

ESTUDIO MICROELECTROANALÍTICO DE FERROCENO EN UN LÍQUIDO IÓNICO: TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-4-METIL-PIRIDINIO

A. García Mendoza, A. de Santiago Zárate, J.A. Baeza Reyes 

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

● Resumen

En este trabajo se describe un estudio comparativo de la electrooxidación del ferroceno en acetonitrilo, como medio de referencia, y en un líquido iónico (tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridinio) como medio de estudio. Se describe el trabajo de construcción de una microcelda analítica ($V \leq 1000 \mu\text{L}$) que permite realizar ensayos electroquímicos en medio acuoso y no acuoso, así como la construcción de un juego de microelectrodos que permiten obtener una respuesta que satisface nuestras necesidades analíticas de medición, monitoreo y especiación de los analitos en cuestión. Para observar el efecto de la oxidación y la reducción del ferroceno en los medios señalados, se utilizó la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica a régimen de difusión pura, a diferentes velocidades de barrido, en condiciones de amortiguamiento del pH en estos medios no acuosos. Se estudió el sistema de referencia para determinar el efecto de reacciones químicas acopladas sobre la electrooxidación del mismo comparativamente en AN y en 1B4MPBF4.

Palabras clave: RTIL, pH, ferroceno, microescala analítica, voltamperometría cíclica.

● Abstract

Electrochemical behavior of ferrocene in acetonitrile and in the ionic liquid 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate, was studied in order to compare electrochemical reactivity in both media. A suitable microcell was designed for cyclic voltammetric experiments with small solvent volumes, $V \leq 500 \mu\text{L}$. Several organic pH buffers developed in our laboratory to control electrochemical pathways in acetonitrile are assayed in this ionic liquid as well.

Keywords: Ionic liquids, pH, ferrocene, cyclic voltammetry.

● Introducción

La electroquímica molecular de sustratos orgánicos en disolventes disociantes orgánicos, como el acetonitrilo (AN), el dimetil sulfóxido (DMSO), el tetrahidrofurano (THF), etcétera, es un área de investigación consolidada y difundida tanto a nivel básico como industrial; sin embargo, el uso de los disolventes orgánicos clásicos conlleva o implica interferencia de las sales orgánicas utilizadas para lograr medios conductores electrolíticos, lo cual representa elevados costos en los procesos de separación de los productos electrogenerados.

Adicionalmente se presentan problemas de toxicidad y recuperación del disolvente /1/.

Los líquidos iónicos son sales que presentan un punto de fusión menor a 100°C están compuestos por un catión robusto y asimétrico de carácter orgánico (tales como N,N-dialquil-imidazodio, amonio cuaternario, fosfonio, piridinio, etcétera) y por un anión convencional. Por tanto, estos sistemas pueden considerarse meramente iónicos, donde la proporción entre cargas es siempre 1 a 1. La importancia de estos sistemas radica en la posibilidad de trabajar con ellos como 'sales fundidas' a temperatura ambiente.

Por su nombre en inglés, los líquidos iónicos son llamados RTILs, *Room Temperature Ionic Liquids* /2/. Los líquidos iónicos presentan una alternativa exitosa a los disolventes orgánicos clásicos. Actualmente es posible encontrar diversas aplicaciones, sintéticas a nivel industrial en estos medios /3/. Sin embargo, la química y la electroquímica de estos medios aún es un campo novedoso de investigación a nivel mundial.

Se ha reportado anteriormente el desarrollo de metodología microelectroanalítica molecular y iónica /4- 6/ usada por Baeza y colaboradores en disolventes no acuosos. En este trabajo, se utilizan microceldas y microelectrodos de trabajo (ET), auxiliares (EA) y de referencia (ER) para el estudio del líquido iónico, con el fin de minimizar las cantidades utilizadas y generar menor cantidad de desechos. También se obtienen los estudios básicos preliminares de un líquido iónico representativo para obtener información electroanalítica nueva, en cuanto al comportamiento del nivel de acidez de este medio de reacción y al comportamiento del sistema redox ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+) /7/, por medio de la utilización de amortiguadores orgánicos publicados en nuestro laboratorio en acetonitrilo puro.

