

INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ EN LA ELECTORREDUCCIÓN DE LA p-BENZOQUINONA EN DOS LÍQUIDOS IÓNICOS REPRESENTATIVOS

Arturo de Jesús García-Mendoza, José Alejandro Baeza-Reyes 

Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

joresen@hotmail.com

● Resumen

En este trabajo se presenta un análisis de la modificación del mecanismo de electrorreducción de la p-benzoquinona en dos líquidos iónicos, [bpm][BF₄] y [emim][BF₄], en condiciones puras y en presencia de un amortiguador, que permitió llevar los niveles de acidez a ambientes ácidos. Para ello se evaluó la capacidad de disociación del ácido metansulfónico mediante la determinación de su pK_a en estos disolventes. Un amortiguador de ácido metansulfónico y la sal insoluble de sodio de éste fue preparado a manera de buffer en cada LI. Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados en condiciones de microescalamiento. Celdas de volumen reducido (V < 400 μL) y microelectrodos (ET:Pt⁰, EA:Pt⁰ y ER:Ag⁰|AgCl_(s)||LI||LI) fueron empleadas para los ensayos por técnicas cronoamperométricas, cronopotenciométricas y voltamperométricas. Se encontró que, en los disolventes puros, la electrorreducción se manifestó como un proceso monoelectrónico, mientras que en condiciones de amortiguamiento de los niveles de acidez, es bielectrónico. También, parámetros electroquímicos fueron reportados.

Palabras clave: RTIL, p-benzoquinona, microescala electroanalítica, ácido-base.

● Abstract

Electrochemical behavior of p-benzoquinone reduction was studied in two ionic liquids, [bpm][BF₄] and [emim][BF₄]. In both media, two experimental conditions were used: pure ionic liquids and buffered acidity levels. A buffer of methanesulfonic acid and sodium methanesulfonate prepared in these media was used. Microelectrodes, included a micro-reference electrode based in each ionic liquid, and a suitable microcell were designed for cyclic voltammetric, chronoamperometric and chronopotentiometric experiments with small solvent volumes, V < 400 μL. Electrochemical reduction of p-benzoquinone depends of acidity levels. In pure ionic liquids a monoelectronic reduction was found, while a bielectronic reduction was found in buffering media. Some electrochemical parameters were obtained as well.

Keywords: ionic liquids, p-benzoquinone, microelectrochemistry, buffering acidity levels.

● Introducción

En Química Analítica, los métodos de análisis se basan en las reacciones químicas como el elemento fundamental de medición, caracterización y monitoreo. Estos procesos quedan condicionados al disolvente /1/.

El agua y los disolventes orgánicos se emplean por excelencia, atendiendo a sus propiedades físicas y químicas, su facilidad de manipulación, y a la amplia

y variada difusión científica de la que se dispone actualmente; sin embargo, existen problemas de interferencias por los medios conductores, la inestabilidad química de los disolventes y su posible recuperación /2/.

El uso de líquidos iónicos (LI) ofrece numerosas posibilidades y ventajas, ya que las propiedades químicas de los analitos pueden verse modificadas debido a la presencia de equilibrios particulares que no se presentan en el agua /3/. Su gran estabilidad, su

nula presión de vapor y su inherente conductividad resuelven muchos problemas que los disolventes tradicionales presentan /4/.

En la literatura no se ha reportado el uso de amortiguadores ácido-base en presencia de una fase condensada que permitan evaluar la modificación de un mecanismo electroquímico en algún LI, aunque hemos reportado cómo influyen estos factores sobre el dominio de electroactividad /5/.

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de la electrorreducción de la p-benzoquinona en dos líquidos iónicos, con el fin de comparar el cambio del perfil de electrorreducción en ésta mediante dos condiciones experimentales: puros, y en presencia de un nivel de acidez elevado. Se evaluó el mecanismo de electrorreducción con tres técnicas electroquímicas distintas, y un número importante de parámetros asociados al proceso fueron calculados.

● Materiales y métodos

Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridonio [bmp][BF₄] y tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][BF₄] fueron elegidos y utilizados como disolventes atendiendo a su elevada conductividad y estabilidad química.

La concentración de la p-benzoquinona (Q⁰) fue C₀=0,01 mol L⁻¹. Para imponer el nivel de acidez en los líquidos iónicos se utilizó el parácido metansulfónico (HMet), metánsulfonato de sodio (NaMet), C_T=0,1 mol L⁻¹. Todos los disolventes y compuestos orgánicos fueron proveídos por Merck®.

