

4. Parte II:

Comportamiento Electroquímico de Compuestos Nitroaromáticos

Sumario

4. Parte II. Comportamiento Electroquímico de Compuestos Nitroaromáticos

4.1. Consideraciones Previas

4.2. Resultados y Discusión

4.3. Artículos

Artículo 6. “ *The First Isolation and Analysis of a Solid Biradical Bis(1,3,5-trinitrobenzene) dianion. Precursor of a σ^H -complex by Electrochemical Methods*”.

Iluminada Gallardo, Gonzalo Guirado, Jordi Marquet.

Paloma Calle, Carlos Sieiro

2001, submitted for publication

Artículo 7. “ *Mechanistic Studies on the Reactivity of Halodinitrobenzene Radical-Anion*”.

Iluminada Gallardo, Gonzalo Guirado, Jordi Marquet.

J. Electroanal. Chem., 2000, 488, 64

Artículo 8. “ *Evidence for a Transition Between Singlet and Triplet States in the Electrochemical Reduction of 2,2'-4,4'-tetranitrobiphenyl*”.

Iluminada Gallardo, Gonzalo Guirado, Miquel Moreno, Jordi Marquet.

Chem. Phys. Chem., 2001, 2, (Nº12) 754-760

4.4. Conclusiones

4. Parte II. Comportamiento Electroquímico de Compuestos Nitroaromáticos

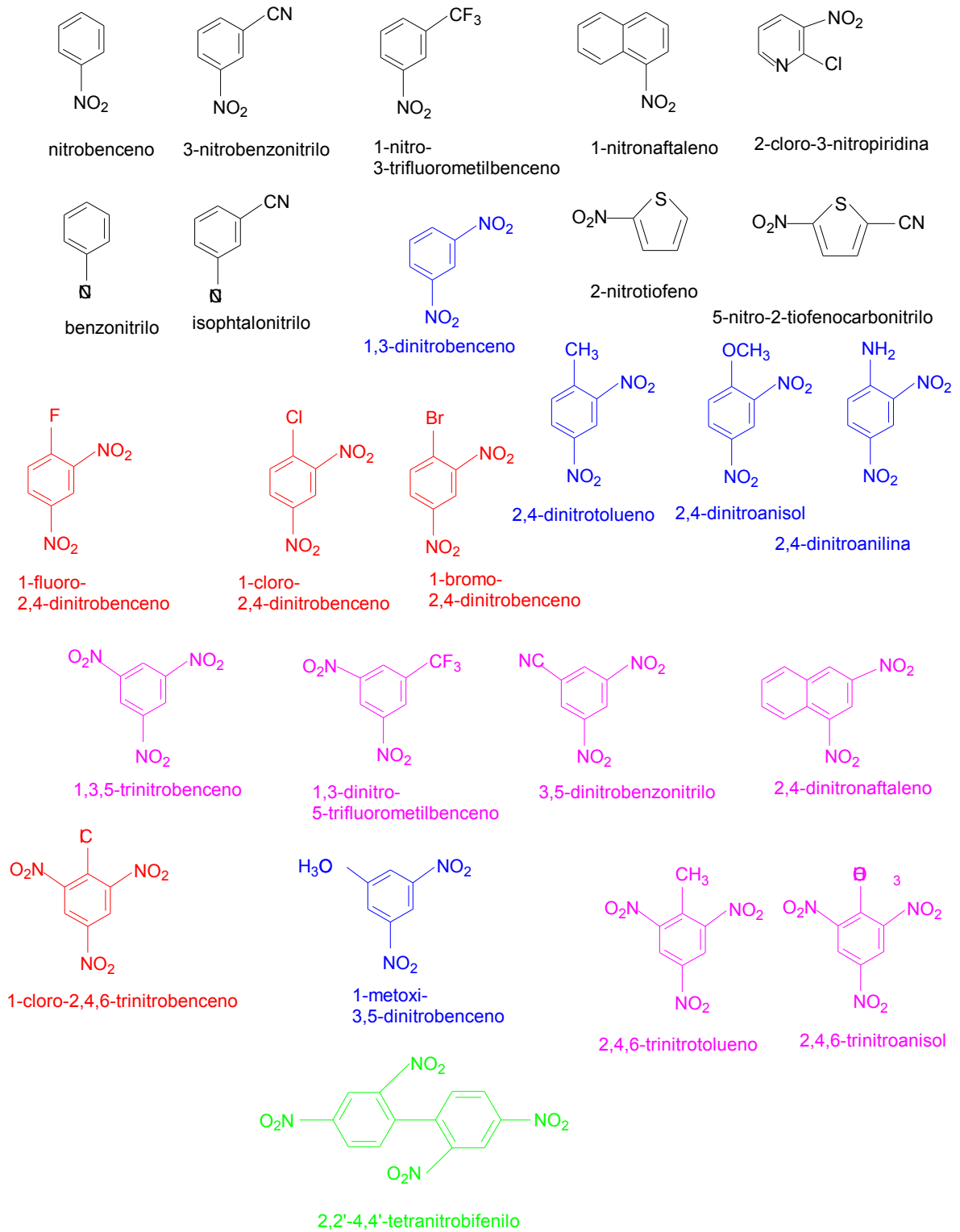
4.1. Consideraciones Previas

El comportamiento electroquímico fundamental de los compuestos nitro-, dinitro- y trinitroaromáticos constituye el segundo tema que se tratará en la presente Tesis Doctoral.

En el esquema 45 se indican los compuestos nitroaromáticos estudiados en esta Tesis. Aunque la reducción electroquímica de los compuestos nitroaromáticos ha sido ampliamente estudiada, como se vio en el apartado 1.5. de la introducción, se ha realizado en nuestro laboratorio el estudio del mecanismo de reducción y oxidación electroquímico a efectos comparativos. El color de los compuestos en el esquema 45 indica el mecanismo seguido.

El comportamiento electroquímico del nitrobenzono y análogos (esquema 45 compuestos en color negro) en disolventes polares apróticos, esta de acuerdo con la formación de un anión radical estable ya que este presentaba una onda de reducción reversible monoelectrónica (esquema 45, color negro, artículo 6 (página 194)). En el caso de DNB, para sus tres isómeros (*orto*, *meta* y *para* Introducción (figura 3, esquema 30), artículo 6 (página 194)) y análogos (color azul), se obtenía la formación de aniones radicales y dianiones estables de acuerdo con dos ondas de reducción reversibles monoelectrónicas sucesivas.