● Metodología

Materiales y equipos

Para los ensayos electroquímicos por imposición de potencial, se utilizó un potenciostato/galvanostato, marca Tacussel®, modelo PGP201 acoplado a un graficador XY Yokogawa®, 3025. Se empleó una celda de vidrio de 1 mL para los ensayos electroquímicos, así como un juego de microelectrodos construidos para tal fin: ET: Pt, con una superficie geométrica de $0,0078 \text{ cm}^2$, EA: barra de C, ER: $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}||(\text{medio})||$ (figura 1). Para medir la masa de los reactivos sólidos, se empleó una balanza analítica Sartorius® BP210s, mientras que para los reactivos líquidos se midieron con pipetas automáticas Eppendorf® de diversas capacidades de tirada.

Voltamperometría cíclica en régimen de difusión pura

Para el análisis voltamperométrico se midieron volúmenes de $600 \mu\text{L}$ de cada medio de reacción y se burbujeó con nitrógeno por dos minutos, a fin de desplazar el oxígeno electroactivo. El programa de perturbación respectivo depende del tipo de ensayo analizado, y éste se ejecutó a un ciclo a seis velocidades de

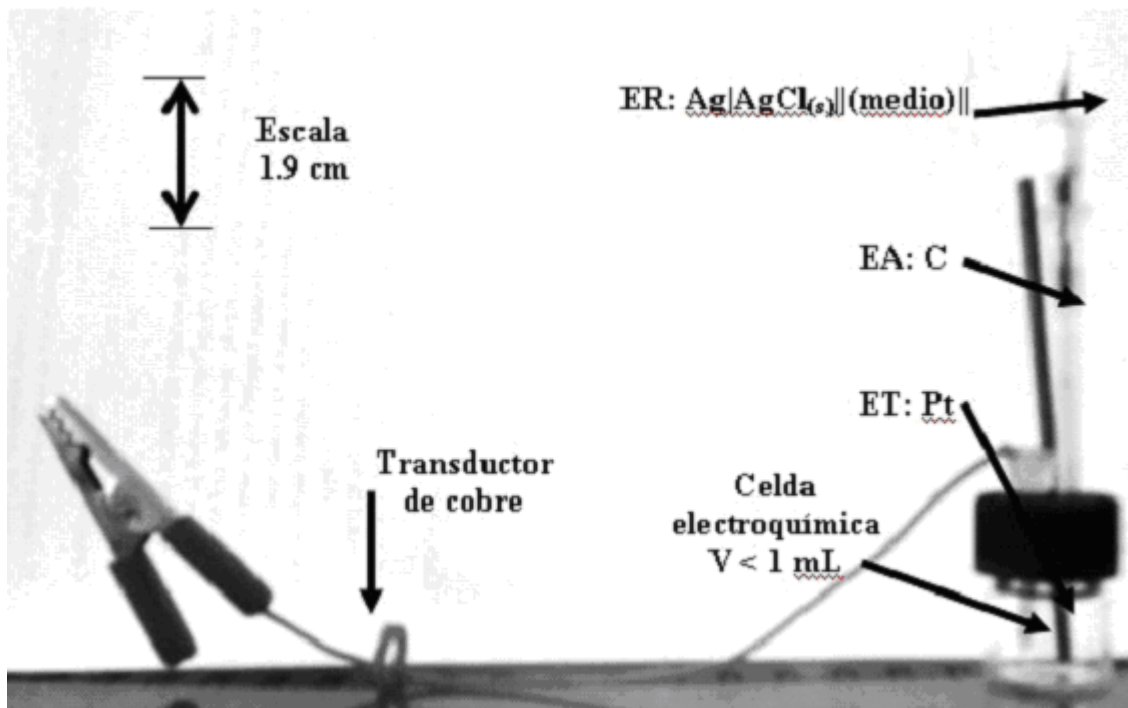


Fig. 1 Celda electroquímica y microelectrodos utilizados

barrido en mV s^{-1} : 25, 50, 100, 250, 500 y 1 000. Los ensayos electroquímicos efectuados en el medio de referencia (AN) requirieron de la presencia de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como electrolito soporte; mientras que los ensayos en el medio de estudio (1B4MPBF4) se realizaron sin la presencia de algún compuesto que cumpliera esta función. En ambos medios, el nivel de acidez fue impuesto a los valores deseados mediante la adición de los siguientes pares ácido-base en una concentración total de ácido y de base (como sal sódica) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: ácido metanosulfónico/matenosulfonato de sodio (HMet/NaMet↓), lutidinio/lutidina (HLut⁺/Lut), ácido benzoico/benzoato de sodio (HBz/NaBz↓) y benzoato de sodio anhidro (NaBz↓). Por otro lado, el ferroceno se utilizó en $C_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ en ambos medios de reacción, y cada solución se preparó con las condiciones de amortiguamiento señaladas. En todo momento, se trabajó a una temperatura de 24°C (room temperature), y entre ensayos se pulió la superficie del electrodo de trabajo con alúmina ($0,05 \mu\text{m}$).