El carácter del HMet como electrolito potencial fue evaluado por medio de la determinación conductimétrica de su pK_a en los medios en estudio mediante el ajuste a la ecuación de Fuoss /6/. Para los experimentos electroquímicos por cronoamperometría y cronopotenciometría, se utilizó un potenciostato/galvanostato, marca Tacussel®, modelo PGP201, controlado por el software VoltaMaster 1.0 en ambiente gráfico Windows®; mientras que para los ensayos voltamperométricos, se empleó un Potenciostato marca BAS®, modelo CV-27, conectado a un graficador XY Yokogawa®, 3025.

Una celda de vidrio de volumen reducido (400 μL) y un juego de microelectrodos, ET: Pt⁰ (A= 5x10⁻³ cm²), EA: Pt⁰, ER: Ag⁰|AgCl_(s)|(LI)||LI||, fueron utilizados.

Se han obtenido resultados satisfactorios al emplear este arreglo para análisis electroquímico en LI y en disolventes no acuosos /7-10/. El arreglo fue conectado a una doble trampa de humedad con malla molecular 3A y en línea con nitrógeno. No se utilizó ningún tipo de electrolito soporte adicional.

En los ensayos voltamperométricos se aplicó un barrido de potencial en sentido anódico a un ciclo con siete velocidades de barrido en mV s⁻¹: 25, 50, 100, 250, 500, y 1 000. Los parámetros electroquímicos de Nicholson & Shain fueron determinados, con el fin de demostrar reacciones químicas acopladas al mecanismo Er esperado /11/.

Para la cronoamperometría, se ejecutaron pulsos de potencial, dentro de la ventana electroactiva del disolvente, durante tres minutos. De los cronoamperogramas, se construyó el VMC para δ=2 min.

Los ensayos cronopotenciométricos se obtuvieron para pulsos negativos de corriente en el orden de μA, a fin de promover el proceso de electrorreducción. Cada ensayo fue ejecutado en cada líquido iónico, puro y en condiciones de amortiguamiento de los niveles de acidez.

● Discusión de resultados

Determinación del pK_a del HMet en [bmp][BF₄] y [emim][BF₄]

Varios ácidos orgánicos e inorgánicos fueron probados en [bmp][BF₄] y [emim][BF₄] pero sólo el HMet generó disoluciones estables en un amplio intervalo de concentraciones comprendidas en 1,00 < C_T [mol L⁻¹] < 1,00 · 10⁻⁵. La celda conductimétrica fue calibrada con cada LI puro con respecto a los valores de conductividad reportados /12/. Los valores de la conductividad específica de las distintas disoluciones de HMet no se ajustaron al modelo de Kohlrausch para electrolitos verdaderos /13/, y en lugar de ello un comportamiento como electrolito potencial fue observado (figura 1).

Los datos fueron ajustados de acuerdo con los reportes de Fuoss /6/. En [bmp][BF₄] se encontró que el HMet tiene un pK_a=2,04 y una

Λ[∞]=40,95 S cm² mol⁻¹; mientras que en [emim][BF₄], un pK_a=0,49 y una Λ[∞]=52,49 S cm² mol⁻¹ fueron obtenidos.

