

# 5. Conclusiones Finales

## 5. Conclusiones Finales

1. Se ha determinado el mecanismo de oxidación electroquímico de los complejos de Meisenheimer (sales estables) en medios no nucleófilos y en presencia de nucleófilos/bases.
  
2. Se ha utilizado por primera vez técnicas electroquímicas para la:
  - i. Detección
  - ii. Análisis
  - iii. Caracterización
  - iv. Cuantificaciónde los complejos de Meisenheimer presentes tanto como intermedios en la reacción de sustitución nucleófila aromática de hidrógeno, como de heteroátomo.
  
3. Se ha realizado un estudio de las posibilidades sintéticas de las reacciones NASH y NASX electroquímicas.
  - i. Con nucleófilos carbonados
  - ii. Nitrogenados
  - iii. Oxigenados
  - iv. Fluoruro
  - v. de tipo tiol
  
4. Se ha establecido el uso de técnicas electroquímicas para activar la eliminación del grupo saliente.
  
5. Se han determinado los mecanismos electroquímicos de reducción de compuestos que no están descritos en la literatura y que poseen un comportamiento especial, tales como:
  - i. Halodinitroderivados aromáticos
  - ii. Trinitroderivados aromáticos
  - iii. 2,2'-4,4'-tetranitrobifenilo

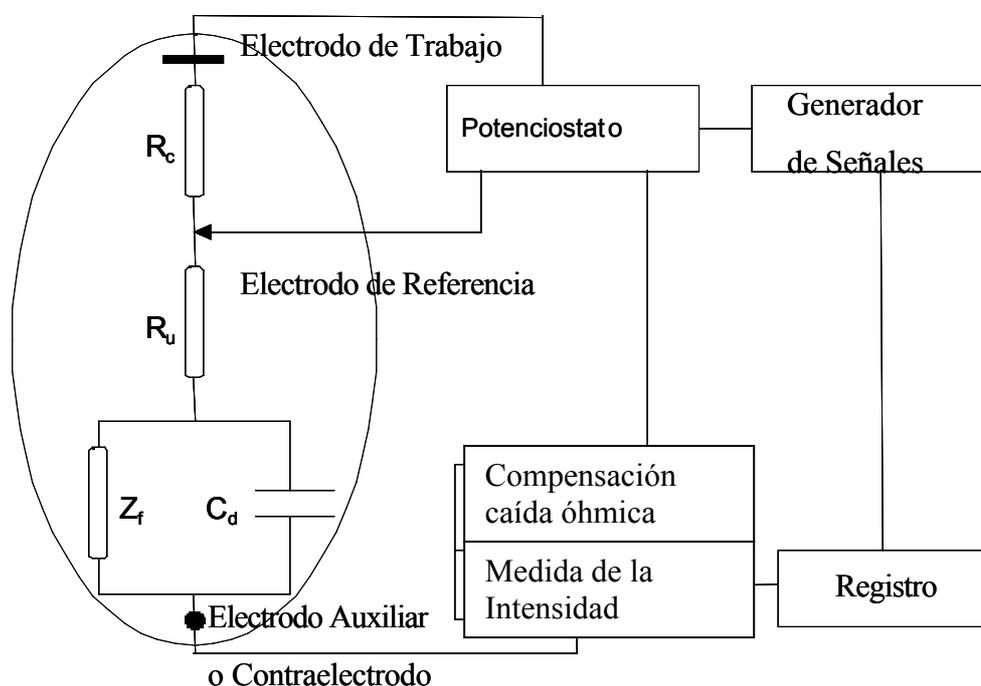
# 6. Anexos

## 6. Anexos

### 6.1. Sistemas Instrumentales

#### 6.1.1. Instrumentación Sistemas Voltametría Cíclica

El sistema de trabajo es un sistema clásico a tres electrodos<sup>105</sup>, como se muestra en el esquema 50.



**Esquema 50.** Montaje experimental para medidas a potencial controlado (VC y electrólisis).

El sistema contiene un sistema acoplado al circuito que permite compensar la caída óhmica de forma manual ( $-IR_u$ ) por medio de una resistencia variable. En nuestro laboratorio se dispone básicamente de dos sistemas de trabajo como se muestra en la tabla 7. Un primer sistema que se ha denominado sistema clásico y permite alcanzar velocidades de barrido de potencial comprendidas entre 0.05 V/s y 500 V/s. Un sistema UME<sup>106</sup> que permite alcanzar altas velocidades de barrido de potencial de 1000-100.000 V/s. Además, se puede disponer de un sistema mixto acoplando los

diferentes equipos para cubrir la franja de velocidades de barrido de potencial entre 500-5000 V/s, y así poderse realizar determinaciones cuantitativas en todo el rango de velocidades de potencial comprendidas entre 0.05-100.000 V/s.

Instrumentación	Sistema Clásico	Sistema Mixto	Sistema U.M.E.
OSCILOSCOPIO	Nicolet mod. 391 Tecktronix 2212	Nicolet mod. 450	Nicolet mod. 450
GENERADOR	Taccussel GSTP4	Taccussel GSTP4	H P mod. 3114-A
POTENCIOSTATO	Sistema con Compensación	Sistema con Compensación	Sistema sin Compensación

**Tabla 7.** Recoge los diferentes modelos y las casas comerciales de cada uno de los instrumentos de que se disponen en el laboratorio de Electroquímica.

Generador de Señales: Permite enviar la señal eléctrica al sistema electroquímico objeto de estudio.

Potenciostato: Permite imponer un potencial conocido en el electrodo de trabajo (EW o ET) respecto al electrodo de referencia (ER) y variarlo linealmente con el tiempo (de acuerdo a lo impuesto por el generador).

Registro: Permite recoger la respuesta del sistema electroquímico en forma de curva I/E.

