carga total de 2F se obtienen como productos 4-cianobenzoato de metilo (**12**) (27%), dimetil tereftalato (**13**) (18%) y se recupera un 55% de **10**, esquema 13.



**Esquema 13.** Electrólisis de **10** en DMF, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> en una disolución saturada y con burbujeo constante de  $\text{CO}_2$ .  $E_{\text{aplicado}} = -2.1 \text{ V}$  (vs SCE). Carga 2F.

La tabla 9 muestra los productos obtenidos para la electrólisis de **9**, **10** y **11** en DMF, 0.1M de TEABF<sub>4</sub> y con un burbujeo continuo de  $\text{CO}_2$ .

X	Cl (9) <sup>(b)</sup>	Br (10) <sup>(b)</sup>	I (11) <sup>(b)</sup>
4-cianobenzoato (12)	15%	27%	16%
Dimetil tereftalato (13)	23%	18%	12%
Condiciones <sup>(a)</sup>	$E_{\text{app}} = -2.15 \text{ V}$ 1.7F	$E_{\text{app}} = -2.10 \text{ V}$ 2F	$E_{\text{app}} = -2.10 \text{ V}$ 1.7F

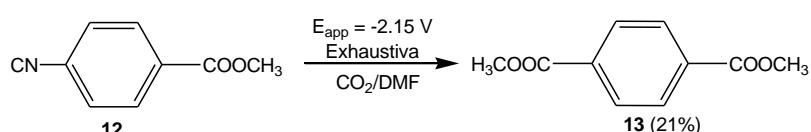
**Tabla 9.** Condiciones de electrólisis y distribución de productos obtenidos en las electrólisis con  $\text{CO}_2$  de **9**, **10** y **11**. Valores de potencial vs SCE. <sup>(a)</sup> Las condiciones de electrólisis especifican el potencial aplicado y la carga. <sup>(b)</sup> La diferencia de rendimiento corresponde a producto de partida.

Para la electrólisis de los compuestos **9**, **10** y **11** con  $\text{CO}_2$  se obtiene el éster correspondiente (**12**), siguiendo la estrategia mostrada anteriormente (esquema 12), con un rendimiento moderado entre el 15% y 27%, y dimetil tereftalato (**13**) con un rendimiento del 12% al 23%, tabla 9. La obtención de **13** en el medio de reacción

## Resultados y discusión

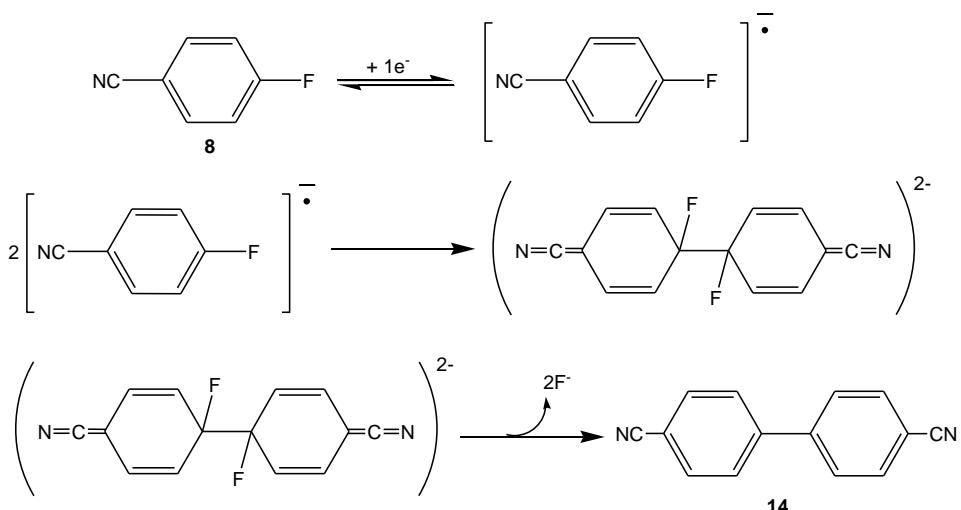
puede provenir de la reactividad de **12** en disolución, por este motivo se estudia su comportamiento electroquímico.

En la electrólisis exhaustiva de una disolución, previamente saturada de CO<sub>2</sub>, de **12** 11.0 mM en DMF, 0.1 M de TEABF<sub>4</sub> y aplicando un potencial de -2.15 V (vs SCE) se obtiene como único producto de reacción **13** (21%) y se recupera un 79% de **12**. Los resultados obtenidos en la electrólisis de **12** indican la existencia de una reacción secundaria asociada al grupo nitrilo que da como único producto **13**, esquema 14.



**Esquema 14.** Electrólisis de **12** en DMF, 0.1 TEABF<sub>4</sub>, en una disolución saturada y con burbujeo constante de CO<sub>2</sub>. E<sub>aplicado</sub> = -2.15 V (vs SCE).

El 4-fluorobenzonitrilo (**8**), figura 14a, tiene una onda irreversible con un potencial de pico de -2.38 V (vs SCE), una anchura de pico de 82 mV y un valor de función de corriente de 13.6, comparándolo con el valor obtenido para el patrón, *ver parte experimental*, se puede determinar que es una transferencia electrónica rápida a dos electrones. Se realiza una electrólisis de una disolución de **8** 10.2 mM en DMF, atmósfera de N<sub>2</sub>, 0.1 M TEABF<sub>4</sub>, aplicando un potencial de -2.45 V (vs SCE) hasta pasar una carga total correspondiente a 1F. Obteniendo como productos benzonitrilo (47%) y 4,4'-bifenilcarbonitrilo (**14**) (23%). El mecanismo asociado a la reducción de **8** y de acuerdo con la bibliografía <sup>[9]</sup> presenta dos vías competitivas, por un lado, el mecanismo explicado en el esquema 11 para los halobenzonitrilos y, por otro lado, el mecanismo que se muestra en el esquema 15, donde, en primer lugar se produce una transferencia electrónica a un electrón seguida de una etapa de dimerización entre dos aniones radicales. Por último, tiene lugar la rotura del enlace C-F para dar **14**.

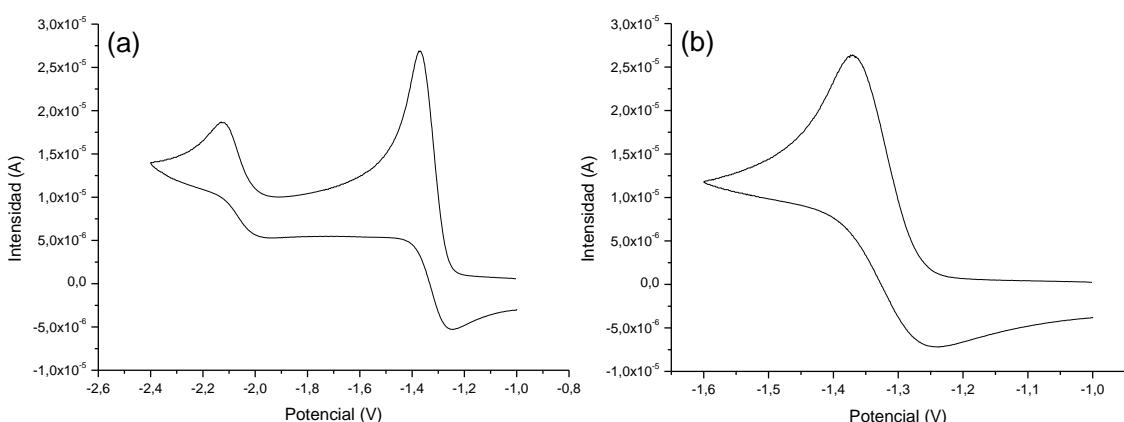


**Esquema 15.** Mecanismo de reacción asociado a la reducción de **8**.

Posteriormente se realiza la electrólisis exhaustiva de una disolución, previamente saturada con  $\text{CO}_2$ , de **8** 10.0 mM en DMF, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> a un potencial de -2.45 V (vs SCE). Los resultados en la adición de  $\text{CO}_2$  a **8** son negativos, según el mecanismo anterior, esquema 15, el compuesto **8** forma un intermedio de reacción de carácter dimérico que evoluciona rápidamente a la formación de **14**, el hecho de que la rotura del enlace C – F se produzca después de la formación del dímero explica que la reacción con  $\text{CO}_2$  no tenga lugar.