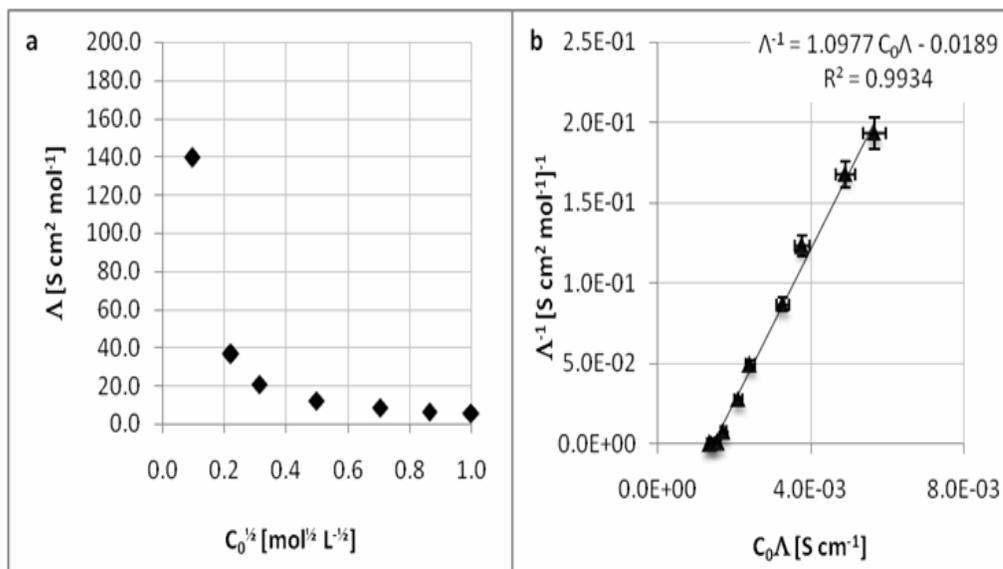


Fig. 1A). Curva de Kohlrausch. b) Ajuste a la función de Fuoss para electrolitos 1:1. Ambas, para diversas disoluciones de HMet en [bmp][BF₄].

Dominios de electroactividad de los medios en estudio por VC

El dominio de electroactividad no presentó reacciones asociadas a cada medio, y resultó condicionado a los niveles de acidez al igual que muchos de los disolventes orgánicos convencionales. En ambiente ácido, la barrera

catódica se desplazó hacia potenciales positivos como consecuencia de la electroreducción del catión de cada líquido iónico /14/ (figura 2).

La barrera anódica conservó su potencial, independientemente de la concentración del amortiguador utilizado. No fue observada una dependencia de la ventana electroactiva en función de la velocidad de barrido catódico.

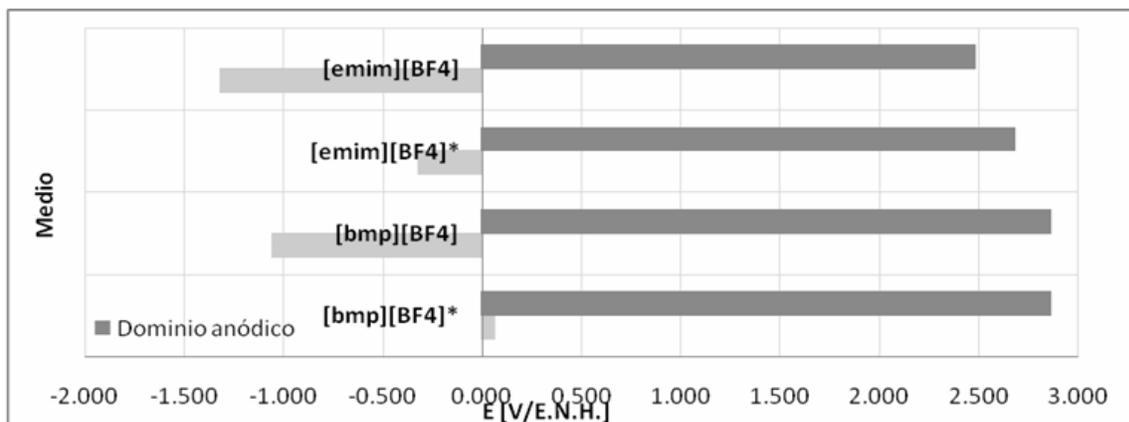


Fig. 2 Dominios de electroactividad de V=400 μL de los dos líquidos iónicos analizados. (*)Un amortiguado bifásico HMet/NaMet fue utilizado con C_T = 0,1 mol L⁻¹ para imponer los niveles de acidez fue empleado en estos ensayos.

Estudio de la electroreducción de Q^0 en los medios de estudio por VC

Para la Q^0 , la electroreducción se encontró condicionada a los niveles de acidez. Se obtuvieron diferentes perfiles voltamperométricos y

parámetros electroquímicos en cada condición experimental (figura 3). Se ha reportado que el uso de amortiguadores ácido-base en presencia de una fase condensada, presenta una mayor capacidad amortiguadora que aquellos que no la tienen en disolventes no acuosos /15/.