● Resultados

De acuerdo con los sistemas amortiguadores usados, se les asignaron los siguientes valores de pH en AN al prepararse en las condiciones experimentales señaladas: HMet/NaMet↓, $\text{pH} = 6,84$; HLut⁺/Lut, $\text{pH} = 15,0$; HBz/NaBz↓, $\text{pH} = 17,49$;

NaBz↓, $\text{pH} = 20,0/8/$. En el medio de referencia se observa que la ventana electroactiva está en función del pH impuesto. No se aprecia reacción electroquímica alguna asociada al disolvente ni a la presencia del electrolito soporte dentro del dominio de electroactividad. En este medio se obtuvieron los perfiles clásicos de la electrooxidación del ferroceno que, independientemente del pH impuesto en cada medio de reacción, ofrece el mismo comportamiento electroquímico /9/ con un $E_{1/2} = 394,45 \text{ mV/Ag|AgCl}\downarrow$, considerando todas las velocidades de barrido ejecutadas y una $C_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. El cálculo del coeficiente de difusión para el ferroceno en AN devuelve un valor promedio, considerando todos los medios de reacción, $D_0 = 4,48 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, el cual es un valor con un orden de magnitud típico para el ferroceno en este tipo de medios. El análisis de los parámetros electroquímicos por medio de los criterios de Nicholson & Shain /10 - 11/ no demuestra la existencia de reacciones químicas acopladas considerables en el sistema (figura 2).

Los ensayos electroquímicos sobre el medio de estudio demuestran, que la electrolisis del disolvente depende de los niveles de acidez impuestos (figura 3). Dichos resultados se obtuvieron de los voltamperogramas de cada medio de reacción (sólo amortiguador con una $C_T = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). En medios relativamente ácidos (amortiguador HMet/NaMet↓) se observa que

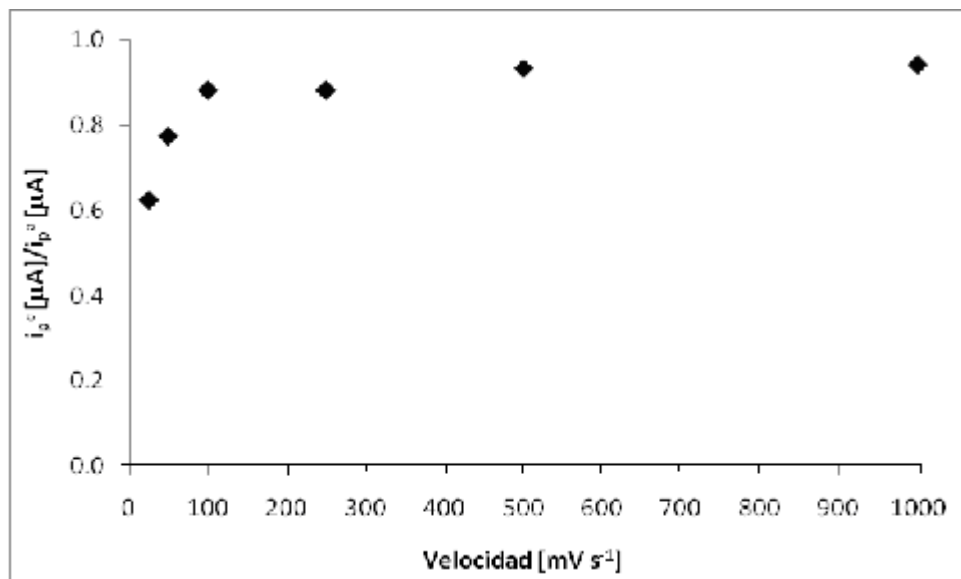


Fig. 2 Cociente de intensidades de corriente de pico para la electrooxidación de ferroceno $C_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, en AN a $\text{pH} = 15,0$ a diferentes velocidades de barrido