#### *ii. 9-cianoantraceno (15)*

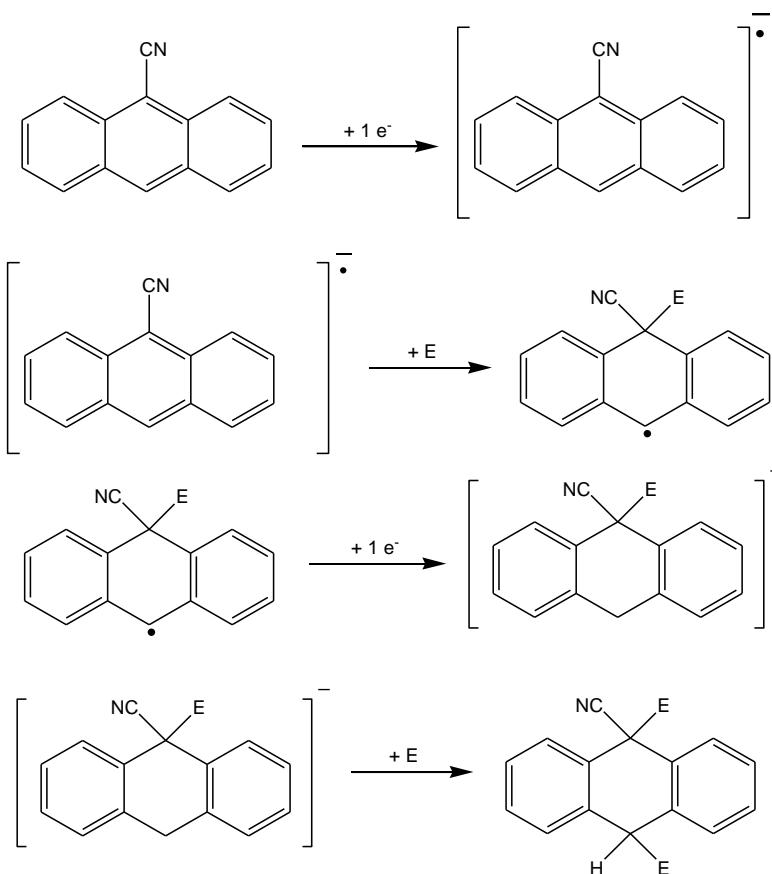
En primer lugar se estudiará el comportamiento electroquímico del 9-cianoantraceno (**15**) para posteriormente estudiar la reactividad de este con  $\text{CO}_2$ . La figura 15a y 15b muestra el voltágrafo correspondiente a la primera y segunda transferencia electrónica, respectivamente, de una disolución de **15** 10.0 mM en DMF, 0.1 M de TEABF<sub>4</sub> y un electrodo de C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo.



**Figura 15.** Voltametría cíclica de una disolución de **15** 10.0 mM en DMF, 0.1 TEABF<sub>4</sub> y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo. **(a)** Barrido -1.0/-2.4/-1.0 V a una velocidad de 0.1 V/s. **(b)** Barrido -1.0/-1.6/-1.0 V a una velocidad de 0.1 V/s

Se realiza un estudio a diferentes velocidades concluyendo que la primera onda de reducción es parcialmente reversible y tiene un potencial de pico de -1.38 V (vs SCE), una anchura de pico de 60 mV y un valor de función de corriente de 7.1, comparado con el valor obtenido para el patrón, ver *parte experimental*, indica que se trata de una transferencia electrónica a un electrón. La segunda transferencia electrónica es una onda irreversible con un potencial de pico de -2.11 V (vs SCE).

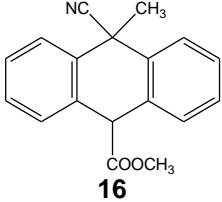
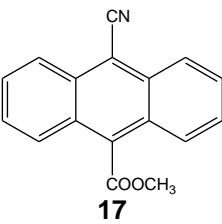
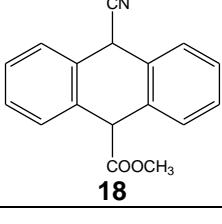
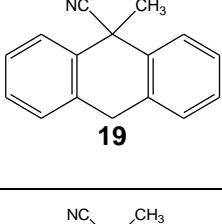
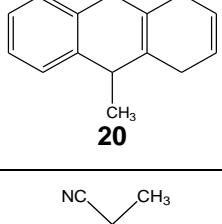
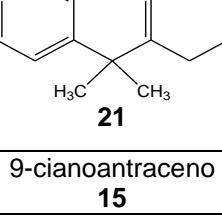
Para la inserción de CO<sub>2</sub> en **15**, en este trabajo, se burbujeara CO<sub>2</sub> para que actue como electrófilo en una disolución que contenga 9-cianoantraceno reducido para obtener el producto de carboxilación correspondiente. En el esquema 16 se observa que en presencia de un electrófilo el radical anión de **15** se vuelve reactivo obteniendo el producto de disustitución correspondiente<sup>[10,11,12]</sup>.



**Esquema 16.** Mecanismo asociado a la reducción de **15**. Donde E es una especie electrofílica

Se realizan electrólisis de disoluciones, previamente saturadas con CO<sub>2</sub>, de **15** 10.0 mM en DMF, 0.1 M de TEABF<sub>4</sub> y C<sub>grafito</sub> como electrodo de trabajo obteniendo diferentes productos según las condiciones experimentales recogidas en la tabla 10.

## Resultados y discusión

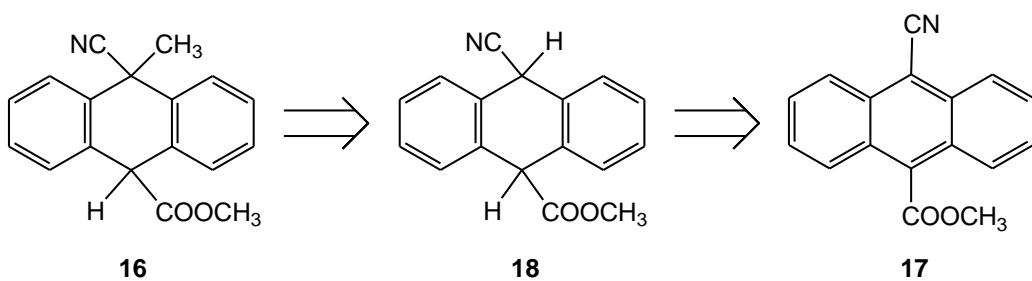
Productos	Condiciones <sup>(a)</sup>				
	BLANCO	MÉTODO I	MÉTODO II	MÉTODO III	MÉTODO IV
 <b>16</b>	i) $E_1 = -1.8 \text{ V}$ ( $\text{N}_2$ ) <sup>(b)</sup> ii) 2 eq $\text{CH}_3\text{I}$	i) $E_1 = -1.8 \text{ V}$ ( $\text{CO}_2$ ) <sup>(b)</sup> ii) 4 eq $\text{CH}_3\text{I}$	i) $E_1 = -1.8 \text{ V}$ ( $\text{CO}_2$ ) <sup>(b)</sup> ii) $E_2 = 0 \text{ V}$ ( $\text{CO}_2$ ) <sup>(b)</sup> iii) 2 eq $\text{CH}_3\text{I}$	i) $E_1 = -1.8 \text{ V}$ ( $\text{CO}_2$ ) <sup>(b)</sup> ii) $E_2 = 0 \text{ V}$ ( $\text{N}_2$ ) <sup>(b)</sup> iii) 2 eq $\text{CH}_3\text{I}$	i) $E_1 = -1.8 \text{ V}$ ( $\text{CO}_2$ ) <sup>(b)</sup> ii) 2 eq $\text{CH}_3\text{I}$ iii) $E_2 = 0 \text{ V}$ ( $\text{N}_2$ ) <sup>(b)</sup>
 <b>17</b>	-	68%	44%	36%	54%
 <b>18</b>	-	2%	-	4%	3%
 <b>19</b>	-	6%	-	-	11%
 <b>20</b>	14%	-	-	-	-
 <b>21</b>	12%	-	-	-	-
<b>9-cianoantraceno 15</b>	74%	24%	38%	45%	29%

**Tabla 10.** Condiciones de eletrólisis y distribución de productos obtenidos en la electrólisis de 15. Valores de potencial vs SCE. <sup>(a)</sup> Donde i), ii) y iii) corresponden a la primera, segunda y tercera etapa de la reacción. <sup>(b)</sup> Indica el gas utilizado para burbujejar durante la electrólisis.

En una electrólisis de **15** con N<sub>2</sub> se recupera el 90% de reactivo. Si esta primera etapa de reducción le sigue una segunda etapa de metilación añadiendo dos equivalentes de CH<sub>3</sub>I (**blanco**, tabla 10) se obtiene como productos **20** (14%), **21** (12%) y se recupera un 74% de **15**. Estos resultados se muestran de acuerdo con el mecanismo propuesto en el esquema 16 donde se observa una adición de electrófilo a la molécula.

En los **métodos I, II, III y IV** en la primera etapa se aplica un potencial de reducción de -1.80 V (vs SCE) con un burbujeo continuo de CO<sub>2</sub> en la celda hasta pasar una carga total de 2F. En el **método I** se añaden, en una segunda etapa, 4 equivalentes de CH<sub>3</sub>I obteniendo como productos **16** (68%), **17** (2%), **18** (6%) y recuperando un 24% de **15**. Por otro lado, en el **método II** se realiza una segunda etapa donde se aplica un potencial de oxidación de 0.00 V (vs SCE) con continuo burbujeo de CO<sub>2</sub> y, una última etapa, donde se añaden 2 equivalentes de CH<sub>3</sub>I, obteniendo como productos **16** (44%), **19** (18%) y recuperando un 38% de **15**. El **método III** sigue el mismo proceso que el **método II** pero la segunda etapa de oxidación se realiza con un burbujeo constante de N<sub>2</sub>, los productos obtenidos son **16** (36%), **17** (4%), **19** (15%) y se recupera un 45% de **15**. En el **método IV** en la segunda etapa se añaden dos equivalentes de CH<sub>3</sub>I y se aplica un potencial de oxidación de 0.00 V (vs SCE), con corriente continua de N<sub>2</sub> obteniendo como productos **16** (54%), **17** (3%), **18** (11%), **19** (3%) y recuperando un 29% de **15**.