A partir de aquí era factible pensar que el número de ondas monoelectrónicas sucesivas reversibles sería igual al número de grupos nitro presentes en la molécula aromática. Sin embargo, el TNB no presentaba tres ondas de reducción monoelectrónicas sucesivas reversibles. En el voltograma había una primera onda de reducción monoelectrónica e irreversible, seguida de dos ondas de reducción reversibles sucesivas de altura menor de un electrón (página 194). Luego tanto en el caso del TNB, como de compuestos relacionados (esquema 45 compuestos en color rosa), el comportamiento electroquímico seguido era ostensiblemente diferente al observado hasta la fecha para los derivados nitroaromáticos. Este tipo de compuestos no habían sido estudiados a excepción del TNB (del cuál sólo se tiene constancia de un artículo⁷³ tal y como se mostró en el apartado 2 (figura 4)). En el artículo 6 se intentará explicar la reactividad de este tipo de compuestos.



Esquema 45

Un comportamiento diferente se encontró cuando se estudiaron los halodinitrobenzenos (esquema 45 compuestos en rojo), cuya reducción electroquímica daba lugar a la observación de dos ondas reversibles monoeléctricas, sino que era mucho más compleja. En este sentido se realizó un estudio exhaustivo (artículo 7) del mecanismo de reducción electroquímica para estos compuestos. La obtención del 2,2'-4,4'-tetranitrobifenilo (TNBF) (esquema 45 compuesto en verde), como producto de reacción asociado a la reactividad de los halodinitrobenzenos aniones radicales, era el punto más destacable. El TNBF se obtenía con un buen rendimiento en el caso particular de que $X=F$.

Precisamente sería este compuesto el 2,2'-4,4'-tetranitrobifenilo, producto del que no se conocía su mecanismo electroquímico, el objeto de estudio en el artículo 8. En el estudio electroquímico del 2,2'-4,4'-tetranitrobifenilo se puso de manifiesto por primera vez en compuestos nitroaromáticos transiciones entre estados singletes y tripletes.