la barrera catódica aparece a potenciales positivos, mientras que en el resto de los medios la misma barrera se manifiesta en valores iguales de potencial, $E = -1\ 200\ \text{mV}/\text{Ag}|\text{AgCl}\downarrow$. Por otro lado, la barrera anódica queda definida en $E = 3\ 700\ \text{mV}/\text{Ag}|\text{AgCl}\downarrow$; sin embargo, en la figura 3 se muestra sólo la ventana electroactiva libre de reacciones en el medio.

En los voltamperogramas realizados en 1B4MPBF4, se tomó un volumen de 600 μL de una

solución de ferroceno $0,01\ \text{mol L}^{-1}$ preparada en cada uno de los medios preparados, y se colocó en la celda para realizar un barrido anódico dentro de un intervalo de potencial donde se espera la aparición de las señales características de este sistema. Se observó que el ferroceno presenta la dupla de señales características de la reversibilidad del par redox Fc/Fc^+ (Figura 4). Para todos los medios propuestos, se obtuvo un $E^{\text{E}} = 391,71\ \text{mV}/$

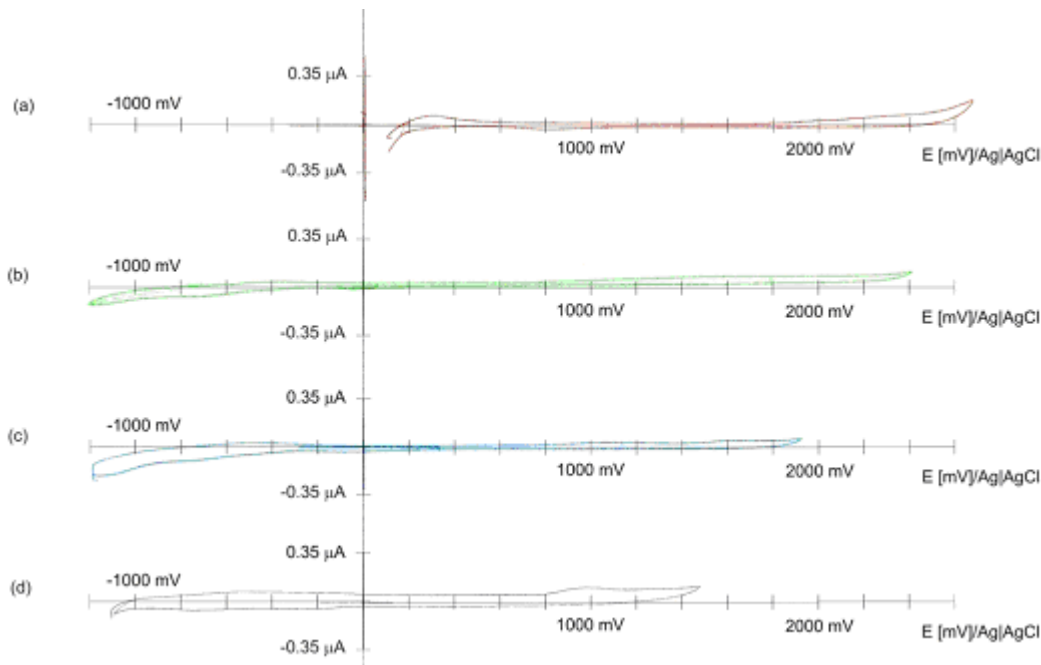


Fig.3 Dominio de electroactividad de 600 mL de los cuatro medios de reacción a $C_T = 0,1\ \text{mol L}^{-1}$ ensayados en 1B4MPBF4 a $100\ \text{mV s}^{-1}$: (a) HMet/NaMet⁻, (b) HLut⁺/Lut⁻, (c) HBz/NaBz⁻, (d) NaBz⁻.

$\text{Ag}|\text{AgCl}\downarrow$. En este disolvente, también fue posible el cálculo del coeficiente de difusión del ferroceno, $D_0 = 6,33 \cdot 10^{-9}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$, a partir de las gráficas $i_p = f(v^{1/2})$, donde se obtiene una tendencia lineal con un $r^2 = 0,998\ 6$, mostrando la utilidad y la reproducibilidad de los resultados ^[12].