En todos los casos mostrados en la tabla 10, en los que hay burbujeo de CO<sub>2</sub>, el producto mayoritario es **16**. El resultado obtenido se puede explicar mediante el análisis retrosintético de la obtención de **16**, esquema 17.



Esquema 17. Análisis retrosintético de la obtención de **16**.

Es particularmente interesante la obtención de este compuesto **16** con unos rendimientos del 70%, puesto que este compuesto tiene un gran interés farmacológico como precursor de la síntesis de antagonistas del receptor de la serotonina, utilizados como antidepresivos y antiansiolíticos <sup>[13]</sup>.

De todos los compuestos orgánicos estudiados y utilizados para las síntesis electroquímica de derivados carboxílicos a partir de su reacción con CO<sub>2</sub> los únicos que permiten una vía sintética adecuada son aquellos que contienen como grupo funcional cianos. Obteniendo un mayor rendimiento cuando hay adición a un doble enlace, como ocurre con el compuesto **15**, y unos rendimientos moderados con enlaces del tipo C-X, para los compuestos **9, 10 y 11**.

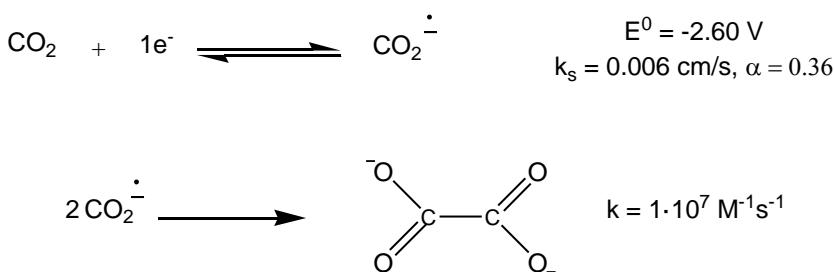
### 2.3. Bibliografía

- [1] Mann, C.K.; Barnes, K.K. *Electrochemical reactions in nonaqueous systems*. Nueva York: Marcel Dekkers, INC, **1970**. 560 p. ISBN: 0824714639.
- [2] Andrieux, C.P.; Savéant, J.M. *Electrochemical reactions in investigations of rates and mechanism of reaction techniques of chemistry*. 4<sup>a</sup> ed. Nueva York: Wiley, **1986**. Vol. 6, 305 p.
- [3] Bard, J.A.; Faulkner, L.R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2<sup>a</sup> ed. Nueva York: Wiley, **2001**. 833 p. ISBN: 04710437290471043729.
- [4] Ikeda, S.; Takagi, T.; Ito, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, p. 2517.
- [5] Baizer, M.M.; Lund, H. *Organic Electrochemistry*. 2<sup>o</sup> ed. Nueva York: Marcel Dekker, Inc. **1973**. 1071 p. ISBN: 0824710290.
- [6] Álvarez-Griera, L.; Gallardo, I.; Guirado, G. *Electrochimica Acta*. **2009**, 54, p. 5098.
- [7] Isse, A.A.; Mussini, P.R.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, p. 14983.
- [8] Solomons, T.W.; Fryhle, C.B. *Organic chemistry*. 9<sup>a</sup> ed. Nueva York: John Wiley & Sons, **2008**. 1191 p. ISBN: 9780471684961.
- [9] Houser, K.J.; Bartak, D.E.; Hawley, M.D. *Journal of the American Chemical Society*. **1973**, 95(18), p.6033.
- [10] Vaganova, T.A.; Panteleeva, E.V.; Tananakin, A.P.; Shteingarts, V.D.; Bilkis, I.I. *Tetrahedron*. **1994**, 50(33), p. 10011.
- [11] Eliason, R.; Hammerich, O.; Parker, V.D. *Acta Chemica Scandinavica*. **1988**, B42, p. 7.
- [12] Fry, A.J. *Synthetic organic electrochemistry*. Nueva York: Harper & Row, **1972**. 336 p. ISBN: 0060422157.
- [13] Glennon, Richard (Richmond, VA, US); Westkaemper, Richard (Richmond, VA, US), **2003**, Selective serotonin receptor antagonists and therapeutic applications thereof, United States patent, No 20030232872.

### **3. Conclusiones**

### **3. Conclusiones**

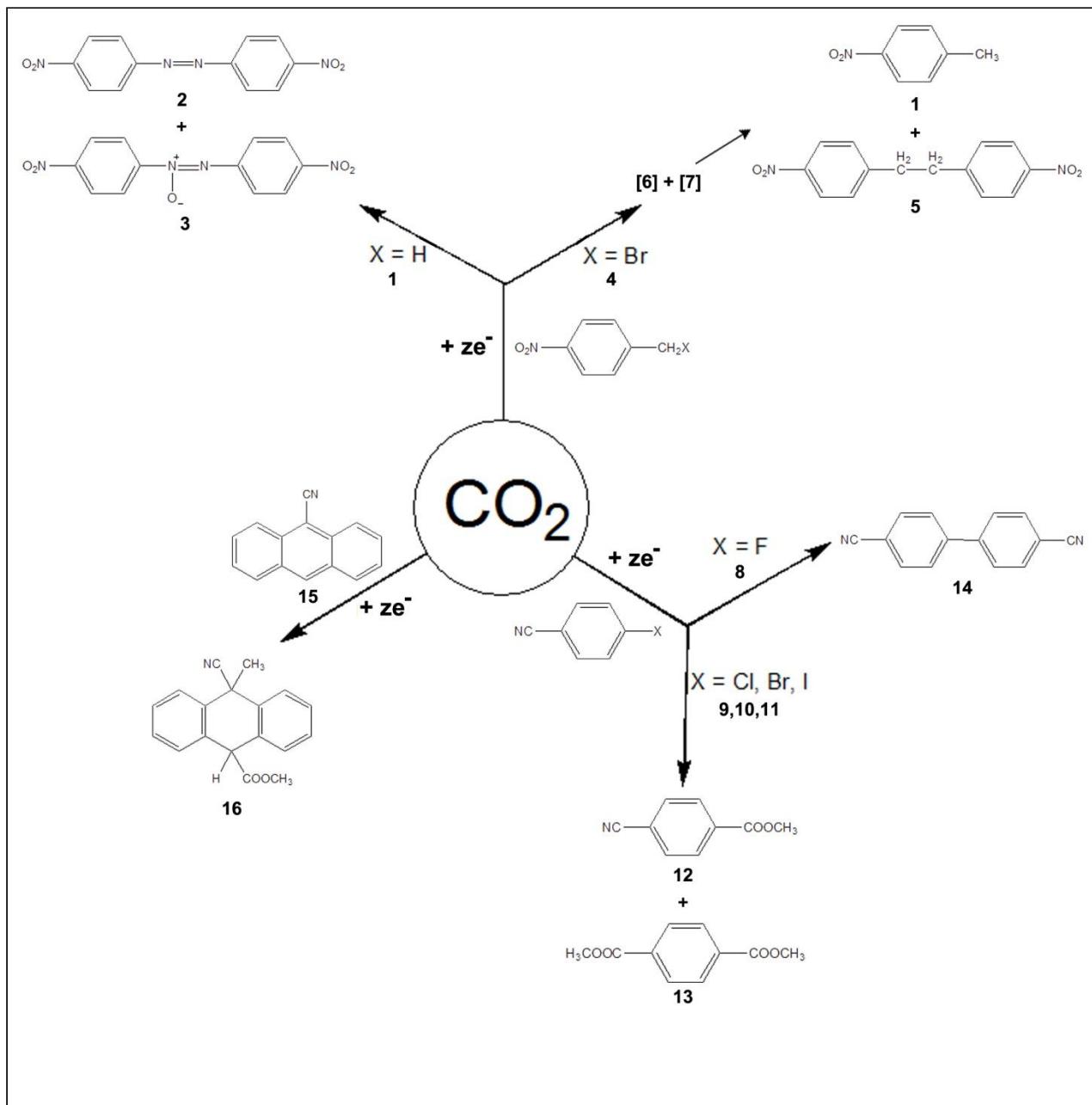
1. Las condiciones experimentales óptimas para la determinación electroquímica de CO<sub>2</sub>, tanto de forma cualitativa como cuantitativa, son: DMF como disolvente, un electrodo de Hg como electrodo de trabajo y un flujo de gas del 15% respecto a la capacidad total del caudalímetro de trabajo (10 ml/min).
2. El mecanismo de reducción del CO<sub>2</sub> que se ajusta a los parámetros experimentales, y que está de acuerdo con el descrito en la bibliografía, consta de dos etapas. En la primera etapa se produce una transferencia electrónica lenta a un electrón para formar el radical anión (CO<sub>2</sub><sup>·-</sup>), seguido de una etapa en la que dos radicales aniones dimerizan para formar una molécula de oxalato, esquema 1.