4.2. Resultados y Discusión

Se realizó un estudio electroquímico completo del 1,3,5-trinitrobenzeno. Una única onda de reducción monoeléctrica irreversible a -0.53 V, se obtuvo al realizar un barrido catódico hasta -1.00 V, tal y como ya se había descrito por parte de Bock⁷³. Sin embargo, al realizar una electrólisis a potencial controlado a -0.70 V, no se encontró ni 1,3-DNB ni anión nitrito en rendimientos superiores al 10 %, a pesar de que Bock había propuesto estos productos como los productos de reacción derivados de la reactividad del anión radical del TNB.

De esta forma el estudio electroquímico de esta familia de compuestos, TNB y relacionados, poseía un valor doble. Debido a que en nuestro caso es necesario conocer su comportamiento electroquímico, ya que es el esqueleto mayoritario de los π -complejos, y en muchas ocasiones será el producto que se obtendrá como oxidación de los mismos; a ello se une el hecho que la única referencia presente en la literatura respecto a su comportamiento electroquímico es ambigua y no resuelve el misterio de la reactividad que los radicales aniones que este tipo de compuestos llevan asociada (introducción parte II, esquema 45, compuestos en rosa).

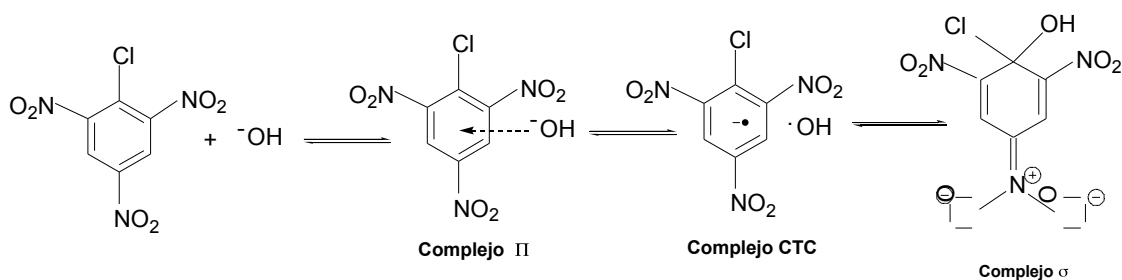
El comportamiento electroquímico de toda esta familia de compuestos condujo a la propuesta de la existencia de un intermedio bimolecular dianiónico biradicalario, previo a la formación del propio producto de dimeración propiamente dicho, que sería

un complejo de Meisenheimer dianiónico. Por tanto, la química que acompaña a la transferencia electrónica no será la reacción de rotura a nivel de radical anión sino una reacción de dimerización.

Como se ha visto, la existencia de los π -complejos como intermedios de la reacción de sustitución nucleófila aromática ha sido comprobada mediante diferentes técnicas y tipos de experimentos, sin embargo a pesar de que se ha propuesto en ocasiones la formación de intermedios previos a estos π -complejos, tales como complejos de tipo σ o complejos de transferencia de carga (CTC), su existencia se ha puesto siempre en entredicho.

En numerosas ocasiones por medio de diferentes técnicas se ha intentado encontrar evidencias sobre la formación de este tipo de precursores, procedentes de la interacción entre compuestos nitroaromáticos deficientes en electrones (aceptores) y compuestos ricos en electrones como son bases o nucleófilos (donadores) aunque no se ha demostrado con claridad su existencia.

En una serie de trabajos, Bunton et al.⁸⁶⁻⁹⁰ obtuvieron las primeras evidencias sobre este tipo de intermedios. Al realizar un estudio más exhaustivo de la etapa 1 del mecanismo S_NAr se puso de manifiesto la existencia en algunos casos concretos, cuyo número no asciende a más de cuatro, uno de ellos fue el estudio de la reacción entre 1-cloro-2,4,6-trinitrobenceno con el anión hidroxilo. El primer complejo intermedio recibe el nombre de complejo de tipo π , mientras que el segundo recibe el nombre de complejo de transferencia de carga radical-radical anión. Es importante remarcar que en este tipo de intermedios no hay formación de enlace propiamente dicho entre el compuesto nitroaromático y la base a diferencia de los π -complejos. Las técnicas utilizadas para realizar estos estudios fueron o bien espectroscopia UV-Vis o 1H -RMN (Esquema 46).