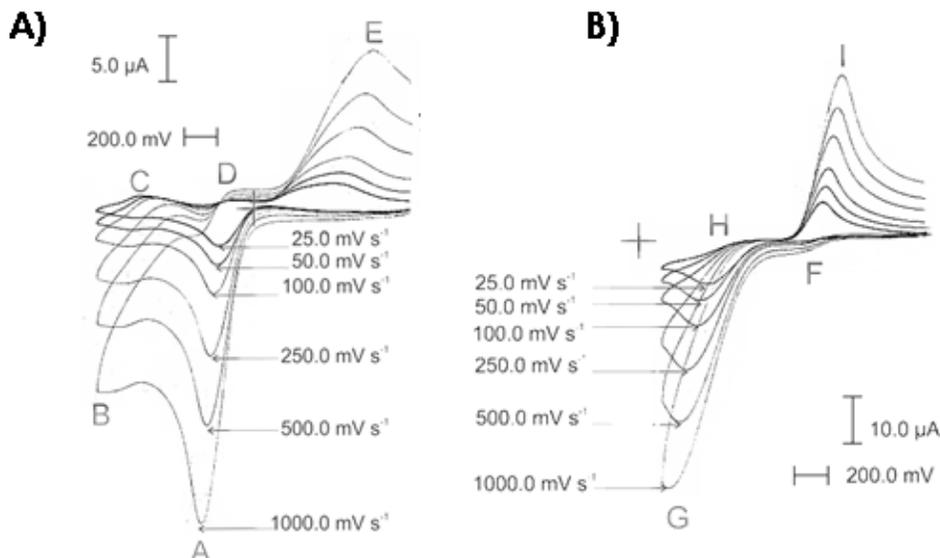


Fig. 3 Electroreducción de $400\mu\text{L}$ de Q^0 $C_0 = 10\text{ mmol L}^{-1}$ en $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ con A) sin amortiguamiento. $E_i = 0,980\text{ V}$, $E_\lambda = -1,000\text{ V}$. B) HMet/NaMet $C_0 = 0,1\text{ mol L}^{-1}$. $E_i = 1,700\text{ V}$, $E_\lambda = 0,130\text{ V}$.

Para la figura 3A, la función $(i_p^c)/(i_p^a) = f(v)$ demostró que existe un mecanismo del tipo $E_r C_r$ para toda $v > 100\text{ mV s}^{-1}$. Se presentó un consumo parcial de la semiquinona producida en el pico A, y éste fue proporcional a la velocidad de barrido. Esta reacción probablemente esté asociada a un equilibrio de dismutación cuantitativa, ya que el pico B aparece

atenuado. Como el $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ se comporta como aprótico, resulta viable la formación de radicales aniónicos.

En el registro de figura 3B, se encontró una reacción química acoplada, concretamente, un mecanismo $C_r E_i$. La secuencia de reacciones se muestra en la figura 4.

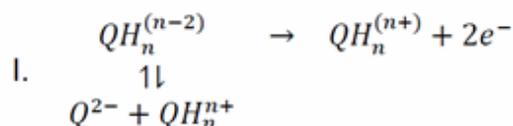
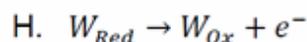
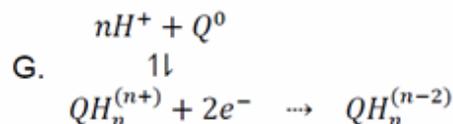
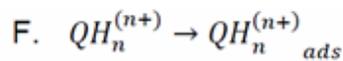
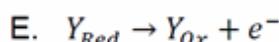
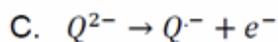
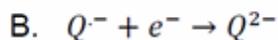
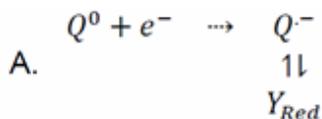


Fig. 4 Mecanismo de electroreducción de Q^0 en $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ por voltamperometría cíclica. La nomenclatura corresponde con aquella mostrada en la figura 3.

Un número importante de parámetros electroquímicos fue calculado por las funciones de Nicholson & Shain /16/, mientras que el criterio de reversibilidad fue asociado por medio de los criterios de Matsuday y Ayabe /17/.