**Esquema 1.** Mecanismo electroquímico de la reducción de CO<sub>2</sub> en DMF.

3. El rendimiento de oxalato como producto de la electrolisis de una disolución de DMF saturada de CO<sub>2</sub> depende de la naturaleza del electrodo de trabajo.
4. La reducción electroquímica de **1** en presencia de CO<sub>2</sub> conduce a la formación de **2** y **3**. La presencia de estos productos en disolución se justifica por la reactividad asociada a la reducción del grupo nitro (esquema 2).
5. En la electrolisis reductiva de **4** en una disolución saturada de CO<sub>2</sub> se obtienen como productos **1** y **5**. Aunque se produce la inserción de CO<sub>2</sub> en la molécula, dado que el enlace se forma en posición bencílica, la reducción del producto (C-COO<sup>-</sup> o C-COOH) lleva a la eliminación del CO<sub>2</sub> previamente incorporado (esquema 2)
6. A partir de la reducción electroquímica de **9**, **10** y **11** en presencia de CO<sub>2</sub> se obtienen los productos **12** y **13** con un rendimiento total entre el 28 y el 45% y un rendimiento del 39 al 60% para **12** y del 40 al 61% para **13** sobre producto consumido (esquema 2). En la electrólisis de una disolución de **8** en presencia de CO<sub>2</sub> se obtiene como producto **14**.
7. La obtención de productos de alto valor añadido, como, por ejemplo, **16** que es utilizado como precursor para la síntesis de antidepresivos y antansiolíticos, se

consigue mediante la reducción electroquímica de **15** en una disolución saturada de CO<sub>2</sub>. El rendimiento total de la reacción varía entre el 36 y el 68%; siendo entre el 65 y el 89% si se calcula sobre producto consumido (esquema 2).



**Esquema 2.** Reactividad asociada a la síntesis electroquímica con CO<sub>2</sub>.

## **4. Parte experimental**

### 4. Parte experimental

#### 4.1. Reactivos

##### Disolventes

- Acetonitrilo (ACN), SDS, anhidro para análisis.
- Diclorometano (DCM), SDS, para HPLC estabilizado con etanol.
- Dietiléter, Sigma-Aldrich, puro  $\geq 99.0\%$  (CG).
- Dimetisulfóxido (DMSO), SDS, puro para síntesis.
- Hexano, SDS, para HPLC.
- N,N'-dimetilformamida (DMF), SDS, para síntesis.<sup>†</sup>
- Propilen carbonato (PC), Sigma – Aldrich, anhidro 99.7%.
- Tolueno, SDS, puro para análisis.

##### Electrolito de fondo

- Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF<sub>4</sub>), Sigma – Aldrich, 99%.
- Tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF<sub>4</sub>), Fluka, para análisis electroquímico  $\geq 99.0\%$ .

##### Sustancias electroactivas (SEA)

- Ácido 4-nitrofenilacético, Sigma – Aldrich, 99% (**7**).
- Benzonitrilo, Sigma – Aldrich, 99%.
- 4-Bromobenzonitrilo, Sigma – Aldrich, 99% (**10**).
- Bromuro de 4-nitrobencilo, Sigma – Aldrich, 99% (**4**).
- 9-Cianoantraceno, Sigma – Aldrich, 97% (**15**).
- 4-Clorobenzonitrilo, Sigma – Aldrich, 99% (**9**).
- Dióxido de carbono, Linde, pureza  $\geq 99.9993\%$ .
- 4-Fluorobenzonitrilo, Sigma – Aldrich, 99% (**8**).
- 9-Fluorenona puriss., Fluka,  $\geq 99\%$ .
- 4-Iodobenzonitrilo, Sigma – Aldrich, 97% (**11**).
- 4-Nitrotolueno, Sigma – Aldrich, 99% (**1**).

---

<sup>†</sup> Tratada con tamices moleculares. En primer lugar se activan los tamices moleculares calentándolos y dejándolos enfriar al vacío, se repite esta operación tres veces. Una vez los tamices están activados se introduce disolvente bajo atmósfera de N<sub>2</sub>.

### Otros

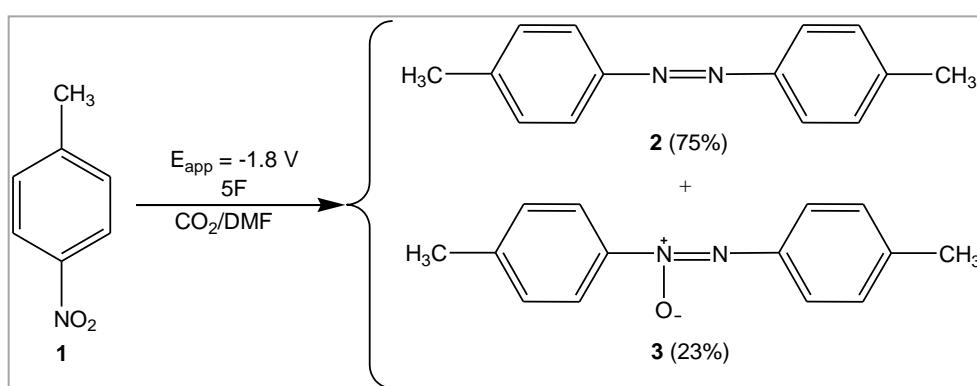
- Ácido clorhídrico, Sigma – Aldrich, reactivo 37%.
- Hidróxido de tetrabutilmonio, Fluka, purum ~ 40% en agua.
- Ioduro de metilo, Sigma – Aldrich, solución 2.0 M en *tert*-butilmethyl éter.

Todos los reactivos comerciales se utilizan sin purificación previa.

### **4.2. Síntesis electroquímica**

Se realizan cuatro síntesis electroquímicas con la caracterización correspondiente de sus compuestos.

**1) 4,4'-dimetilazobenceno (2) y 4,4'-azoxitolueno (3) a partir de 4-nitrotolueno (1)**

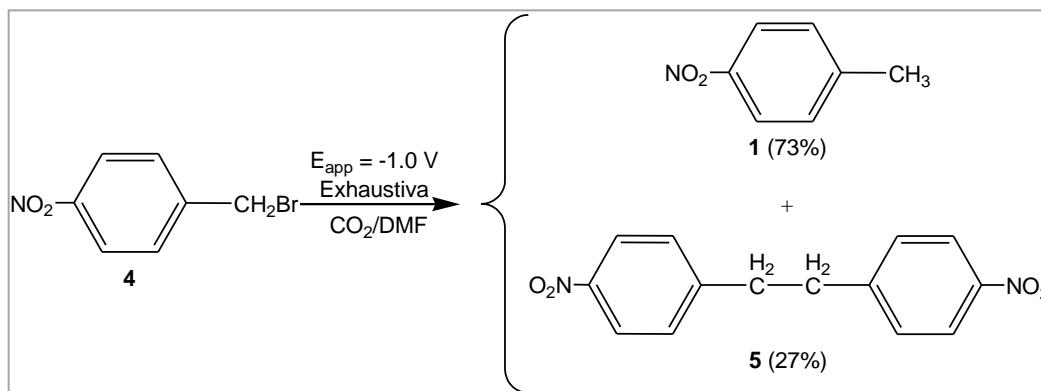


La síntesis de **2** y **3** se realiza a partir de la electrólisis de una disolución de **1** 14.3 mM, previamente saturada con CO<sub>2</sub>, en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo, a un potencial de -1.80 V (vs SCE) pasando una carga total correspondiente a 5F y con burbujeo de CO<sub>2</sub> en el medio. Los productos de la reacción se separan con tolueno/H<sub>2</sub>O y purifican por cromatografía semipreparativa de capa fina utilizando hexano:diclorometano (1.5:8.5). La caracterización (RMN <sup>1</sup>H, CG, CG-EM) de los compuestos **2** y **3** se especifica a continuación.

**4,4'-dimetilazobenceno (2):** **EM** (70 eV): m/z (%) 210.1 (22) [M<sup>+</sup>], 165.1 (5), 119.1 (13), 91.1 (100), 65.1 (21)<sup>[1]</sup>; **RMN <sup>1</sup>H** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2.43 (s, 6H), 7.31 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.81 (d, J = 8.3 Hz, 4H).

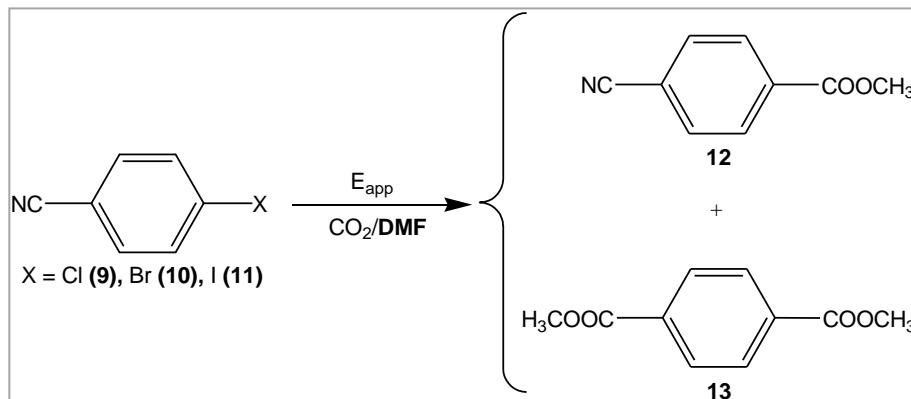
**4,4'-azoxitolueno (3):** **EM** (70 eV): m/z (%) 226.1 (27) [M<sup>+</sup>], 183.1 (11), 119.1 (11), 91.1 (100)<sup>[1]</sup>.