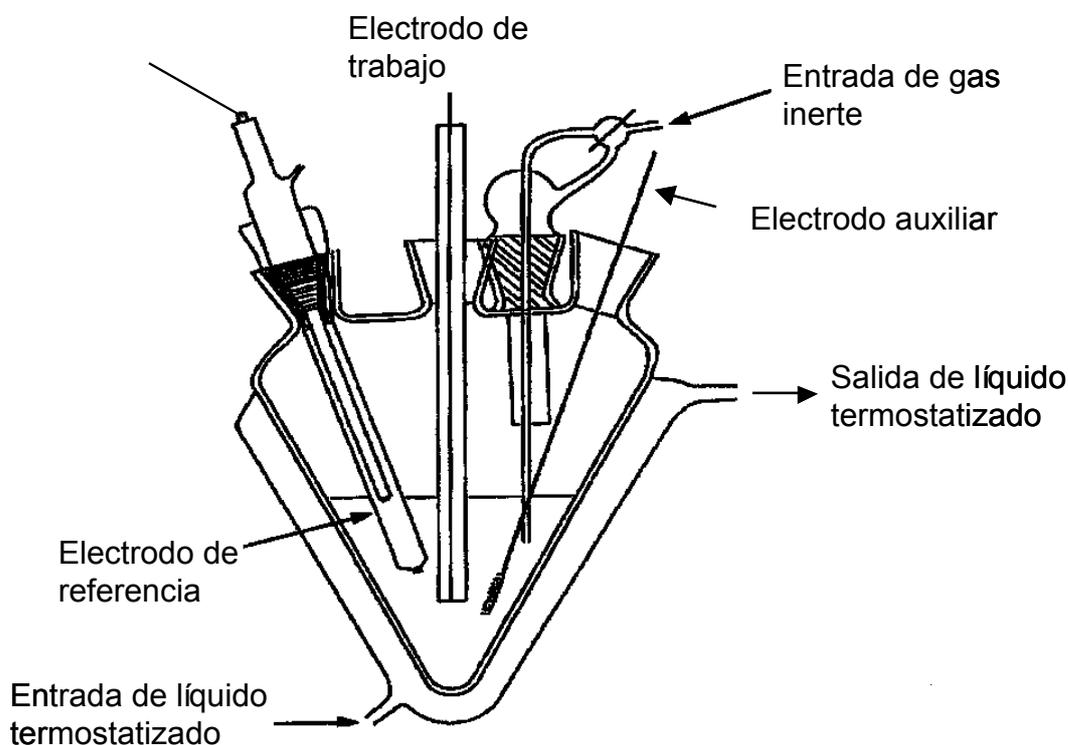
### **6.1.2. Instrumentación Sistema Electroquímico de Electrólisis**

Para la realización de electrólisis a potencial controlado se utiliza un potenciostato/galvanostato de la casa comercial EGG modelo 273-A. En todos los ejemplos presentados en la presente Tesis Doctoral el sistema se ha utilizado como potenciostato en un sistema de tres electrodos equivalente al de voltametría cíclica (VC) (esquema 50).

### **6.1.3. Célula Electroquímica**

La célula electroquímica utilizada es de formato cónico. Posee cinco bocas cada una de las cuales serán utilizadas. Por una de ellas se coloca un burbujeador, con éste lo que hacemos es burbujear la solución con Ar o N<sub>2</sub>, para desplazar el oxígeno presente que puede interferir en nuestras determinaciones posteriores. La entrada de este gas inerte se regula mediante una llave de tres pasos, en una de ellas permite el burbujeo de gas en la disolución, la otra introduce el gas por encima de la disolución obteniéndose una camisa de gas inerte, mientras que la tercera es lógicamente la de cierre de cualquier tipo de entrada gas. En la otras tres bocas se coloca nuestro sistema electródico, o juego de electrodos. La otra cavidad queda libre.

Esta célula electroquímica también posee una cortina refrigerante, un sistema de circulación generalmente de agua, aunque en nuestro caso es metanol, que permite fijar la temperatura a la que se realiza el experimento, para ello disponemos lógicamente de un termostato fabricado por HAAKE modelo F3. Se trabaja con un volumen de 5 ml.



**Figura 8.** Célula electroquímica. Muestra el sistema electroquímico utilizado, destaca la forma cónica de la celda, el juego de electrodos, y la posibilidad de ajustar las condiciones de trabajo deseadas.

#### **6.1.4. Juego de Electroodos**

A fin de realizar estudios voltamétricos se utiliza un sistema compuesto por tres electrodos. Un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar o contraelectrodo.

##### Electrodo de Referencia ( ER )

Este electrodo se caracteriza por poseer un valor de potencial constante y conocido, luego, por tanto, permite conocer a qué potencial ocurre el proceso de reducción o oxidación estudiado.

El electrodo de referencia de que nosotros disponemos, es un electrodo de Calomelanos, comercializado por la casa Tacussel modelo XR-150.

##### Electrodo de Trabajo ( ET o EW)

Es el electrodo donde ocurre la reacción de interés, por tanto, la reacción que va a ser objeto de estudio.

El electrodo de trabajo es un electrodo plano que posee un disco de naturaleza inerte y de diámetro perfectamente conocido. El electrodo que se utiliza en las investigaciones realizadas en la presente tesis doctoral, es un electrodo micrométrico (0.5mm de diámetro) de C vítreo, al realizar determinaciones voltámtricas clásicas comprendidas dentro del rango de velocidades de 0.05-500 V/s. Al realizar determinaciones voltamétricas a altas velocidades de barrido de potencial (sistema UME) se utilizan como electrodos de trabajo ultramicroelectrodos (electrodos de 10  $\mu$ m de diámetro).