TABLA 1. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS EVALUADOS POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (LI*=EN CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO)

Parámetro	Función	[bmp][BF ₄]	[bmp][BF ₄]*	[emim][BF ₄]	[emim][BF ₄]*
E _p , [V]	E _p ^a = f(ln(v))	-0,185±0,006	0,528±0,025	-0,290±0,012	-0,132
D _{ox} [cm ² s ⁻¹]	i _p ^a = f(v ^{1/2})	3,28x10 ⁻⁸	2,76x10 ⁻⁸	5,07x10 ⁻⁸	6,57x10 ⁻⁹
k ⁰ [cm s ⁻¹]	ln(i _p ^a)= f(E _p ^a -E ⁰)	1,49x10 ⁻⁴	1,36x10 ⁻⁴	2,38x10 ⁻⁴	7,21x10 ⁻⁵
α	ln(i _p ^a)= f(E _p ^a -E ⁰)	0,5	→1	→1	0,4
Mecanismo	(i _p ^c)/(i _p ^a)= f(v)	E _r C _r	C _r E _i	E _r C _r	C _r E _i C _r
Caracterización	Λ= f(v)	Cuasi-reversible	Cuasi-reversible	Cuasi-reversible	Irreversible

Estudio de la electrooxidación de Fc en los medios de estudio por CA

En el voltamperograma de muestreo cronoamperométrico (VMC) se observó únicamente los procesos de electrorreducción

principales de Q⁰. En los registros aparecieron fenómenos de adsorción del oxidante en las inmediaciones del E⁰. De los cronoamperogramas, en la zona de máxima difusión, se determinaron algunos parámetros electroquímicos (tabla 2).

TABLA 2. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS DE LA ELECTORREDUCCIÓN DE Q⁰ EVALUADOS POR CRONOAMPEROMETRÍA (LI*=EN CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO)

Parámetro	Función	[bmp][BF ₄]	[bmp][BF ₄]*	[emim][BF ₄]	[emim][BF ₄]*
D _{ox} [cm ² s ⁻¹]	i _{adif} = f(t ^{1/2})	-	-	3,31 · 10 ⁻⁹	3,22 · 10 ⁻⁹
α _n	E= f(ln (i ^{1/2} _{adif} /i _{adif}))	0,807	1,000	0,274	0,263

Estudio de la electrooxidación de Fc en los medios de estudio por CP

En el cronopotenciograma se observó únicamente los procesos de electrorreducción principales de Q⁰. El E⁰ se preservó respecto al encontrado por VC, pero el resto de los parámetros mostró dependencia del tiempo ventana utilizado. Las disoluciones resultaron estables durante los largos periodos de análisis, lo que permitió encontrar los parámetros analíticos (tabla 3). La exposición excesiva y

prolongada a la humedad provocó la descomposición química de las disoluciones.

En el cronopotenciograma de la Figura 5, el oxidante, Q⁰ en ausencia de amortiguamiento, se adsorbió sobre el ET (A), El valor absoluto del producto i^{1/2}_{ads} aumentó de manera proporcional al valor absoluto de la corriente impuesta. De esta manera, en pulsos con i<-0,5mA, el tiempo de transición es pequeño, pues la fracción de Q⁰_{ads} consume una fracción de la corriente total provocando que aumente el valor absoluto del producto i^{1/2}.