Esquema 46

Sin embargo, no fue hasta 1997 cuando Terrier et al.⁹¹ aislaron por primera vez un complejo de tipo π o CTC como intermedio de una reacción S_NAr . La reacción entre el 1,3,5-trinitrobenzoceno y el anión indol-3-carboxilato en metanol condujo a un complejo de tipo π , precursor del π -complejo (esquema 47). Este compuesto fue caracterizado por medio de técnicas clásicas (tabla 6). A pesar de que en esta comunicación se anuncia que la caracterización definitiva del complejo se hará por medio de la difracción de Rayos X, no se tienen noticias de la obtención de la misma pues no hay nada más publicado al respecto.

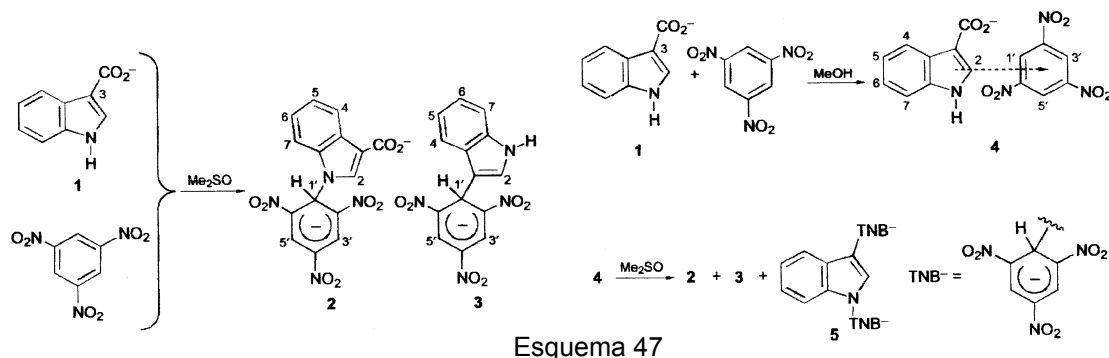


Table 6 NMR parameters for the π -complex 4 and the σ -adducts 2 and 3^{a,b}

Compound	H _{1'}	H _{3',5'}	H ₂	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	NH	Coupling constants/Hz
2 ^c	7.36	8.59	7.56	8.09	7.10	7.15	7.33	—	H ₄ -H ₅ = 8.07; H ₆ H ₇ = 8.46; H ₅ -H ₇ = 1.11
3 ^c	5.98	8.36	7.16	7.49	6.95	7.03	7.30	11.01	H ₄ -H ₅ = 7.71; H ₄ -H ₆ = 1.47; H ₆ -H ₇ = 7.71; H ₅ -H ₇ = 1.11; H ₂ -NH = 2.22
4 ^d	8.83	8.83	7.68	8.02	6.95	6.95	7.20	^e	—

^a For comparison: TNB (CD₃OD) δ : 9.33; TNB [(CD₃)₂SO] δ : 9.19. ^b ¹³C NMR of 4 (0.45 M) in CD₃OD: CO, δ : 174.83; C_{2'}/C_{4'}, 149.09; C_{3'}/C_{5'}, 123.99; C₂, 130.69; C₃, 115.47; C₄, 122.37; C₅, 120.96; C₆, 122.45; C₇, 112.18; C₈, 137.73; C₉, 128.00. ^c Solvent: (CD₃)₂SO; internal reference Me₄Si. ^d Solvent: CD₃OD; internal reference Me₄Si. ^e Exchangeable proton in CD₃OD.

(Reproducido de la referencia 91)

En el artículo 6 se intentará demostrar la existencia inequívoca de compuestos intermedios radicalarios previos a la formación del π -complejo. Para ello se utilizarán técnicas clásicas como voltametría cíclica, espectroscopia UV-vis, epr, ¹H-RMN y ¹³C-RMN, o más sofisticadas como son el caso de técnicas electroquímicas, para la detección y caracterización de todos los posibles intermedios que aparezcan en la mezcla de reacción.

En la actualidad se han realizado diferentes experimentos utilizando diferentes técnicas de caracterización de sólidos con el fin de intentar la caracterización definitiva de este biradical. Para ello, se han realizado pruebas de difracción de polvo de este sólido paramagnético, y del complejo dianiónico de Meisenheimer formado por

evolución del mismo. En este sentido se está intentando la obtención de una estructura monocristalina para poder realizar una determinación definitiva de la estructura por difracción de rayos X.