**2) 4,4'-dinitrobencilo (5) a partir de bromuro de 4-nitrobencilo (4)**



El compuesto **5** se obtiene de la electrólisis exhaustiva de una disolución de **4** 12.0 mM, previamente saturada de  $\text{CO}_2$  y con un burbujeo continuo de este, en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, aplicando un potencial de -1.00 V (vs SCE). Los productos de reacción son analizados directamente del crudo de reacción y caracterizados (RMN <sup>1</sup>H y CG) por comparación con muestras puras.

**3) 4-Cianobenzoato de metilo (12) y dimetil tereftalato (13) a partir de halobenzonitrilos (Cl (9), Br (10), I (11))**



La síntesis electroquímica de **12** y **13** se realiza a partir de la electrólisis de una disolución de **10** 10.0 mM en DMF, 0.1 M de TEABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo, a un potencial de -2.10 V (vs SCE) pasando una carga total correspondiente a 2F y bajo corriente de  $\text{CO}_2$ . Al finalizar la electrólisis se añaden 4 equivalentes de  $\text{CH}_3\text{I}$  (200  $\mu\text{l}$ ) y, por último, se burbujea la disolución con  $\text{N}_2$ . Los productos de la reacción se separan con agua ácida/éter y purifican por cromatografía de capa fina semipreparativa utilizando hexano:diclorometano (4:6). La caracterización (RMN <sup>1</sup>H, CG, CG-EM) de los compuestos **12** y **13** se especifica a continuación:

**4-Cianobenzoato de metilo (12):** EM (70 eV): m/z (%) 161.0 (73) [M<sup>+</sup>], 130.0 (100) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>O], 102.1 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>], 75.0 (3)<sup>[1]</sup>; RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 3.90 (s, 3H), 7.84 (d, J = 8.71 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 8.71 Hz, 2H)<sup>[2]</sup>; **Potencial (E<sup>0</sup>):** -1.57 V (vs SCE). La onda de reducción de **12** es una onda reversible en barridos catódicos con un potencial de pico de -1.63 V (vs SCE), una anchura de pico de 81 mV y un valor de I<sub>pc</sub>/c·v<sup>1/2</sup> de 6.5, tratándose de una transferencia electrónica rápida a un electrón.

**Dimetil tereftalato (13):** EM (70 eV): m/z (%) 194.0 (13) [M<sup>+</sup>], 179.0 (3) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 163.0 (100) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>O], 135.0 (22) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>], 120.0 (8), 103.0 (14)<sup>[1]</sup>; RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 3.90 (s, 6H), 8.08 (s, 4H)<sup>[3]</sup>.

Los productos **12** y **13** se obtienen de forma análoga a la explicada anteriormente para **10** utilizando como reactivos de partida **9** y **11**. La tabla 1 resume las condiciones utilizadas para cada uno de ellos y los rendimientos obtenidos.

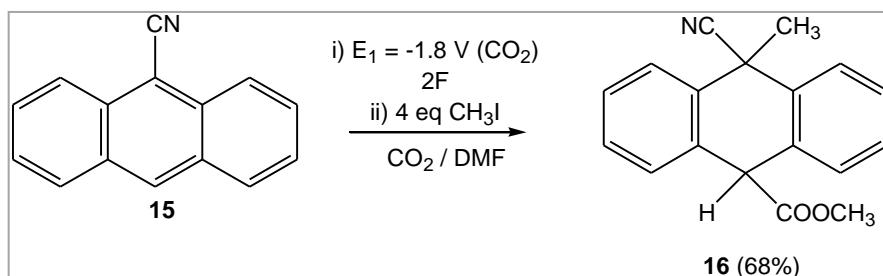
X	Cl (9) <sup>(b)</sup>	Br (10) <sup>(b)</sup>	I (11) <sup>(b)</sup>
<b>4-cianobenzoato (12)</b>	15%	27%	16%
<b>Dimetil tereftalato (13)</b>	23%	18%	12%
<b>Condiciones<sup>(a)</sup></b>	E <sub>app</sub> = -2.15 V 1.7F	E <sub>app</sub> = -2.10 V 2F	E <sub>app</sub> = -2.10 V 1.7F

**Tabla 1.** Condiciones y rendimiento de productos obtenidos en las electrólisis de **9**, **10** y **11**. Valores de potencial vs SCE. <sup>(a)</sup> Las condiciones de electrólisis especifican el potencial aplicado y la carga. <sup>(b)</sup> La diferencia de rendimiento corresponde a producto de partida.

- 4) 10-ciano-10-metil-9-hidro-9-antracenocarboxilato de metilo (16) a partir de 9-cianoantraceno (15)

La síntesis electroquímica de **16** se realiza a partir de la electrólisis de una disolución de **15** 10.0 mM en DMF, 0.1 M de TEABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo. Se utilizan 4 métodos para la obtención de **16**, en todos ellos en la primera etapa se aplica un potencial de reducción a -1.80 V (vs. SCE) con burbujeo de CO<sub>2</sub>, hasta pasar 2F de carga. A continuación, se especifica las etapas posteriores a la reducción para cada uno de ellos.

**MÉTODO I**



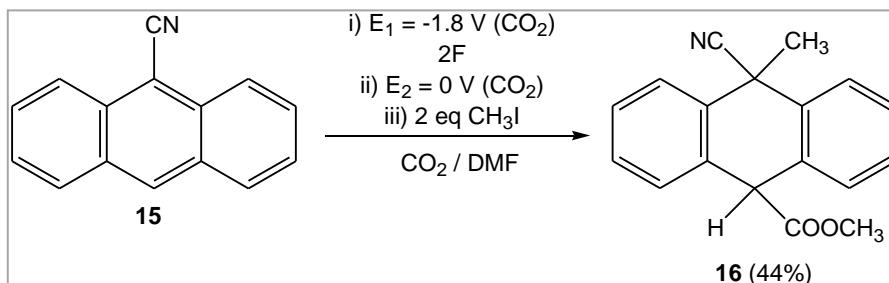
En una segunda etapa se añaden 4 equivalentes de  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $200 \mu\text{l}$ ) y se burbujea la disolución con  $\text{N}_2$ . Los productos se separan con agua ácida/éter y purifican por cromatografía por capa fina semipreparativa utilizando hexano:diclorometano (4:6). Se obtienen como subproductos 10-ciano-9-antracenocarboxilato de metilo (**17**) (2%) y 10-ciano-9,10-dihidro-9-antracenocarboxilato de metilo (**18**) (6%). A continuación se muestra la caracterización de los compuestos obtenidos.

*10-ciano-10-metil-9-hidro-9-antracenocarboxilato de metilo (16): EM (70 eV): m/z (%)* 277.1 (8) [ $\text{M}^+$ ], 218.2 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ], 203.2 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ], 191.2 (10), 176.1 (10); **RMN**  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.00 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 5.14 (s, 1H), 7.42 (m, 6H), 7.86 (d,  $J = 7.81 \text{ Hz}$ , 2H).

*10-ciano-9-antracenocarboxilato de metilo (17): EM (70 eV): m/z (%)* 261.1 (100) [ $\text{M}^+$ ], 246.1 (4) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 230.1 (79) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$ ], 202.1 (69) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ], 175.1 (21), 101.0 (17), 87.1 (18).

*10-ciano-9,10-dihidro-9-antracenocarboxilato de metilo (18): EM (70 eV): m/z (%)* 263.1 (10) [ $\text{M}^+$ ], 204.1 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ], 176.1 (12), 151.1 (6), 88.1 (7).

**MÉTODO II**

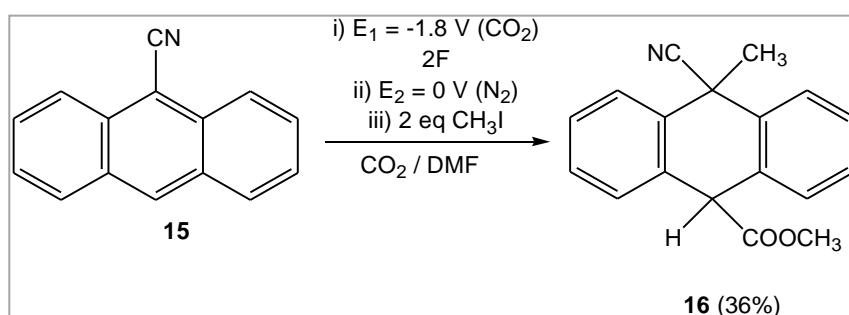


Después de finalizar la reducción se aplica un potencial de oxidación a 0.00 V (vs SCE) con burbujeo de  $\text{CO}_2$ . Por último, se añaden 2 equivalentes de  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $100 \mu\text{l}$ ) y se burbujea la disolución con  $\text{N}_2$ . La separación y purificación se llevan a cabo de

igual forma que en el método I. Se obtiene como subproducto de reacción 9-metil-10,10-dihidro-9-cianoantraceno (**19**) (18%), el cual se caracteriza a continuación:

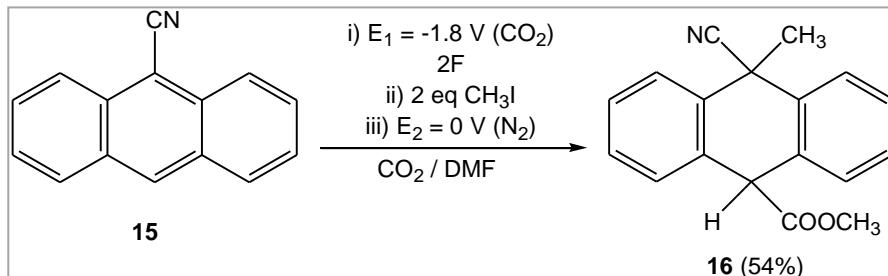
**9-metil-10,10-dihidro-9-cianoantraceno (19): EM** (70 eV): m/z (%) 219.2 (7) [M<sup>+</sup>], 204.2 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 176.1 (11).