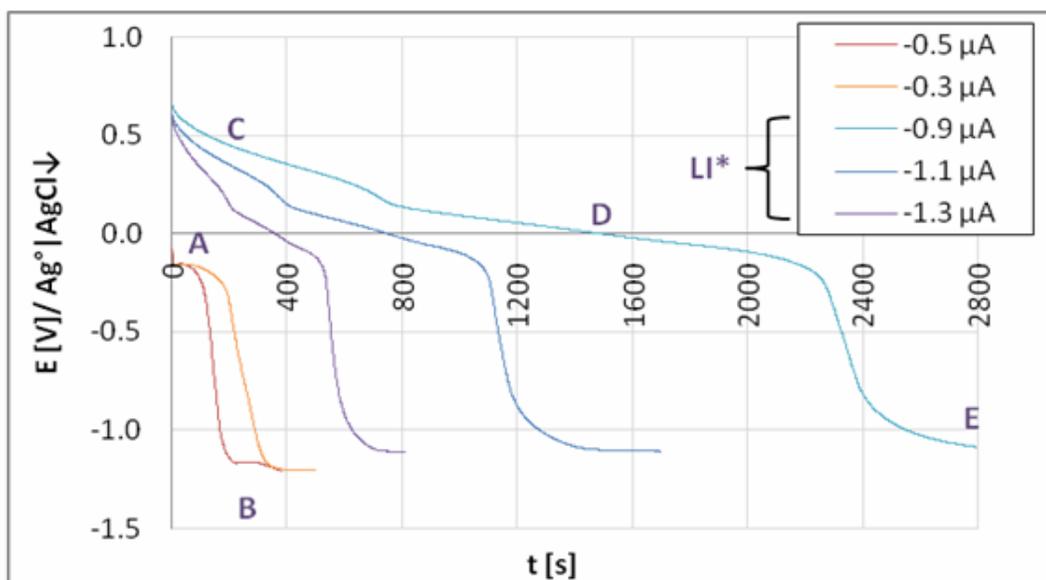


Fig. 5 Cronopotenciogramas de Q^0 en $[bmp][BF_4]$ para distintos pulsos de corriente (de izquierda a derecha). A y B: reacciones sin imposición de los niveles de acidez; C, D y E: reacciones en medio ácido. Las transiciones B y E: electroreducción del $[bmp][BF_4]$; la transición D: electroreducción del protón.

La segunda transición que se observa en la figura 5 (D), no se debe a una segunda electroreducción del analito, sino a la electroreducción del catión del LI en medio ácido, y que resultó condicionada a la presencia del amortiguador HMet/NaMet presente. Esta onda se registró al determinar el dominio de electroactividad por cronopotenciometría.

La posición del E_{td4} de esta onda coincide con el potencial de la barrera catódica de la figura 2. Tras

agotarse la relación reductor/oxidante de este segundo sistema, se observó la electroreducción del $[bmp][BF_4]$, que es el componente mayoritario y limita operativamente el ensayo. En este LI, el agente utilizado para imponer los niveles de acidez no restringió el dominio de electroactividad y fue electrolizado como un componente más de la mezcla. El esquema de reacciones encontrado evidencia que existe una modificación en el número de partículas intercambiadas (figura 6).

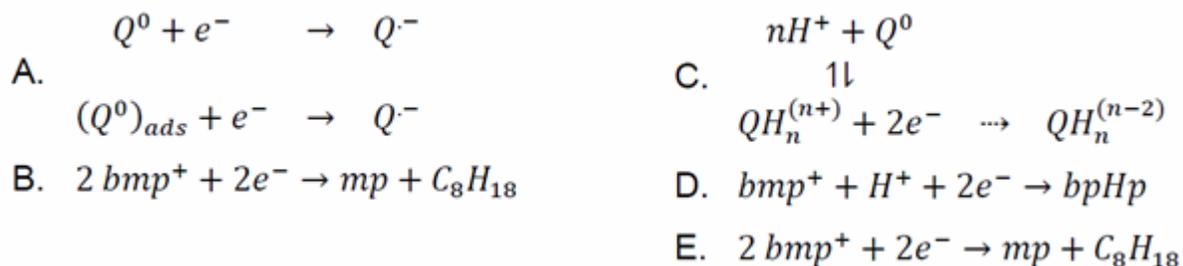


Fig. 6 Mecanismo de electroreducción de Q^0 en $[bmp][BF_4]$ por cronopotenciometría. La nomenclatura corresponde con aquella mostrada en la figura 5.

Los parámetros electroquímicos fueron determinados por medio del ajuste a las funciones de Karaoglanoff y Belahay-Berzins /18/.

TABLA 3. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS DE LA ELECTORREDUCCIÓN DE Q^o EVALUADOS POR CRONOPOTENCIOMETRÍA (LI*=EN CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO)

Parámetro	Función	[bmp][BF ₄]	[bmp][BF ₄] *	[emim][BF ₄]	[emim][BF ₄]*
D _{Ox} [cm ² s ⁻¹]	$i\tau^{1/2} = f(i)$	5,92·10 ⁻⁷	8,37·10 ⁻⁷	6,43·10 ⁻⁸	8,06·10 ⁻⁷
E _{τ/4} [V]	$E = f(\ln(\tau^{1/2}/(\tau^{1/2} + t^{1/2})))$	- 0,184±0,00 1	0,451±0,00 4	- 0,303±0,00 3	- 0,158±0,00 2
k ^o [cm s ⁻¹]	$E = f(\ln(\tau^{1/2} - t^{1/2}))$	9,47·10 ⁻⁶	4,20·10 ⁻⁶	2,00·10 ⁻⁵	3,32·10 ⁻⁵
α	$E = f(\ln(\tau^{1/2}/(\tau^{1/2} + t^{1/2})))$	0,2	0,3	0,3	0,1
Mecanismo	$i\tau^{1/2} = f(i)$	E _r C _r	C _r E _i	E _r C _r	C _r E _i C _r

La reversibilidad del sistema mostró ser mejor en los disolventes puros. En general, la primera electrorreducción resultó monoelectrónica para los líquidos iónicos puros; sin embargo, en ambiente ácido, la transformación electroquímica fue bielectrónica.