Los parámetros electroquímicos de Nicholson & Shain no demuestran la existencia de reacciones químicas ni electroquímicas acopladas dentro del intervalo de potencial analizado, es decir, el cociente de intensidades de corriente de pico para la electrooxidación de ferroceno arroja valores de 1,0 en las diversas velocidades de barrido ensayadas. También se obtuvo una mejor reversibilidad del sistema con respecto a la que presenta en el medio de referencia (AN). La diferencia de potencial de

picos observada para el sistema Fc/Fc^+ es de 60 mV, evidencia una transferencia monoelectrónica.

Se observó, que un análisis voltamperométrico ejecutando un barrido de potencial más allá de los 1 500 mV, presenta una segunda señal de electrooxidación para el ferroceno en el medio de estudio, en $E_a^{\text{P}} = 1\ 640\ \text{mV}/\text{Ag}|\text{AgCl}\downarrow$ (figura 5). Esta reacción es irreversible en todos los medios de reacción y su intensidad se incrementa con la velocidad de barrido. A velocidades de barrido altas (500 y 1000 mV s^{-1}) la señal observada tiene el comportamiento típico de una barrera anódica. Se observó un consumo de ferricinio y la pérdida de reversibilidad sobre el sistema, ya que la intensidad del pico catódico es menor que la del pico anódico.

Este fenómeno es reproducible en todos los medios de reacción ensayados en 1B4MPBF4.

Si se aplican los parámetros de Nicholson & Shain al registro voltamperométrico del

ferroceno de la figura 5, se corrobora que la reversibilidad sobre el sistema Fc/Fc^+ disminuye, e incluso, a velocidades de barrido altas; la señal debida al pico catódico deja de registrarse en el barrido de inversión. Según información de

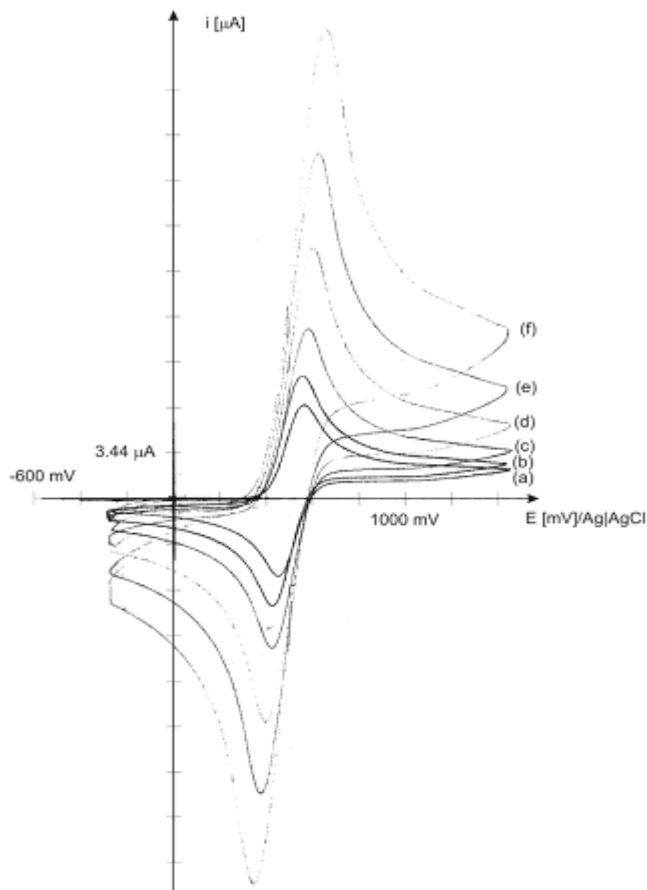


Fig. 4 Electrooxidación de 600 mL de ferroceno $C_0 = 9,5 \text{ mmol L}^{-1}$ en 1B4MPBF4 a diferentes velocidades de barrido en mV s^{-1} : (a) 25, (b) 50, (c) 100, (d) 250, (e) 500 y (f) 1000. $E_i = -220 \text{ mV}$, $E_\lambda = 1150 \text{ mV}$.