##### Electrodo Auxliar o Contraelectrodo ( CE )

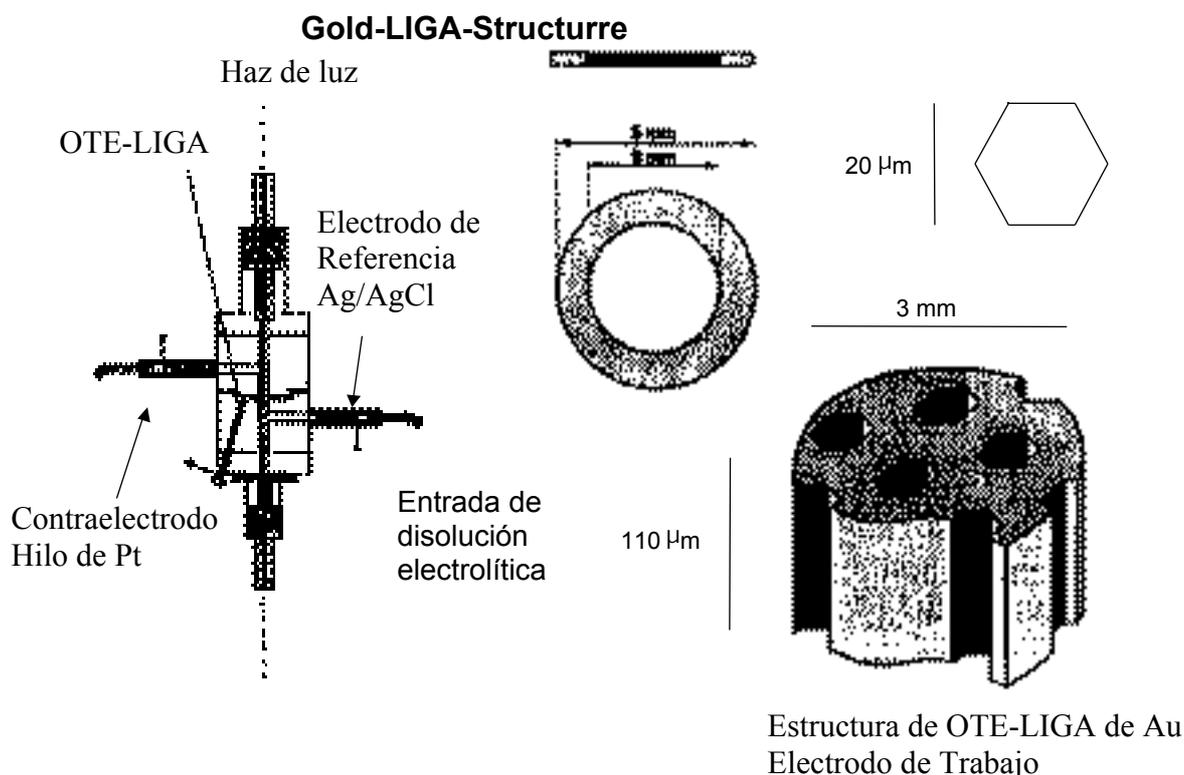
Es un electrodo no polarizable el cuál está acoplado al electrodo de trabajo. Juega el papel de colector.

Generalmente se utiliza un electrodo de platino de 1 mm de diámetro o uno de C de 3mm de diámetro. Tanto los electrodos de trabajo como el electrodo auxiliar son fabricados en el laboratorio por nosotros.

Al realizar electrólisis a potencial controlado, se utiliza como electrodo de trabajo una barra de grafito, recordemos que la electrólisis busca la obtención de cantidades apreciables de producto, luego conviene que el área del electrodo de trabajo sea grande.

### **6.1.5. Instrumentación Sistema Espectro-Electroquímica** **("Optical Spectroelectrochemistry")**

En el caso de los experimentos OTTLE<sup>105,107-108</sup> ("Optical transparent thin layer electrochemistry") el electrodo de trabajo es un OTE-LIGA ("Optically transparent electrode"- "Lithographic-Galvanic"). La figura 9 muestra el electrodo de trabajo denominado OTE (Optically Transparent Electrode) y la célula electroquímica OTTLE. Los agujeros poseen una anchura de 20  $\mu\text{m}$ , que corresponde a la misma que la separación que hay entre ellos. La anchura del OTE-LIGA es de 3 mm de diámetro interno y 5 mm de diámetro externo (rodeada por un anillo de teflón). Su altura es de 110  $\mu\text{m}$ . El material de construcción es oro. La disolución se introduce por capilaridad a través de un tubo de teflón perpendicular al haz de luz. El haz de luz sigue un camino óptico hasta llegar al OTE que está situado entre pequeñas piezas de cuarzo. El electrodo de referencia es Ag/AgCl, mientras que el contraelectrodo es un hilo de platino. La hermeticidad del sistema se consigue por medio de juntas de teflón.



**Figura 9.** Vista esquemática del equipo de medida usando *in situ* una celda LIGA UV-vis espectrofotométrica basada en la utilización como electrodos de trabajo estructuras de tipo LIGA en una capilar abierto.

## 6. 2. Técnicas Electroquímicas

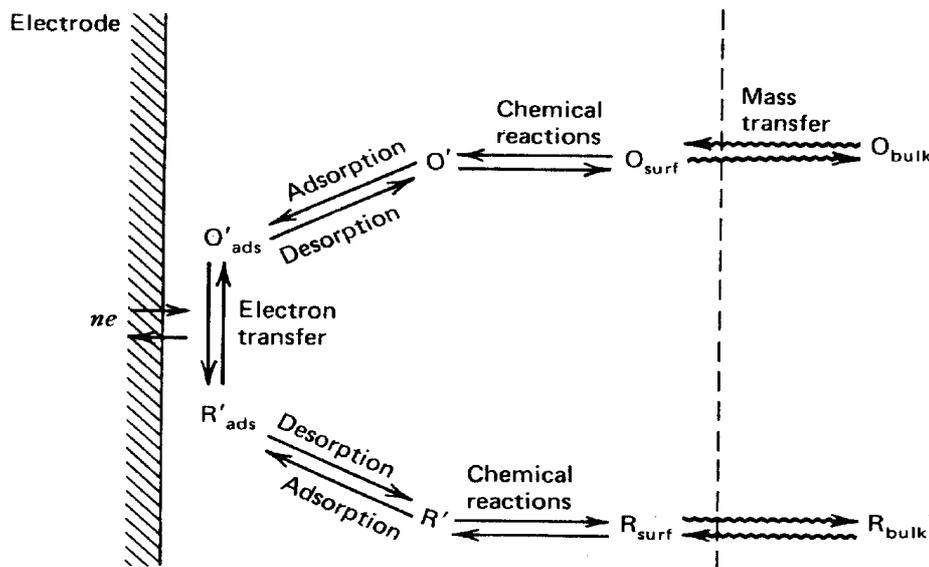
La mayoría de las reacciones electroquímicas aparecen como combinación de tres fenómenos básicos<sup>105</sup> (figura 10):

1. Transferencia electrónica entre la superficie del electrodo y los reactivos en disolución o adsorbidos
2. Reacciones químicas asociadas
3. Transporte de los reactivos a la superficie del electrodo

La cinética de toda reacción electroquímica se estudia mediante las curvas I-E-t que es función de la velocidad y de los tres fenómenos combinados.