### **MÉTODO III**



En segundo lugar se realiza una oxidación aplicando un potencial de 0.00 V (vs SCE) con un burbujeo de N<sub>2</sub>. Finalmente, se añaden 2 equivalentes de CH<sub>3</sub>I (100 µl), homogeneizando la disolución con corriente de N<sub>2</sub>. La separación y purificación se llevan a cabo tal y como se indica en el método I. Los subproductos de la reacción son **17** (4%) y **19** (15%), véase caracterización en apartados anteriores.

### **MÉTODO IV**



En una segunda etapa se añaden 2 equivalentes de CH<sub>3</sub>I (100 µl) y, por último, oxidamos a un potencial de 0.00 V (vs SCE) con burbujeo de N<sub>2</sub>. La separación y purificación se llevan a cabo de igual forma que en el método I. Se obtienen como subproductos de la reacción los compuestos **17** (3%), **18** (11%) y **19** (3%), véase caracterización en apartados anteriores.

### 4.3. Instrumentación y metodología

#### 4.3.1. Técnicas electroquímicas utilizadas: voltametría cíclica y electrólisis

##### i. Instrumentación

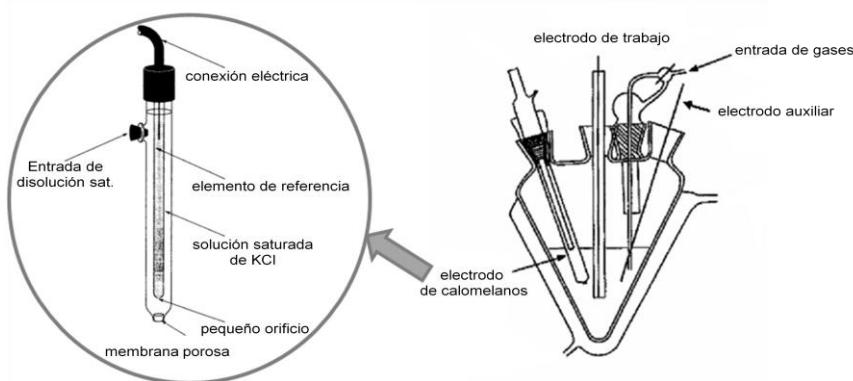
- Aparatos electroquímicos

En electrólisis el potenciómetro utilizado es un modelo 273A fabricado por EG&G Princeton Applied Research (PAR). En voltametría cíclica a bajas velocidades los experimentos se realizan con el mismo potenciómetro (PAR) controlado por PC mediante el software Powersuite V2.46.

Los experimentos de voltametría cíclica a altas velocidades (cinética electroquímica) se realizan con un generador Tacussel modelo GSTP4, la respuesta electroquímica (curva I-E) se recoge por el conjunto de un osciloscopio Tecktronic modelo 2212 y un plotter HP modelo 7475A.

- Celda electroquímica

La celda electroquímica utilizada en voltametría cíclica es una celda cónica de cinco bocas con una capacidad de 10 ml (figura 1).



**Figura 1.** Celda electroquímica cónica y electrodo saturado de calomelanos (SCE)

En una de las bocas se coloca la entrada del gas ( $N_2$ , Ar o  $CO_2$ ) a través de un burbujeador, que permite circular el gas por toda la disolución y la eliminación de oxígeno presente en esta. La entrada del gas inerte se regula a través de una llave de tres pasos. Por otro lado, tres de las otras cuatro bocas las ocupan los electrodos. En una situamos el electrodo de referencia (ER), un electrodo saturado de calomelanos (SCE), en otra de las bocas se coloca el contraelectrodo (CE), un

electrodo de platino ( $d = 1 \text{ mm}$ ) y, por último, se coloca el electrodo de trabajo (WE), de mercurio (Hg) o carbono vítreo ( $C_{\text{vítreo}}$ ;  $d = 0.9 \text{ mm}$ ).

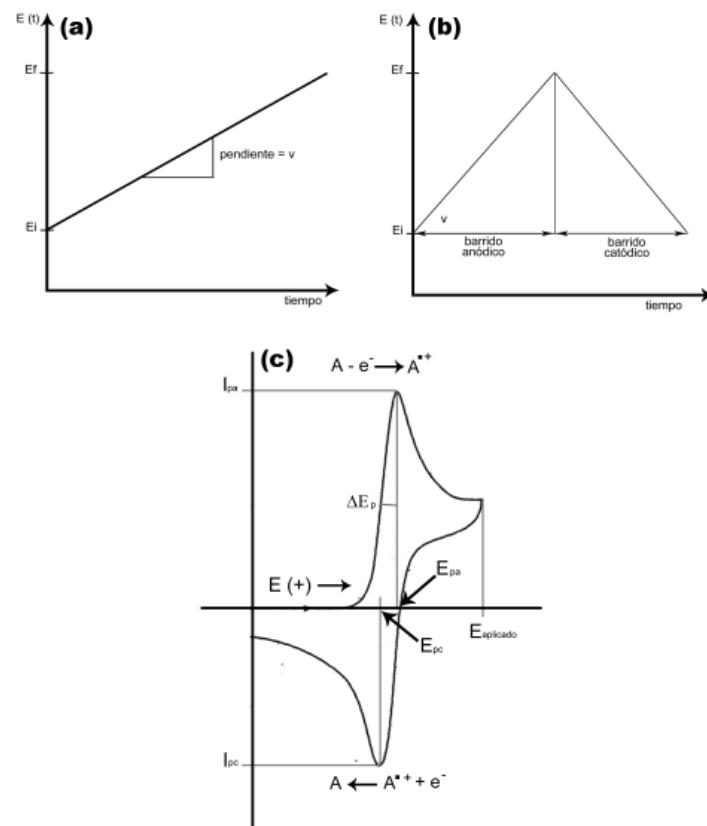
En electrólisis la celda electroquímica utilizada será la misma que en el estudio por voltametría cíclica pero los electrodos utilizados se caracterizan por tener un área mayor que los utilizados en voltametría cíclica, por lo tanto, como electrodo de trabajo (WE) utilizaremos una barra de  $C_{\text{grafito}}$  ( $S = 8.1 \text{ cm}^2$ ), un contraelectrodo de Pt separado de la disolución de la celda por un puente salino que contiene una disolución del electrolito de fondo de la misma concentración que en la celda de trabajo (el electrolito de fondo en la celda de trabajo permite minimizar la resistencia de la disolución y eliminar el transporte por migración de las especies que queremos electrolizar) y, por último, un electrodo SCE.

### ii. Fundamentos teóricos

- Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es un método electroquímico transitorio no destructivo de microelectrólisis, por lo tanto, la sustancia electroactiva llega al electrodo por difusión ( $c(x,t)$ ) y la relación área del electrodo/volumen de la disolución es pequeña. No existe migración de la sustancia electroactiva porque este proceso lo realiza mayoritariamente el electrolito de fondo presente, en exceso (100 veces más concentrado que la SEA), en la disolución. La voltametría clásica permite velocidades de barrido de potencial comprendidos entre 0.05 – 1000 V/s.

La señal eléctrica utilizada en esta técnica es una señal potencial-tiempo:  $E(t) = E_i \pm vt$ , donde  $E(t)$  es el potencial en el tiempo,  $E_i$  el potencial inicial,  $v$  la velocidad de variación del potencial (pendiente de la recta, V/s) y  $t$  el tiempo. En voltametría lineal se aplica sobre un electrodo de trabajo una rampa de potencial que varia linealmente con el tiempo respecto a un electrodo de referencia, figura 2a. En voltametría cíclica, una vez se ha llegado al valor de potencial final ( $E_f$ ), se registra un barrido de potencial a la misma velocidad,  $v$ , hacia el potencial inicial, figura 2b. La respuesta eléctrica del sistema se obtiene registrando un voltágrafo, figura 2c, representación gráfica de la intensidad de corriente respecto al potencial aplicado, para su posterior estudio.



**Figura 2.** (a) Voltametría lineal  $E = f(t)$ . (b) Voltametría cíclica  $E = f(t)$ . (c) Respuesta del sistema  $I = g(E)$ .

La curva intensidad-potencial (voltagrama) viene caracterizada por una intensidad de pico ( $I_p$ ), un potencial de pico ( $E_p$ ), y una anchura de pico ( $\Delta E_p = E_p - E_{p/2}$ , donde  $E_{p/2}$  es el valor del potencial cuando la intensidad es  $I_p/2$ ).