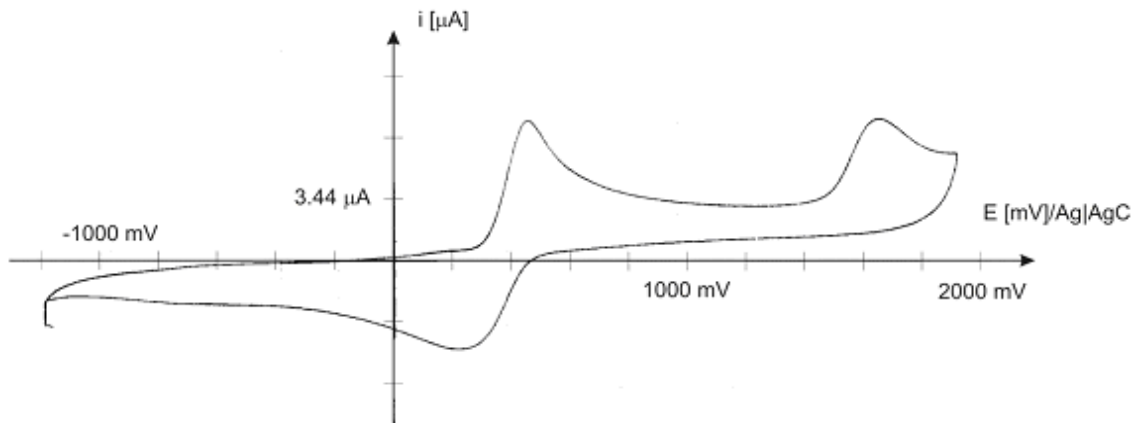


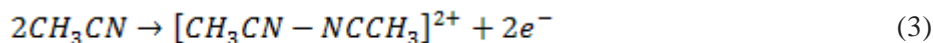
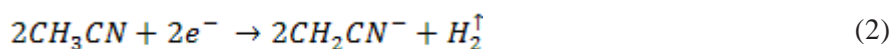
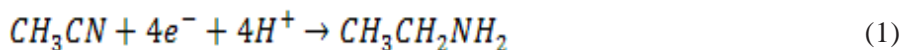
Fig. 5 Electrooxidación 600 mL de ferroceno $C_0 = 9,5 \text{ mmol L}^{-1}$ en 1B4MPBF4 a 100 mV s^{-1} . $E_i = -1220 \text{ mV}$, $E_\lambda = 1950 \text{ mV}$.

la literatura /13, 14/, es posible que la segunda señal de electrooxidación del ferroceno se deba a una reacción de electrooxidación sobre alguno de los anillos Cp, formando dímeros o cadenas poliméricas de corto peso molecular o bien, a una sustitución total de estos anillos sobre el areno.

● Discusión

Se observa, que en AN la barrera catódica está bien delimitada por una reacción de electroreducción

que puede deberse a la formación de etanoamina en medios ácidos (ecuación 1), mientras que para valores de $\text{pH} > 15,0$, la disponibilidad de protones es mínima, por lo que la reacción de electroreducción del disolvente se verá condicionada a la formación del lionato correspondiente (ecuación 2); sin embargo, para la barrera anódica se propone una reacción de electrooxidación que no está reportada, pero que explica el fenómeno de electrólisis del disolvente observado (ecuación 3).



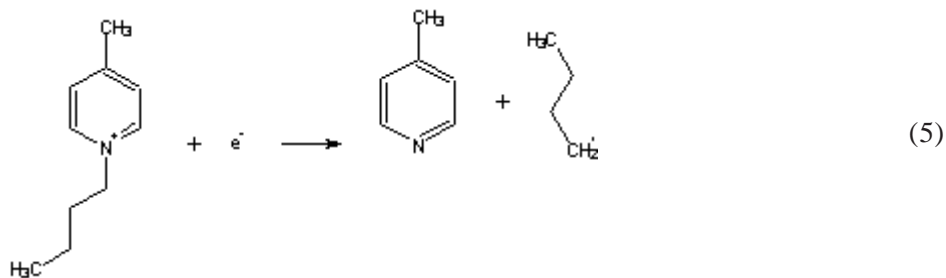
Gracias al análisis de los parámetros de Nicholson & Shain en AN, es posible puntualizar que la electrooxidación del ferroceno en $\text{HBz}/\text{NaBz}\downarrow$, $\text{pH}=17,49$ y en $\text{NaBz}\downarrow$, $\text{pH}=20,0$ presenta una reacción