En ausencia de fenómenos de adsorción y de reacciones químicas asociadas, son determinantes dos aspectos:

- La transferencia electrónica
- El transporte de materia



**Figure I.3.6**  
Pathway of a general electrode reaction.

**Figura 10.** Etapas generales para una reacción que ocurre en el electrodo

(Reproducido de la referencia 105)

Si el potencial es tal que la velocidad de transferencia de carga es muy rápida, el control cinético es por transporte de materia. Dado que las condiciones experimentales son tales que la concentración de la especie electroactiva (analito) es pequeña (de 10 a 0.1 mM) en el seno de la disolución, y que esta contiene un electrolito de fondo (0.1 y 1 M) será la difusión la responsable del transporte de materia (asociada a la convección en algunos casos).

Los métodos electroquímicos se dividen en dos grandes grupos:

- Métodos electroquímicos estacionarios<sup>105</sup>: Se caracterizan porque el transporte de materia al electrodo es por difusión y convección forzada. De forma que, a un potencial determinado la intensidad de corriente alcanza un valor independiente del tiempo.
- Métodos electroquímicos transitorios<sup>105</sup>: Se caracteriza porque el transporte al electrodo se efectúa sólo por difusión. La intensidad de corriente es función del tiempo. Además estos métodos se dividen en dos grandes grupos:
  - Métodos Potenciostáticos: Se aplica un potencial y se mide la intensidad en función del tiempo.
  - Métodos galvanostáticos: Se controla la intensidad como función del tiempo y medimos el potencial en función del tiempo.

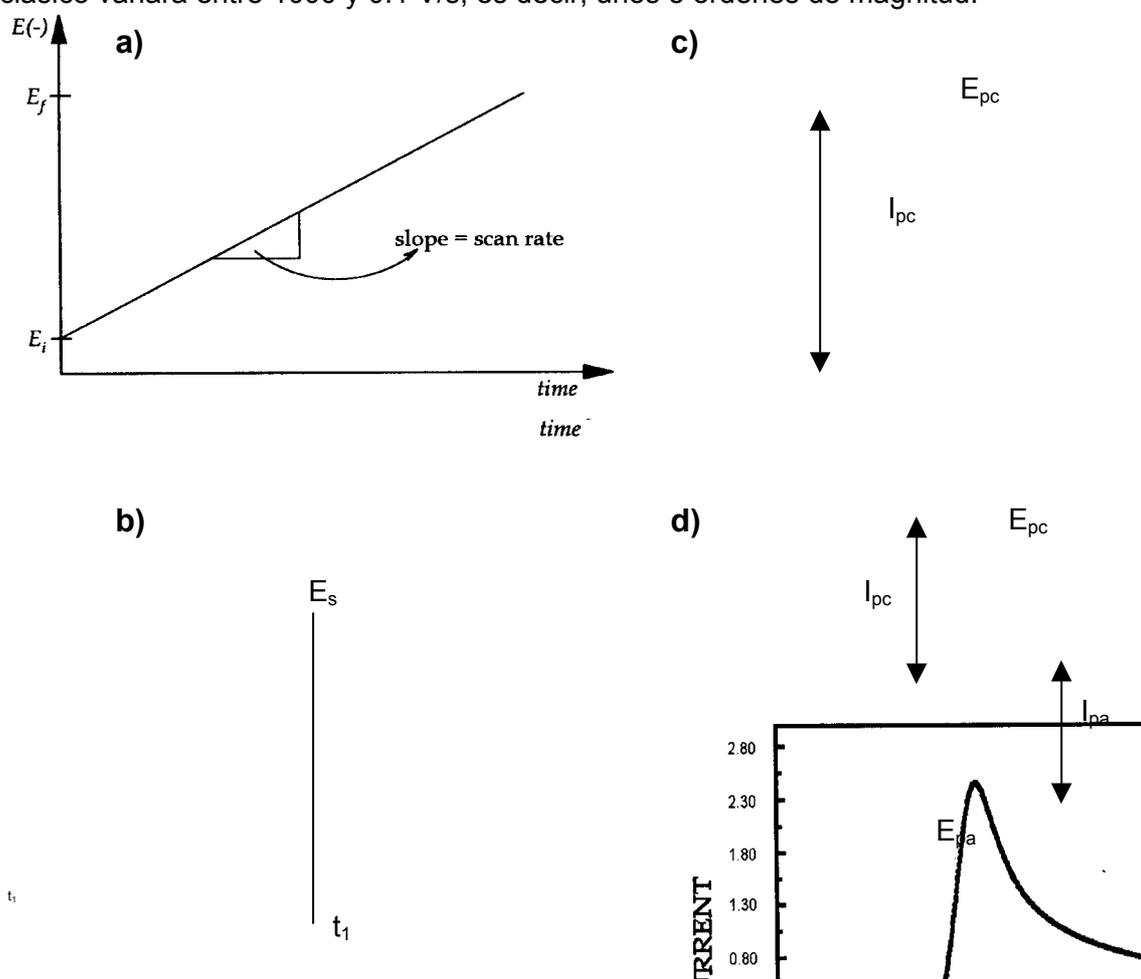
En este sentido nosotros nos basaremos en los métodos transitorios a potencial controlado. Concretamente utilizaremos la técnica de VOLTAMETRÍA CÍCLICA en nuestro estudio.