Conclusiones

Al igual que en los disolventes no acuosos, la electrorreducción de la p-benzoquinona en líquidos iónicos está condicionada a los niveles de acidez de éstos.

Se observa un menor número de reacciones químicas acopladas en [bmp][BF₄] que en [emim][BF₄], siendo este último en el que se observa una menor reversibilidad del sistema del analito.

Los cambios en los valores de D_{Ox}, á y k^o en un mismo líquido iónico se deben a las diferencias en las ventanas de tiempo inherentes a cada técnica electroquímica.

La comprensión de los mecanismos de electrorreducción permitirá, en un futuro, el diseño eficaz de medios de reacción para procesos de síntesis y análisis en un ámbito mediato.



Bibliografía

- TRÉMILLON, B. *Electrochimie analytique et réactions en solution*. Vol, tome I. Masson, 1993.
- IZUTZU, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Germany: Wiley-VCH, 2002.
- JOHNSON, Keith E. "What's an Ionic Liquid?" *The Electrochem. Soc., Interface Spring 2007* (2007): 38-41.
- HAPIOT, Philippe and Corinne LAGROST. "Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids." *Chem. Rev.* 108 (2008): 2238–2264.
- GARCÍA MENDOZA, Arturo, José Alejandro BAEZA REYES, and Adrián de SANTIAGO ZÁRATE. "Estudio microelectroanalítico de ferroceno en un líquido iónico: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio." *Revista Cubana de Química*, Vol. XX, no. 2 (2008): 32-39.
- FUOSS, Raymond M. "Solution of the Conductance Equation." *J. Am. Chem. Soc.* 57, no. 3 (1935): 488-489.
- BAEZA REYES, José Alejandro "Electrochemistry in Buffered Organic Solvents. Effect of the Acidity Level on the Extension of Total Pathways of the Organic Molecules Transformation." *Recent. Res. Devel. in Electrochem.* 1 (1998): 85-100.

8. _____. Control del mecanismo de eletrorreducción de moléculas orgánicas por imposición del nivel de acidez en medios apróticos. México D.F.: UNAM, 1997.
9. BAEZA, Alejandro, J. Luis ORTIZ, and Ignacio GONZÁLEZ. "Control of the Electrochemical Reduction of o-Nitrophenol by pH Imposition in Acetonitrile." *J Electroanal. Chem.*, no. 429 (1997): 121-127.
10. COSIO CASTAÑEDA, C., G. TAVISON, R. BAEZA, and P. de la MORA. "Structure and Magnetic Properties of the Weak Ferromagnet Sr_{2-x}La_xIrO₄." *J. Phys. Condens. Matter* 1:446210, no. 19 (2007): (13pp).
11. BARD ALLEN, J., and R. LARRY. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2a. U.S.A.: Wiley, 2000.
12. NISHIDA, T., Y. TASHIRO, and M. YAMAMOTO. "Physical and Electrochemical Properties of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium BF₄ for Electrolyte." *J. Fluorine Chem.* 120 (2003): 135-141.
13. SAWYER, D., W. R. HEINEMAN, and J. M. BEEBE. *Chemistry Experiments for Instrumental Methods*. U.S.A.: John Wiley & Sons, 1984.
14. XIAO, Li, and Keith JOHNSON. "Electrochemistry of 1-Buthyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid." *J. Electrochem. Soc.* 150, no. 6 (2003): E307-E311.
15. BAEZA REYES, José Alejandro, José Luis ORTIZ, Ignacio GONZÁLEZ, Rubén SANABRIA, and René MIRANDA. "Control of the Electrochemical Reduction of Horminona by pH Imposition in Acetonitrile." *J. Electroanal. Chem.* 411 (1996): 103-107.
16. NICHOLSON, R., and I. SHAIN. "Theory of Stationary electrode Polarography." *Anal. Chem.* 36 (1964): 706.
17. MATSUDA, H., and Y. AYABE. *Electrochem.* 59 (1955): 494.
18. DELAHAY, Paul, and Gleb MAMANTOV. "Voltammetry at Constant Current: Review of Theoretical Principles." *Anal. Chem.* 27, no. 4 (1955): 478-483.