Recientemente se ha obtenido la estructura cristalina de un monocristal de una nueva especie dianiónica por derivatización del dianión bis(1,3,5-trinitrobenzeno) biradical.

En la presente Tesis Doctoral sólo se explicará el comportamiento detallado para el 1,3,5-trinitrobenzeno. Hay que decir que se disponen de evidencias que indican que toda una familia de compuestos (esquema 45, color rosa), poseen el mismo comportamiento electroquímico, con lo que se dice para este compuestos a grandes rasgos sería igualmente válido para los demás.

Todo esto se recoge en un proyecto de artículo pendiente de revisión enviado en febrero del 2001.

***“ The First Isolation and Analysis of a Solid Biradical
Bis(1,3,5-trinitrobenzene)dianion Precursor of a σ^H -complex
by Electrochemical Methods”***

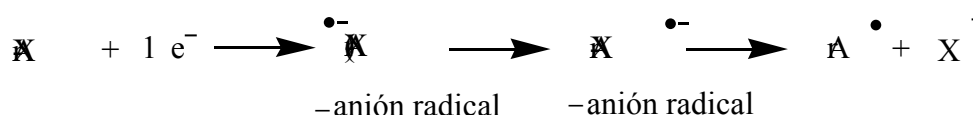
Como se comentó previamente (Parte II. 4.1. Consideraciones Previas) en esta parte se estudiará el comportamiento electroquímico de derivados nitroaromáticos que poseen un comportamiento claramente diferenciado, del 1,3-dinitrobenzeno cuyo comportamiento electroquímico, explicado con anterioridad, se podría definir como “estándar”. En concreto en este capítulo se estudiará de manera exhaustiva el comportamiento electroquímico de la familia de 1-halo-2,4-dinitroderivados. Conviene destacar que este estudio no se había realizado previamente en la literatura.

Este trabajo fue cronológicamente anterior a todos los descritos en la parte I, si bien como se verá en algunos casos la investigación paralela de ambos capítulos nos ayuda a establecer con exactitud el comportamiento electroquímico de los intermedios formados, asociados a la reactividad de los radicales aniones de estos halodinitroderivados.

Los radicales aniones de compuestos haloaromáticos han sido propuestos como intermedios en diferentes tipos de reacciones. La fragmentación unimolecular de radicales aniones conduce a radicales e iones, constituyendo el paso clave de numerosos importantes procesos iniciados por transferencia electrónica. Estos intermedios son más reactivos respecto a la reacción de rotura carbono-halógeno que los correspondientes haloaromáticos neutros. Este tipo de reacciones de rotura dependerá de varios factores, entre los que hay que destacar principalmente el tipo de halógeno (grupo saliente) y el tipo de sustituyentes presentes en la parte aromática.

Las constantes de fragmentación en el caso de compuestos haloaromáticos han sido determinadas mediante tanto la utilización de técnicas electroquímicas⁹² como de radiolisis de pulso⁹³. En rango de valores de las constantes de fragmentación determinadas es muy amplio, pudiendo ir desde 10^{10} s^{-1} reacciones muy rápidas caso de los haluros de benzilo⁹⁴ hasta 10^{-2} s^{-1} , reacciones relativamente lentas caso de algunos halonitrobenzenos.

Se conoce que la reducción de estos haluros aromáticos consiste en la introducción de un electrón extra en el sistema del anillo aromático. Posteriormente se produce una reacción de isomerización electrónica del radical anión pasando el electrón del sistema al (isomerización electrónica). Esta transferencia electrónica acostumbra a ser desde el orbital antienlazante del radical anión (σ^*) a un orbital antienlazante del sistema (σ^*) por medio de un cruzamiento de sistemas.



Esquema 48

El estudio completo de este tipo de reacciones consistirá en la adición de un electrón al sistema de la molécula de partida (electróforo), seguida de una transferencia monolectrónica intramolecular, a la otra parte de la molécula. Por tanto, esta isomerización electrónica puede ser interpretada en términos de una transferencia electrónica intramolecular (intra-ET) desde un sistema σ^* , que corresponde al anión radical formado inicialmente, hacia el enlace carbono-halógeno (orbital σ^* , -Radical anión)(esquema 48).