### 6.3. Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica <sup>105,109</sup> (VC) (figura 11) es una técnica electroquímica de microelectrolisis, de tipo transitorio (donde el transporte de materia al electrodo se produce por difusión), utilizada para la obtención de información mecanística sobre las reacciones químicas asociados a los procesos de transferencia electrónica. Una de las características más importantes de la VC es su gran versatilidad, permitiendo trabajar con buena sensibilidad en un rango amplio de potenciales con una escala de tiempo variable. Se envía una señal triangular (por medio de un generador de señales) donde el potencial aplicado en el electrodo de trabajo es una rampa de potencial que varía con el tiempo de forma lineal ( $E_i - E_s - E_f$ ), donde  $E_i$  ( $E_o$ ) es el potencial inicial,  $E_f$  es el

potencial final y  $E_s$  es el potencial de cambio ( $E_{\text{switch}}$ ). El parámetro característico es la pendiente de la rampa de potencial que es la velocidad de barrido de potencial ( $v$ ). Posteriormente se mide la respuesta de la especie electroactiva en un osciloscopio, registrándose curvas I-E, que son comúnmente denominadas voltagramas. El potencial aplicado en el electrodo de trabajo se mide respecto a un electrodo de referencia, en nuestro caso un electrodo saturado de calomelanos (SCE).

La VC es útil tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. En el ámbito cualitativo se puede tener una idea del valor de  $E^\circ$  al que se oxida o se reduce una especie, y del potencial al que se oxida o se reduce la especie formada. Esto dependerá de si el proceso incluye una transferencia electrónica simple o si hay reacciones químicas acopladas al mismo. El parámetro determinante de la VC es  $v$  que en un sistema clásico variará entre 1000 y 0.1 V/s, es decir, unos 5 órdenes de magnitud.



**Figura 11.** **a)** Función de potencial que se impone en el EW o ET, es una función lineal con el tiempo  $E=E_i-vt$  (ida). **b)** Se aplica una función de ida y una de vuelta **c)** Voltametría lineal (VL) se aplica únicamente una función de ida. Voltagrama típico de un proceso controlado por difusión. **d)** Voltametría cíclica (VC) se aplica únicamente una función de ida y una de vuelta. Voltagrama típico de un proceso.

Si se supone por ejemplo la reacción<sup>110-111</sup>:



Supongamos que la reacción química se da en 10 mS, si se va aumentando  $v$  llegará un momento en que la especie Red se produce deprisa y rápidamente también se oxida conduciendo a la especie Ox. Esto se reflejaría en la obtención de una onda reversible en el voltograma (respuesta I/E) medida. Si por el contrario disminuye el valor de  $v$ , se producirá la reducción Ox obteniéndose Red en el barrido de ida, que en este caso no pasaría de nuevo a la especie Red, ya que se daría tiempo a que las reacciones químicas asociadas a la transferencia electrónica ocurrieran, y por tanto ahora Red conduciría a P. Esto se reflejaría en la obtención de una curva irreversible en el voltograma correspondiente.

El valor de la intensidad de corriente medida depende de la concentración de sustancia electroactiva, del área del electrodo de trabajo, del número de electrones involucrados en el proceso de transferencia electrónica y de la velocidad del proceso de transferencia electrónica entre el electrodo y el analito.

#### Transferencia Electrónica Rápida



Un proceso de transferencia electrónica reversible cuando el valor de la intensidad de pico anódica es igual al catódico ( $I_{pa}=I_{pc}$ ) y por la obtención de valores de  $E_{pc}$  y  $E_{pa}$  constantes en todo el rango de velocidades de barrido de potencial. Dada que se obtiene una onda totalmente reversible, el valor de  $E^\circ$  (potencial de reducción normal), es la semisuma de  $E_{pc}$  y  $E_{pa}$ . Luego la obtención de una onda totalmente reversible indica que no hay reacciones asociadas al proceso de transferencia electrónica, y por tanto que se ha generado una especie radicalaria estable.

$$E^\circ = \frac{1}{2}(E_{pc}+E_{pa})$$

Si resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales asociadas al estudio teórico de la variación de las concentraciones de las especies Ox y Red de este proceso se llegaría a la obtención de las siguientes expresiones teóricas para los valores de los

parámetros voltamétricos característicos, y, por tanto, se podrían obtener una caracterización de la curva  $I/E$ , a partir, de su altura, anchura y colocación:

$$I_p = 0,446.F.S.c.D^{1/2}.(Fv/RT)^{1/2}$$

$$E_p = E^{\circ} - 1,11(RT/F) \quad \text{si } T = 298K \quad E_p = E^{\circ} - 28 \text{ mV}$$

$$E_p = 2,20(RT/F) \quad \text{si } T = 298K \quad E_p = 56 \text{ mV}$$

Por tanto, el valor de la intensidad de pico es función de la concentración ( $c$ ), de la raíz cuadrada del coeficiente de difusión de la especie ( $D$ ) y de la raíz cuadrada de  $v$ . Se puede normalizar el valor de  $I_p$  dividiéndolo por la concentración y la raíz cuadrada de la velocidad. En el laboratorio los electrodos se calibran, para sustancias que poseen coeficiente de difusión similares en el medio estudiado, mediante el estudio de sustancias patrón (par redox reversible que posee una transferencia electrónica rápida).

De las expresiones anteriores, se puede deducir que para una sustancia que posee una transferencia electrónica rápida no se vería dependencia de los parámetros característicos, al representar tanto  $I_p/c.v^{1/2}$ ,  $E_p$  o  $E_p$  en todo el rango de velocidades estudiado.