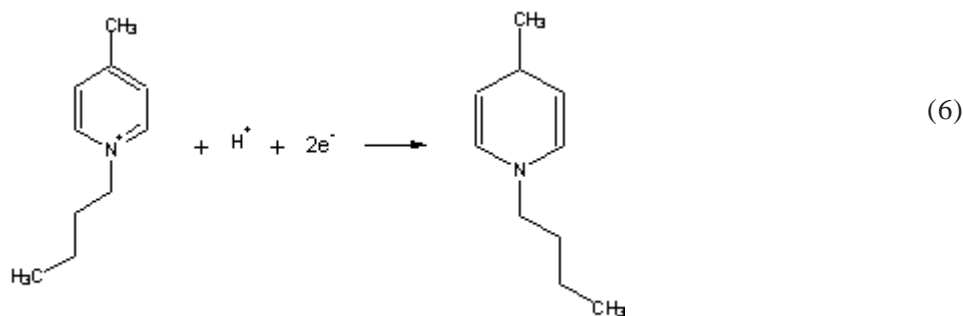
química acoplada que se describe como una transferencia reversible de electrón seguida de una reacción química acoplada (ecuación 4), es decir, un mecanismo ErCr /15/.



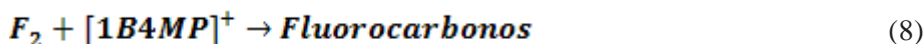
En ambos medios de reacción, se tiene como anión común al benzoato y al TBAP; sin embargo, en los medios de reacción a $\text{pH}= 6,84$ ($\text{HMet}/\text{NaMet}\downarrow$) y $\text{pH}= 15,0$ (HLut^+/Lut) no se encuentra reacción química acoplada según los parámetros citados, y éstos también contienen TBAP. Por lo que se especula, que la especie causante de esta anomalía es el benzoato de ferricinio como par iónico estable en estas condiciones de experimentación.

En el líquido iónico estudiado, se observa que la electrólisis del disolvente se puede explicar por dos reacciones para la barrera catódica que dependen del pH. Para medios relativamente alcalinos la barrera catódica está asociada a la reducción del catión para generar especies neutras (ecuación. 5). El 1-butil-4-metil-piridinio se reduce muy probablemente a alguno de los dos productos señalados. La formación del producto de electrólisis depende del pH.





Para valores de pH más ácidos en 1B4MPBF4 que los que puede imponer el amortiguador H₂Lut⁺/Lut, se tiene una reacción que sí depende del pH; para tal caso, se propone la reducción del 1-butil-4-metil-piridinio a la dihidropiridina respectiva.



Por otro lado, la reacción de electrooxidación se efectúa sobre el anión tetrafluoroborato y no dependen en ningún momento del pH [16], se genera entonces el dímero correspondiente (ecuación 7).

Sin embargo, el flúor generado no puede escapar del seno del 1B4MPBF4 dada su alta viscosidad, además, el flúor presenta reactividad química en el medio de reacción por lo que es probable que la siguiente reacción se manifiesta a velocidades de barrido bajas, atendiendo a la cinética de formación de los fluoro carbonos (ecuación 8).

Se observa, que al someter a la muestra al valor de potencial donde se manifiesta la barrera catódica, se forma en las inmediaciones del ET un producto que es susceptible a oxidarse, pues aparece una señal en $E = 260 \text{ mV/Ag|AgCl} \downarrow$ al ejecutar un barrido anódico de potencial. Esta señal sólo aparece si éste inicia desde valores lo suficientemente negativos como para promover la formación del producto de electroreducción del 1B4MPBF4.

El ferroceno no muestra, en ningún medio de reacción ensayado en 1B4MPBF4, evidencia sobre la existencia de reacciones químicas acopladas, salvo aquellas que se denotan cuando se realizan imposiciones de potencial en valores de $E > 1500 \text{ mV/Ag|AgCl} \downarrow$, en estos casos la especie generada

in-situ, deja de ser electroactiva dentro del intervalo de la ventana electroquímica de monitoreo, pues no es posible el registro de su señal de electroreducción, aún en valores de potencial cercanos a la barrera catódica del disolvente. Esta misma especie es generada a partir del ferricinio, producto de la electrooxidación normal de ferroceno, pues se observa una clara atenuación de la intensidad del pico catódico en cada caso.