Recientemente⁹⁵ se ha investigado la relevancia de las hipersuperficies de potencial para la transferencia electrónica intramolecular (intra-ET) de los radicales aniones de halonitrobenzenos. Estos intermedios poseen un sistema altamente estable, de forma que la reacción de fragmentación ocurre a velocidades de reacción relativamente bajas en el estado fundamental, además, este tipo de intermedios también puede sufrir roturas producidas fotoquímicamente a partir de sus estados excitados.

Experimentos de voltametría cíclica en el caso de los halonitrobenzenos demostraron que:

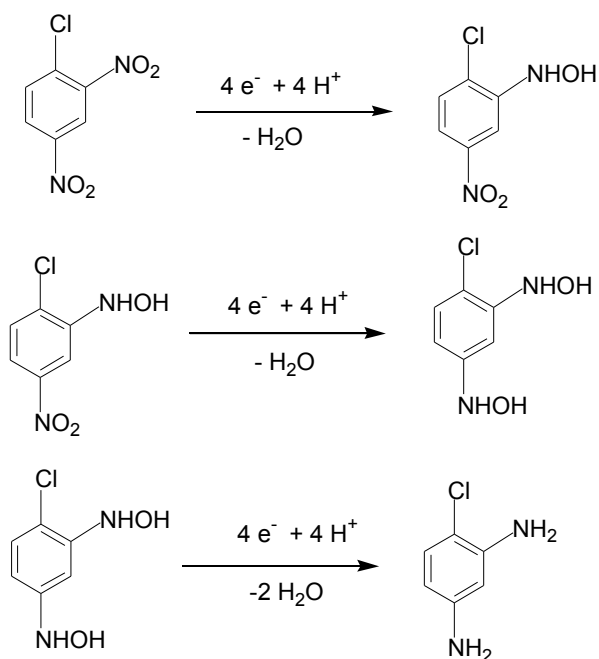
- a) El grupo nitro es indudablemente el grupo aceptor inicial del electrón extra.
- b) La rotura del enlace carbono-halógeno, k_1 , representa la transferencia electrónica del electrón añadido desde un sistema a un sistema ortogonal a éste.
- c) La k_1 dependerá de la movilidad del halógeno (X), siendo mayor en el caso del I, Br, Cl que en el del F⁹⁶.

La actuación del grupo nitro proporciona unas características especiales a este tipo de moléculas ya que puede actuar como un catalizador intramolecular con relación a la eliminación del halógeno. Por otro lado se ha señalado que la estabilidad de los radicales aniones formados, respecto a la rotura, también depende de la movilidad del halógeno. En algunos casos se han observado reacciones de dimerización en vez de reacciones de rotura, tales casos son los de fluoronitrobenzonitrilo⁹⁷, pentafluoropiridina⁹⁸, pentafluoronitrobenzeno⁹⁹.

La única referencia bibliográfica¹⁰⁰ relativa a la reducción de 1-halo-2,4-dinitrobenzenos describe un estudio llevado a cabo en disoluciones ácidas y a temperatura ambiente, obteniéndose en primer lugar la reducción del grupo nitro en posición 2 (X= Cl, Br, I). En el caso del 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, el efecto inductivo del cloro sobre el grupo nitro de la posición es probablemente el responsable de que la reducción de este grupo sea más fácil (esquema 49).

Es importante resaltar en estas condiciones no se ha observado ninguna reacción de rotura.

En este artículo 7 se intenta responder a un gran número de cuestiones aún pendientes referentes al comportamiento electroquímico de 1-halo-2,4-dinitrobenzenos en disolventes apróticos, especialmente en lo que hace referencia al orden y al nivel de reducción en que ocurrirán los diferentes procesos para los distintos sustratos. Estos procesos son los enunciados con anterioridad, es decir, la reducción del grupo nitro, la rotura del enlace carbono-halógeno y la reacción de dimerización de los radicales aniones.



Esquema 49

Por otra parte conviene destacar el posible interés sintético que provendría de la dimerización de radicales aniones previa al proceso de rotura del enlace carbono-halógeno que podría ser una alternativa al método clásico de Ullmann¹⁰¹, método de síntesis para la obtención de bifenilos, que sin embargo no ha sido descrito para la obtención del 2,2',4,4'-tetranitrobifenilo. Éste se ha obtenido alternativamente por nitración del bifenilo¹⁰².