### Transferencia electrónica lenta

Si consideramos el proceso:



Cuando un proceso de transferencia electrónica entre el electrodo y la sustancia electroactiva es lento, de forma cualitativa se observa que el pico se vuelve irreversible encontrándose una gran separación entre los valores de  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ . Si se realiza un estudio cuantitativo de los parámetros característicos se vería lo siguiente:

$$I_p = 0,496.F.S.c.D^{1/2}.(Fv/RT)^{1/2}.\alpha^{1/2}$$

$$\text{Si } \alpha^{1/2}$$

$$I_p = 0,351.F.S.c.D^{1/2}.(Fv/RT)^{1/2}$$

$$v_s = \sqrt{\frac{\alpha \cdot D \cdot F \cdot v}{RT}}$$

$$E_p = \frac{47mV}{\alpha} \quad \text{si } \alpha = 0.5 \quad E_p = 94mV$$

Al igual que en caso anterior  $I_p$  varía con  $c$ ,  $v^{1/2}$  y  $D^{1/2}$ . Sin embargo, ahora se obtiene una dependencia de  $E_p$  con la velocidad.  $k_s$  es el coeficiente de transferencia electrónica y  $k_s$  es la constante de velocidad intrínseca de la reacción de transferencia electrónica.

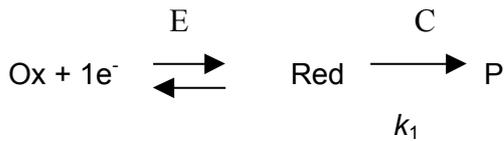
Si los valores de  $k_s$  son mayores de 1 cm/s el proceso de transferencia electrónica es rápido, mientras que si del orden de 0.1 cm/s la transferencia electrónica será lenta a  $v$  bajas y rápida a  $v$  altas.

Los dos casos anteriores se refieren a procesos donde se forman especies radicalarias estables. En el caso que una sustancia electroactiva tenga asociada una reacción química al proceso de transferencia electrónica, esto se reflejará en el voltograma mediante la obtención de una onda irreversible. Mediante el uso de la VC podremos determinar la velocidad de la reacción por aumento de la velocidad de barrido de potencial hasta la obtención de una onda reversible, que nos indicará la presencia de una especie estable en esa escala de tiempo.

Además, por el estudio de los parámetros asociados al proceso de transferencia electrónica tales como  $I_p$  y  $E_p$  se podrá saber la naturaleza de la reacción química asociada a la transferencia electrónica. De forma que se podrá saber si la reacción química, etapa determinante de la velocidad, es de primer o segundo orden si se observa o no efecto de la concentración al estudiar la variación de los valores obtenidos en cada voltograma con la velocidad de barrido de potencial.

### Mecanismo EC

Se produce una primera etapa electroquímica de transferencia electrónica (E) seguida de una etapa química (C), reacción química asociada.



Si consideramos que la reacción de transferencia electrónica (E) es rápida, y que la reacción asociada a la misma es irreversible (C), y procedemos a la resolución de las ecuaciones correspondientes. Se observa que ahora se produce una competencia entre la reacción química y la transferencia electrónica como se puede observar en las expresiones correspondientes, esto se expresa con la aparición del parámetro  $\gamma$ .

$$I_p = 0,496.F.S.c.D^{1/2}.(Fv/RT)^{1/2}$$

$$E_p = E^{\circ} - 0,013 + \frac{0,058}{2} \log \frac{k_1.R.T}{F.v} \quad \text{donde } \gamma \text{ se define como } k_1.R.T/F.v$$

$$E_p = 47mV$$

Si  $\gamma$  tiende a cero puede ser porque  $v$  es muy alta y la reacción química asociada será lenta, por tanto, estaremos en un proceso controlado por difusión, por tanto los valores que obtendremos de  $I_p$ ,  $E_p$  y  $E_p$  serán los mismos que cuando se estudió un proceso de transferencia electrónica rápida.



$$I_p = 0,446.F.S.c.D^{1/2}.(Fv/RT)^{1/2}$$

$$E_p = E^{\circ} - 1,11(RT/F) \quad \text{si } T = 298K \quad E_p = E^{\circ} - 28mV$$

$$E_p = 2,20(RT/F) \quad \text{si } T = 298K \quad E_p = 56mV$$

Si por el contrario  $\gamma$  tiende a valores grandes, esto ocurrirá cuando las  $v$  sean bajas y el valor de  $k_1$  sea alto (es decir la constante de velocidad de la reacción química asociada sea rápida). Esto se reflejaría en la obtención de una onda irreversible en el voltograma.

La principal diferencia entre una onda de este tipo (onda irreversible mecanismo EC) y una transferencia electrónica lenta (onda irreversible) es la anchura de banda. En los dos casos hay dependencia de  $E_p$  con  $\log v$ , pero en el caso de una transferencia electrónica lenta  $E_p$  es de 94mV mientras que en un mecanismo EC la anchura de la onda irreversible es mucho menor 47mV.

**Dado que el valor de  $k_1$  constante de velocidad de la reacción química es intrínseco, variando el valor de  $v$ , variará los valores de  $I_p$ ,  $E_p$  para una misma sustancia. Por tanto, aumentando el valor de la velocidad de barrido de potencial  $v$ , se llegará un punto donde se pase de una onda irreversible a una onda reversible, y en ese punto se determinará el valor de la constante de velocidad de la reacción química asociada a la transferencia electrónica.**

Hasta ahora se ha considerado que la reacción química asociada es de primer orden, pero podría ser de segundo orden.

### Mecanismo EC<sub>2</sub>

Se produce una primera etapa electroquímica de transferencia electrónica (E) seguida de una etapa química (C), reacción química de segundo orden (reacción de dimerización).



La característica principal será que ahora dependerá de la concentración:

$$\lambda = \frac{k_2 \cdot c \cdot R \cdot T}{F \cdot v}$$

Se puede demostrar que  $E_p$  tiene una dependencia con la concentración, de forma que:

$$E_p = E^\circ + \frac{0,058}{3} \log \frac{k_2 \cdot c \cdot R \cdot T}{F \cdot v}$$

En la siguiente tabla 8, se resume todas las situaciones anteriormente mencionadas.