En el voltograma anterior, figura 2c, se observa un pico de oxidación ( $E_{pa}$ ) y un pico de reducción ( $E_{pc}$ ) pudiendo caracterizar los valores de  $I_p$  y  $\Delta E_p$  para todos ellos. El número de picos de la curva está relacionado con el número de transferencias electrónicas y la intensidad de pico con el número de electrones implicados en estas transferencias. Así pues una reacción de transferencia electrónica viene caracterizada por su potencial estándar ( $E^0 = (E_{pc} + E_{pa})/2$ ), su constante de transferencia electrónica estándar ( $k_s$ ) y el coeficiente de transferencia electrónica ( $\alpha$ ). Además para calcular el número de electrones transferidos se utiliza el valor de función de corriente:  $I_p / (c \cdot \sqrt{v})$  que depende de la superficie, naturaleza del electrodo y

tipo de transferencia electrónica (rápida o lenta). El mecanismo de la reacción electroquímica determina la forma de la curva  $I-E$  y sus parámetros característicos. La dependencia de  $E_p$  con la velocidad de variación de potencial ( $v$ ) y la

concentración determina la etapa determinante de velocidad del mecanismo de reacción, tabla 2 [4].

En el caso de los mecanismos 1 y 2 hay una reacción en una etapa de transferencia electrónica (ET) la diferencia se establece según el valor de  $k_s$ . En 1, la ET es rápida y no se observa variación de  $\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$  y  $\frac{\partial E_p}{\partial \log c}$ . En 2, la transferencia electrónica es lenta y  $\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$  tiene un valor de  $\frac{-29.6}{\alpha}$  y no hay variación de  $\frac{\partial E_p}{\partial \log c}$ . En los casos 3, 4 y 5 a la primera etapa de transferencia electrónica se le asocia una reacción química irreversible. A una primera transferencia electrónica rápida se le asocia una reacción química irreversible de orden uno, en el caso 3 y de orden dos, en el caso 4. Por último, a una primera etapa de transferencia electrónica lenta se le asocia una reacción química irreversible de segundo orden en el caso 5. Todos los casos descritos se encuentran en la tabla 2.

		$\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$	$\frac{\partial E_p}{\partial \log c}$
1	$A + e^- \xrightleftharpoons[k_s \rightarrow \infty]{}$ B	0	0
2	$A + e^- \xrightleftharpoons[k_s \rightarrow 0]{}$ B	$-29.6/\alpha$	0
3	$A + e^- \xrightleftharpoons[k_s \rightarrow \infty]{}$ B B $\xrightarrow{k}$ C	-29.6	0
4	$A + e^- \xrightleftharpoons[k_s \rightarrow \infty]{}$ B 2B $\xrightarrow{k}$ C	-19.6	-19.6
5	$A + e^- \xrightleftharpoons[k_s \rightarrow 0]{}$ B 2B $\xrightarrow{k}$ C	$-19.6/\alpha$	$-19.6/\alpha$

**Tabla 2.** Valores de  $\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$  y  $\frac{\partial E_p}{\partial \log c}$  para diferentes mecanismos de reacción

El análisis de las curvas I-E para diferentes concentraciones y velocidades permite determinar los parámetros termodinámicos,  $E^0$ ; y los parámetros cinéticos,  $k_s$ ,  $\alpha$  y  $k$ .

- Electrólisis

La electrólisis es una técnica electroquímica de síntesis, por lo tanto, la relación área del electrodo/volumen de disolución es grande. A diferencia de la voltametría cíclica la electrólisis es un proceso electroquímico en el que el transporte de materia es por difusión y convección, el cual conseguimos gracias al burbujeo continuo de un gas en el interior de la celda: N<sub>2</sub>, Ar o, en nuestro caso, directamente con uno de los reactivos (CO<sub>2</sub>). La respuesta I-t muestra el cambio en el gradiente de concentración en la superficie del electrodo. La electrólisis sigue la ley de Faraday, Q = nzF (donde n es el número de moles de SEA en disolución, z el número de electrones asociado a la transferencia electrónica y F es la constante de Faraday (96500 C/mol)) que permite calcular la cantidad de carga que equivalen al paso de un electrón y controlar la evolución del proceso.

El tipo de electrólisis realizada será a potencial controlado (E<sub>app</sub>) ya que permite controlar la reacción de transferencia electrónica que ocurre en la celda y obtener el producto deseado.

### iii. Metodología

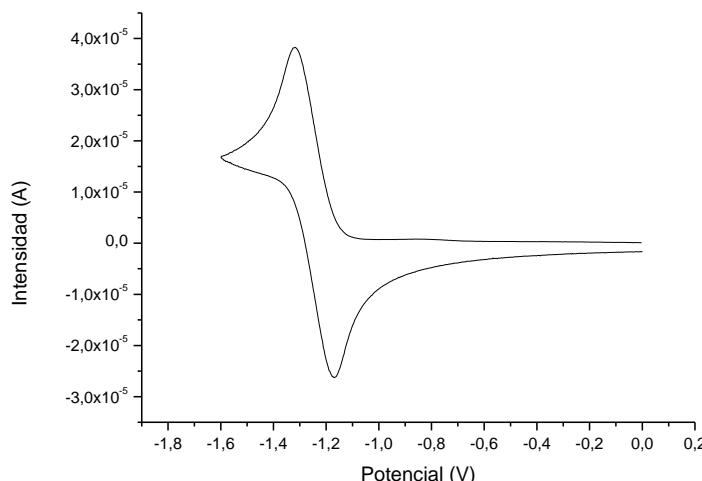
- Voltametría cíclica

En primer lugar se prepara una disolución, de concentración conocida (1.0 – 25.0 mM), en DMF de la sustancia electroactiva (SEA) que contenga una cantidad correspondiente a 0.1 M de electrolito de fondo (EF), TBABF<sub>4</sub> o TEABF<sub>4</sub>. Una vez la disolución esta dentro de la celda se desoxigena con una corriente de gas inerte, Ar o N<sub>2</sub>, proceso que repetiremos entre medidas. El electrodo de trabajo se pulir al inicio de las medidas y después de cada serie o cada medida dependiendo del tipo de SEA que se estudie.

Los estudios de voltametría cíclica se llevan a cabo a diferentes velocidades (0.05 a 25 V/s) y concentraciones. Estos estudios permiten registrar curvas I-E, de las que posteriormente se determina las características electroquímicas (E<sub>p</sub>, ΔE<sub>p</sub>, I<sub>p</sub>/c·(v)<sup>1/2</sup>) de la especie estudiada.

La medida de función de corriente (I<sub>p</sub>/c·(v)<sup>1/2</sup>) para un electrodo de trabajo, disolvente y electrolito de fondo se determina para una sustancia patrón que tenga una transferencia rápida y monoelectrónica, en este trabajo utilizaremos la fluorenona como sustancia patrón.

Se ha estudiado electroquímicamente una disolución de fluorenona 9.0 mM en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> como electrolito de fondo y un electrodo de C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo, figura 3.



**Figura 3.** Voltametría cíclica de la primera transferencia electrónica de una disolución de fluorenona 9.0 mM en DMF, 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> y un electrodo de C<sub>vitreo</sub>. Barrido de potencial 0.0/-1.6/0.0 V a una velocidad de 0.5 V/s. Valores de potencial vs SCE.

La onda de reducción de la fluorenona, figura 3, es reversible en todo el rango de velocidades estudiado (0.3 hasta 1 V/s) y corresponde a una transferencia monoelectrónica rápida con un potencial estándar ( $E^\circ$ ) de -1.23 V (vs SCE).

La tabla 3 recoge los parámetros electroquímicos característicos de la fluorenona en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> y C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo.

v (V/s)	$E_{pc}$ (V)	$I_{pc}$ ( $\mu$ A)	$E_{pa}$ (V)	$E^\circ$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)	$I_{pc}/c \cdot (v)^{1/2}$
0.5	-1.32	3.84E+01	-1.17	-1.25	89	6.06
0.1	-1.29	1.88E+01	-1.19	-1.24	74	6.63
0.3	-1.31	3.06E+01	-1.18	-1.24	80	6.23
0.5	-1.32	3.86E+01	-1.17	-1.25	88	6.09
0.7	-1.32	4.47E+01	-1.17	-1.25	86	5.96
1	-1.34	5.23E+01	-1.16	-1.25	97	5.83
0.5	-1.32	3.85E+01	-1.17	-1.25	90	6.07
<b>Promedio</b>				-1.25	86	
<b>Error</b>	0.01			0.01	7	

**Tabla 3.** Parámetros electroquímicos característicos de la primera transferencia electrónica de una disolución de fluorenona 9.0 mM en DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, C<sub>vitreo</sub> como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas a ( $\mu$ A/mM·(V/s)<sup>1/2</sup>). Valores de potencial vs SCE.

Los valores de la función de corriente, tabla 3, permiten afirmar que en las condiciones de trabajo (DMF, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> y WE = C<sub>vitreo</sub>) un electrón es equivalente a un valor de  $I_{pc}/c \cdot (v)^{1/2} = 6.1 \pm 0.3$ .