Conclusiones

La aplicación de la metodología mostrada permite apreciar que se obtiene una respuesta analítica satisfactoria con el equipo construido en condiciones de microeslamiento. El 1B4MPBF4 presenta una ventana electroactiva particularmente (sesgada hacia valores positivos de potencial) amplia, limpia y que, al igual que el medio de referencia (AN), está condicionada a los niveles de acidez en el medio.

La electrooxidación del ferroceno en AN y en 1B4MPBF4 demuestra que la integridad de éste se mantiene, permitiéndolo utilizar como sustancia de referencia interna en ambos medios.

En 1B4MPBF4 se obtienen mejores registros de la electrooxidación del ferroceno por voltamperometría cíclica en régimen de difusión pura en cuanto a reversibilidad e integridad del

sistema redox se refiere con respecto al AN. Los resultados serán utilizados para futuras investigaciones sobre la electroreducción de sistemas bieletrónicos en 1B4MPBF4.

Dado que se demuestra la influencia del pH en el líquido iónico en estudio, se preparan futuros trabajos para la asignación de valores de pH exacto en este medio.



Bibliografía

1. A. Baeza Reyes, J. L. Ortiz, I. González, R. Sanabria, et. al "Control of the Electrochemical Reduction of Horminona by pH Imposition in Acetonitrile" Journal of Electroanalytical Chemistry 411/1:103-107, 1996.
2. Sigma-Aldrich (R). "Chem Files - Ionic Liquids" USA: Sigma-Aldrich (R). Vol. 6, 2005.
3. A. Berthod, S. Carda Broch, "Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico," Cromatografía y Técnicas Afines 24/2:36-44, 1993.
4. M. Akhtar, V. E. Hernandez, A. Baeza, A. Qazi, et.al "The Use of W^o Micro Biosensor to Measure the Site-Specific pH Changes in the Rhizosphere of *Lupinus Silvestris* Fertilized with Different Sources of P" Pak. J. Soil Sci. 22/2:41-46, 2003.
5. H. Prado, P. Diaz, J. L. Ortiz, A. Baeza, "Polarographic Determination of Km' and Vmax of Gluthathione Reductase" Current Separations 20/4:117-120, 2004.
6. C. Cosio Castaneda, G. Tavizon, A. Baeza, P. de la Mora, et.al "Structure and Magnetic Properties of the Weak Ferromagnet Sr_{2-x}La_xIrO₄" J. Phys.: Condens. Matter 19/1:446210(13pp), 2007.
7. I. González, H. Sánchez, "Estudio electroquímico de ferroceno en acetonitrilo con técnicas no estacionarias" Rev. Soc. Quím. Méx. 36/2:81-87, 1992.
8. Baeza Reyes, J. A., Ortiz, L., Macías Ruvalcaba, N., Aguilar Martínez, M., González, F. J., & González, I. "Electrochemistry in Buffered Organic Solvents. Effect of the Acidity Level on the Extensión of Total Pathways of the Organic Molecules Tranformation," Recent. Res. Devel. in Electrochem. , 1, 85-100, 1998.
9. A. Baeza, J. L. Ortiz, I. González, "Control of the Electrochemical Reduction of O-nitrophenol by pH Imposition in Acetonitrile" Journal of Electroanalytical Chemistry 429/1:121-127, 1997.
10. R. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36/1:706, 1964.
11. R. Nicholson, I. Shain, "Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled Between Two Charge Transfers". Anal. Chem. 37/2:178-190 (1965).
12. Allen J., B., & R. Foulken, L. (2000). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Wiley (2a. ed.). U.S.A.
13. Douglas B., D. McDaniel & J. Alexander (1994). *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Reverté (2a. ed.). U.S.A., 1994.
14. T. Welton, "Room Temperature Ionics Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis," American Chemical Society. 99/8:2071-2083, 1999.
15. G. A. Mabbot, "An Introduction to Ciclic Voltammetry," Journal of Chemical Education 60/9:697-701, 1983.
16. L. Xiao, K. Jonhson, "Electrochemistry of 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid," Journal of Electrochemical Society 150/6:E307-E311, 2003.