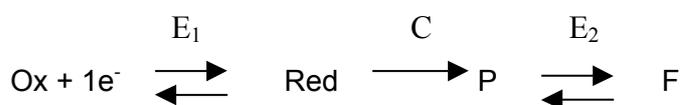
T = 298 K	
ET rápida	ET lenta
$I_p = 0,446 F^{3/2} .S.c \frac{D}{R298}^{1/2} .v^{1/2}$ $E_p = E^{\circ'} - 0,0285 \text{ en } mV$ $E_{p/2} - E_p = 56,5 mV$	$I_p = 0,496 F^{3/2} .S.c \frac{D}{R298}^{1/2} .v^{1/2} .\alpha^{1/2}$ $E_p = cte + \frac{59.1}{\alpha} \log k_s^{ap} - \frac{29.6}{\alpha} \log v$ $E_{p/2} - E_p = 47.7 / \alpha$
Mecanismos	
EC donde E transferencia electrónica rápida C reacción química de primer orden	$\frac{dE_p}{d(\log v)} = 29 \text{ mV}$ <p>onda irreversible a v pequeñas no se observa efecto de la concentración</p>
EC <sub>2</sub> donde E transferencia electrónica rápida C reacción química de segundo orden	$\frac{dE_p}{d(\log v)} = 19 \text{ mV}$ <p>onda irreversible a v pequeñas se observa efecto de la concentración</p> $\frac{dE_p}{d(\log c)} = 19 \text{ mV}$

**Tabla 8.** Resume las diferentes posibilidades mecanísticas en función de los valores de los parámetros voltamétricos característicos de cada SEA (substancia electroactiva)

### Mecanismo ECE

De un modo general se podría decir que en un mecanismo ECE, se produce una primera etapa electroquímica de transferencia electrónica (E) seguida de una etapa química (C), reacción química de primer orden, posteriormente se produce una reacción electroquímica debido a que el producto formado es electroactivo. A

continuación se propondrán unas consideraciones cualitativas para el caso concreto de que el producto formado fuera más fácilmente reducible que el reactivo inicial.



Si  $|E_2| < |E_1|$  entonces a  $v$  bajas se obtendrá una onda de irreversible a dos electrones, que a medida que subamos la  $v$  se tendría que convertir en una onda monoelectrónica reversible, en el momento que la velocidad de la transferencia electrónica fuera superior a la velocidad de la reacción química acoplada.

El mecanismo ECE es un mecanismo a tres etapas (una primera transferencia electrónica en el electrodo, seguida de una reacción química y seguida de una última segunda transferencia electrónica), puede ser de dos tipos: según sea la naturaleza de la segunda transferencia electrónica, es decir, si esta se produce en el electrodo tendremos un mecanismo ECE, mientras que si se produce por una reacción de transferencia electrónica en solución (transferencia electrónica homogénea) será un mecanismo de tipo DISP. A continuación se aportará una visión más cuantitativa (tabla 9).

Si consideramos en siguiente sistema:



y/o



$$K = \frac{[\text{B}]_{\text{eq}}}{[\text{C}]_{\text{eq}}}$$

$$|E_{\text{C/D}}^{\circ}| < |E_{\text{A/B}}^{\circ}|$$

Hay que distinguir 3 parámetros

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[C]_{eq}}$$

$$\lambda = (k_f + k_b) \frac{RT}{Fv} \quad \text{reacción de primer orden}$$

$$\lambda_D = (k_D) \frac{RT}{Fv} c^o \quad \text{reacción de segundo orden}$$

Por otra parte podemos definir dos parámetros de tipo ( ) ya que hay dos reacciones químicas

Así pues hay dos posibles mecanismos:

$$\text{ECE} = (0) + (1) + (2)$$

$$\text{DISP} = (0) + (1) + (3)$$

En la zona cinética pura (KP), onda irreversible a dos electrones, hay una competición entre dos parámetros:

$$K, p = \frac{\lambda_D}{\lambda^{3/2}} = \frac{k_D \cdot c^o}{(k_f + k_b)^{1/2}} \frac{RT}{Fv}^{1/2}$$

Si  $p$  tiende a cero, entonces  $k$  tiende a                      Mecanismo ECE

Si  $p$  tiende a                      , entonces  $k_D$  tiende a                      ó  $c^o$  tiende a                      Mecanismo DISP

T = 298 K	
Mecanismos	
ECE No interviene la reacción (3)	$\frac{dE_p}{d(\log v)} = 29 \text{ mV}$ $\frac{dE_p}{d(\log c)} = 0$

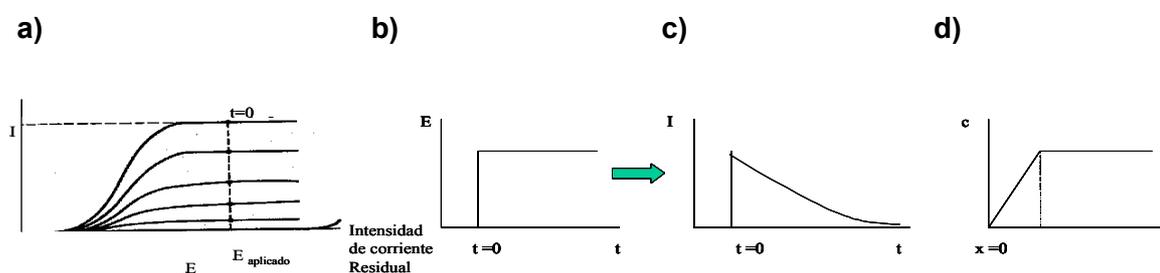
DISP No interviene la reacción (2) Transferencia Electrónica Heterogénea	DISP 1 (control reacción (1))	$\frac{dE_p}{d(\log v)} = 29 \text{ mV}$ $\frac{dE_p}{d(\log c)} = 0$
	DISP 2 (control reacción (3)) Segundo orden	$\frac{dE_p}{d(\log v)} = 19 \text{ mV}$ $\frac{dE_p}{d(\log c)} = 19 \text{ mV}$

**Tabla 9.** Resume las diferentes posibilidades mecánicas ECE/DISP en función de los valores de los parámetros voltamétricos característicos de cada SEA (sustancia electroactiva)

El principal problema radica en poder distinguir entre el mecanismo ECE y el mecanismo DISP.