Toda esta información se recoge en un artículo publicado en Julio del 2000 en la revista Journal of Electroanalytical Chemistry con título:

“ Mechanistic Studies on the Reactivity of Halodinitrobenzene Radical-Anion ”

La obtención del 2,2'-4,4'-tetranitrobifenilo (TNBF), como producto asociado a la reactividad de los aniones radicales de los halodinitrobenzenos en el artículo anterior, nos llevó a realizar un estudio electroquímico exhaustivo de dicho producto.

Este compuesto presenta un onda de oxidación característica, irreversible a 0.68 V. Hasta la fecha no se habían observado ondas de oxidación asociadas al comportamiento electroquímico derivado del barrido catódico para compuestos nitroaromáticos, distintas de la formación de nitrosos, hidroxilaminas o aminas.

Se ha de decir que para poder realizar el estudio de los π -complejos descritos con anterioridad de forma correcta (Parte I), era necesario conocer exactamente la naturaleza de las ondas de oxidación que pueden aparecer y pueden conducir a equívoco, debido a que no sean propiamente de dichos complejos. Por tanto, era necesario intentar explicar el origen de este pico de oxidación situado a 0.68 V. A partir de aquí se realizó un estudio electroquímico exhaustivo del 2,2'-4,4'-tetranitrobifenilo poniéndose de manifiesto por primera vez para compuestos de tipo nitroaromático la existencia de dos tipos de dianiones, tripletes y singletes, y la transición de un estado a otro. El estudio estará basado en evidencias obtenidas mediante técnicas electroquímicas, apoyadas por cálculos teóricos. Es destacable que por primera vez, en nuestro conocimiento, se aplicaron tanto técnicas MALDI-TOF ("Matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry")¹⁰³ como ESI-MS_n ("Electrospray ionization mass spectrometry with consecutive fragmentation steps")¹⁰⁴ para el análisis directo de muestras electroquímicas, en lo que constituye un interesante precedente.

Toda esta información se recoge en un artículo aceptado en Julio del 2001 en la revista "ChemPhysChem - A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry" con título:

***"Evidence for a Transition Between Singlet and Triplet States
in the Electrochemical Reduction of 2,2'-4,4'-Tetranitrobiphenyl"***

- ⁸⁶ R. Bacaloglu, C.A. Bunton, G. Cerichelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 621
- ⁸⁷ R. Bacaloglu, A. Blasko, E. Dorwin, C.A. Bunton, F. Ortega, C. Zucco., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 238
- ⁸⁸ R. Bacaloglu, A. Blasko, C.A. Bunton, F. Ortega, C. Zucco., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7708
- ⁸⁹ R. Bacaloglu, C.A. Bunton, F. Ortega, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3503
- ⁹⁰ R. Bacaloglu, C.A. Bunton, G. Cerichelli, F. Ortega, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3495
- ⁹¹ P. Sepulcri, R. Goumont, J.C. Hallé, R. Bunzel, F. Terrier, *Chem. Commun.* **1997**, 789
- ⁹² J.M. Saveant, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1990**, 26, 1
- ⁹³ P. Neta, D. Bekar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 103
- ⁹⁴ L. Salem, "*Electrons in Chemical Reactions: First Principles*", Wiley, New York, **1982**
- ⁹⁵ A. B. Pierini, J. S. Ducca Jr., D.M.A. Vera, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1003
- ⁹⁶ C.P. Andrieux, J.M. Saveant, A. Tallec, R. Tardivel, C. Tardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9788
- ⁹⁷ K.I. Houser, D.E. Bartak, R.C. Rudy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 73, 6033
- ⁹⁸ R.D. Chambers, W.K.R. Musgrove, C.R. Sargent, F.G. Drakesmith, *Tetrahedron*, **1980**, 37, 591
- ⁹⁹ C.P. Andrieux, A. Battle, M. Espin, I. Gallardo, Z. Jiang, J. Marquet, *Tetrahedron*, **1994**, 23, 613
- ¹⁰⁰ A. Tallec, *Ann. Chim.*, **1968**, 3, 347
- ¹⁰¹ P.E. Fanta, *Chem. Rev.*, **1946**, 38, 139
- ¹⁰² J. Conforth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1996**, 2889
- ¹⁰³ *Izasa Lab.*, **1992**, 2, 18
- ¹⁰⁴ G.R. Asbury, J. Klasmeier, H.H. Hill Jr., *Talanta*, **2000**, 51, 1291