La superficie del electrodo de trabajo ha sido calculada mediante la siguiente ecuación [4]:

$$I_{pc} = 0.446 F S C^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{FV}{RT}} \text{ donde } D = 1.10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{[5]}$$

El valor de la superficie del electrodo (S) permite calcular con exactitud el diámetro del mismo,  $d = 0.9 \text{ mm}$ .

Si la sustancia electroactiva estudiada es  $\text{CO}_2$  el sistema de trabajo debe ser estanco hasta el final del estudio. El electrodo de trabajo utilizado es Hg, por lo tanto, aunque no es necesario que sea pulido entre medidas si es necesaria su calibración para cada experimento, ver *resultados y discusión*.

- Electrólisis

En primer lugar se prepara una disolución de la SEA de concentración conocida (10.0 – 25.0 mM) que se quiere electrolizar con la cantidad de electrolito de fondo ( $\text{TBABF}_4$  o  $\text{TEABF}_4$ ) necesaria para una concentración 0.1 M.

Las electrólisis se llevan a cabo a un potencial de pico aproximadamente 100 mV más positivo o más negativo que el potencial de pico que presenta la SEA. La electrólisis no se da por finalizada hasta que se ha pasado bien la carga deseada calculada según la ley de Faraday o bien la intensidad final es un 10% de la intensidad inicial (electrólisis exhaustiva).

El tratamiento posterior de la muestra electrolizada se lleva a cabo de dos formas diferentes. Para nitroderivados la muestra se trata con agua/tolueno en la misma proporción, realizando extracciones de la fase acuosa con tolueno (x3) y posteriormente se trata la fase orgánica con agua, esto permite separar los productos orgánicos del electrolito de fondo, ya que este es soluble en agua y muy poco soluble en tolueno. Para derivados de tipo ciano las extracciones se realizan con éter/agua ácida (1 M HCl), realizando extracciones de la fase orgánica con agua acidificada (x3), después con agua (x2) y, por último, se trata la fase acuosa con éter. En todos los casos la fase orgánica resultante se seca con sulfato sodio anhidro. Posteriormente, se filtra y se evapora el disolvente en el rotavapor. Finalmente, se analiza el crudo de reacción por: RMN  $^1\text{H}$ , CG, CG-EM, en algunos casos se purifican y se separan los productos mediante cromatografía de capa fina semipreparativa.

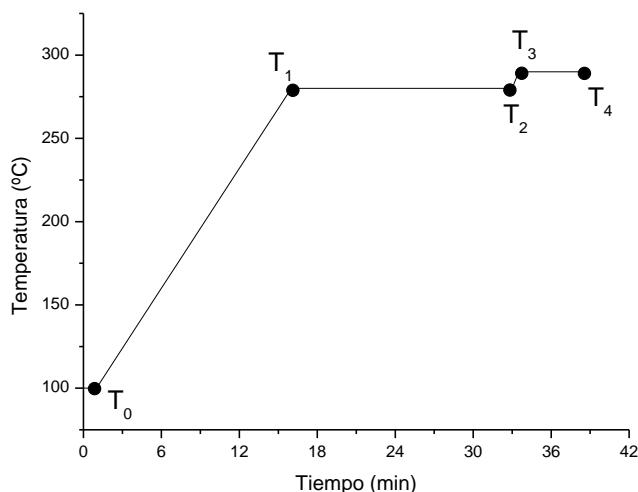
#### **4.3.2. Técnicas químicas utilizadas**

##### i. Cromatografía de gases (CG)

El instrumento utilizado para el análisis mediante cromatografía en fase gas es el Clarus 500 de Perkin Elmer. El gas portador es helio y la columna utilizada es del tipo Elite-5, con un diámetro interno de 0.25 mm y 30 m de longitud. El detector del cromatógrafo es un detector de ionización por llama (FID). La temperatura del inyector se fija a 350°C y la rampa de temperatura óptima para analizar los reactivos y productos se define en la tabla y figura 4.

Temperatura horno (°C)	v (°C/min)	T (°C)	Δt (min)
$T_0$	0	100	1
$T_1$	25	280	17
$T_2$	0	280	16
$T_3$	20	290	0.5
$T_4$	0	290	5

**Tabla 4.** Parámetros experimentales que definen la rampa de temperatura de la figura 4.



**Figura 4.** Condiciones experimentales utilizadas en cromatografía de gases.

##### ii. Cromatografía líquida (HPLC)

Los análisis realizados por cromatografía en fase líquida se llevan a cabo con un cromatógrafo Shimadzu LC – 10AT VP con un detector UV – Visible Agilent 1100 series.

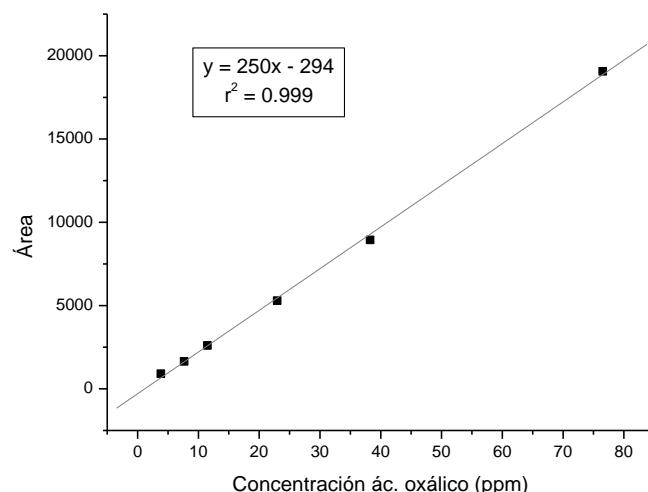
#### **RECTA PATRÓN DE ÁCIDO OXÁLICO**

El análisis de ácido oxálico por HPLC se realiza con una columna de análisis de ácidos orgánicos de tipo Aminex HPX – 87H, de tipo exclusión iónica, con un

diámetro interno de 7.8 mm y una longitud de 300 mm. Se utiliza un flujo 0.5 ml/min y una fase móvil 0.005 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se preparan los patrones disolviendo 100 µl de una disolución 0.1 M de TBABF<sub>4</sub> en DMF, una gota de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y la cantidad necesaria de una disolución de ácido oxálico conocida para conseguir la concentración deseada. Se enrasa con agua destilada. El pico característico de ácido oxálico tiene un tiempo de retención de 8.10 ± 0.07 min. La tabla 5 recoge los valores de la curva de calibración de patrones de ácido oxálico para su posterior cuantificación en muestras problema. Estos valores se representan en la figura 5.

Concentración (ppm)	Área	t (min)
3.8	911	8.2
7.7	1650	8.1
11.5	2605	8.1
23.0	5298	8.1
38.3	8942	8.1
76.5	19064	8.0

**Tabla 5.** Valores de la recta de calibración de ácido oxálico.



**Figura 5.** Recta de calibrado del ácido oxálico.

### iii. CG acoplado a espectrometría de masas (CG-EM)

Los análisis se realizan en un aparato de CG acoplado a un detector de masa Agilent Technologies 7890A GC system (Unidad de Química Orgánica de la UAB)

### iv. Resonancia magnética nuclear (RMN <sup>1</sup>H)

Los análisis por resonancia magnética nuclear de protón (RMN <sup>1</sup>H) se realizan en un Bruker DPX250 (250MHz) y un Bruker Avance DPX-360 (360MHz), disponibles en

el servicio de RMN de la UAB. Los espectros son tratados con el software TOPSPIN 1.3.

#### **4.3.3. Caudalímetro másico.**

El caudalímetro utilizado para suministrar CO<sub>2</sub> en la celda de trabajo es un caudalímetro El-Flow Bronkhorst controlado por el software Control FlowDDE v4.58 y FlowView v115. Capacidad del caudalímetro 10 ml/min.

#### **CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

El cálculo de la concentración de CO<sub>2</sub> (mM) en disolución se realiza a partir del tiempo de burbujeo (t (min)), el flujo en las condiciones de trabajo ( $J_{293^{\circ}\text{C},1\text{atm}} = 1.6 \text{ ml/min}$ ), la pureza del CO<sub>2</sub> ( $\gamma = 0.9999$ ), la densidad del CO<sub>2</sub> en las condiciones de trabajo ( $\rho_{293^{\circ}\text{C},1\text{atm}} = 1.744 \text{ g/l}$ ), el volumen de disolución ( $V = 10 \text{ ml}$ ) y la masa molecular ( $M = 44.01 \text{ g/mol}$ ). A continuación, se muestra la ecuación utilizada para determinar la concentración de CO<sub>2</sub> en disolución.

$$[\text{CO}_2] = \frac{t \cdot J \cdot \gamma \cdot \rho}{V \cdot M} \cdot 1000 = 6.34 \cdot t$$

#### **4.4. Bibliografía**

- [1] Wiley 275, biblioteca de espectros de masa.
- [2] <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR003582.PDF>.
- [3] <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR002329.PDF>
- [4] Andrieux, C.P.; Savéant, J.M. *Electrochemical reactions in investigations of rates and mechanism of reaction techniques of chemistry*. 4<sup>a</sup> ed. Nueva York: Wiley, 1986. Vol. 6, p. 305.
- [5] Nagaoka, T.; Okazaki, S. *Journal of Physical Chemistry*. 1985, 89(11), p. 2340.