#### 6.4. Electrólisis

Se utilizará un sistema a tres electrodos. Este montaje permite saber exactamente el potencial del electrodo de trabajo. Este sistema es comúnmente utilizado para la determinación de mecanismo de reacción. Al realizar una electrólisis a potencial controlado, se sigue la evolución de la reacción de electrosíntesis con el tiempo (figura 11).



**Figura 11.** **a)** Curvas Intensidad-Potencial a diferentes tiempos durante la realización de una electrólisis a potencial controlado donde  $E = E_{\text{aplicado}}$  **b)** Función de potencial aplicada al sistema **c)** Respuesta del sistema en forma de curva I vs. t **d)** transporte de materia al electrodo (método estacionario)

La concentración es función de  $x$  (distancia al electrodo) y de  $t$  (tiempo),  $c=f(x,t)$ , si se agita la disolución (transporte de materia por convección) la concentración es constante en el electrodo. es una determinada distancia donde el transporte de materia se realiza por difusión siguiendo la ley de Fick.

Por tanto, se podría definir la electrólisis como una técnica de síntesis a tiempos largos.

Las ventajas de las electrosíntesis son:

- La cinética depende el potencial del electrodo aplicado
- Es más efectivo para reacciones químicas convencionales
- Hay menos productos secundarios
- Se pueden generar especies electroactivas
- Proceso que ocurre en una superficie, por tanto, se puede tener electroselectividad.

### 6.5. Espectro-electroquímica<sup>105,112-113</sup>

La aplicación de microelectrodos estructurados en celdas espectrofotométricas de UV-Vis permiten la detección de todos los intermedios espectroscópicamente activos formados durante la realización de experimentos electroquímicos.

Las técnicas espectro-electroquímicas permiten combinar las variables propias de procesos electroquímicos (intensidad, carga, potencial) con las propiedades espectroscópicas de las especies electrogeneradas permitiéndose así la determinación de mecanismos de difícil elucidación mediante el uso exclusivo de técnicas electroquímicas. Generalmente un espectrofotómetro de tipo diodo array está acoplado para realizar las medidas espectrofotométricas.

Es importante destacar el hecho de que para realizar este tipo de experimentos es necesario la utilización de electrodos de trabajo que permitan la realización de medidas electroquímicas y espectrofotométricas, por tanto, el diseño del electrodo se realizará en función de las mismas. Generalmente se distinguen dos grandes grupos de celdas espectrofotométricas que permiten trabajar a potencial controlado.

1) Basadas en la reflexión de la luz sobre electrodo<sup>114</sup>

## 2) Se trabaja con electrodos ópticamente transparentes (OTE)

Los experimentos realizados en la presente Tesis Doctoral se basan en este segundo tipo, luego se hará hincapié en este segundo grupo.

Distintos tipos de materiales se han utilizado como OTE, en este sentido cabe destacar la utilización de vidrios conductores (óxidos de iridio y plomo), redes, gasas minirejillas de materiales conductores (generalmente metales nobles)...

El uso de gasas, minirejillas es un uso más extenso. Las minirejillas poseen una geometría bien definida, lo que permite analizar cuantitativamente los valores de intensidad, además, el control de potencial es bueno.

Las estructuras LIGA (figura 9) son una subfamilia de los electrodos denominados OTE y permiten trabajar cuantitativamente con los principios de la doble capa electroquímica (OTTLE, Optical Transparent Thin Layer Electrochemistry), y, por tanto, se pueden realizar experimentos de VC y DSP (doble salto potencioestático)<sup>105-109</sup> y grabar los correspondientes espectros a analizar.

En los experimentos de OTTLE que fueron realizados en el "Laboratoire d'Electrochimie Moleculaire. Université Paris 7- Denis Diderot" se utilizó como electrodo de trabajo un OTE de tipo LIGA (figura 9) para la realización de VC y DSP acoplados a medidas espectrofotométricas. Se disponía de un espectrofotómetro de tipo diodo array que permitía realizar 61 espectros durante la realización de un ciclo voltamétrico. El barrido de potencial generalmente iba de 0 a  $-0.8$  V a una velocidad de  $0.1$  V/s (pudiéndose alcanzar velocidades hasta  $1$  V/s) en lo que representa la obtención de espectros UV-vis en tiempos inferiores a  $0.2$ s de separación entre ellos.

Además de experimentos VC conectados con medidas espectroscópicas, se realizaban experimentos de DSP ( $E_1=0.00$ V,  $E_f=-0.80$  V,  $E_2=0.00$  V) en lo que se puede considerar un experimento de microelectrólisis fijando un potencial de  $-0.80$  V. Mediante la realización de este experimento se genera una cantidad apreciable de especie intermedia radical anión o radical catión ópticamente activa de la que se puede seguir su evolución con el tiempo, por tanto, se podrá calcular la constante de la reacción química acoplada si la hubiera, mediante un simple tratamiento matemático de las curvas densidad óptica (D.O.)-tiempo. La aplicación de estas

técnicas es muy útil en la determinación y caracterización de especies intermedias electroquímicamente y ópticamente activas.

Si por el contrario se quiere caracterizar especies finales derivadas de especies electrogeneradas previas se recomienda la utilización de “macroelectrólisis” (electrólisis a potencial controlado) en mini redes de Pt (electrodo de trabajo con más superficie). Se puede seguir la evolución de los compuestos formados en estas redes con el tiempo durante el proceso electroquímico por medio de un espectrofotómetro de diodo array pudiéndose en nuestro caso registrar un espectro de UV-vis cada 4 segundos).

---

**Bibliografía**

- <sup>105</sup> A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*". Ed. Wiley. New York, **1980**.
- <sup>106</sup> G. Guirado, Treball de Recerca : "*Voltametria Cíclica con Ultramicroelectrodos*", UAB, **1997**.
- <sup>107</sup> A. Neudeck, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 370, 17
- <sup>108</sup> A. Neudeck, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 386, 135
- <sup>109</sup> A.E. Kaifer, M. Gómez-Kaifer, "*Supramolecular Electrochemistry*", Wiley-VCH, Toronto, **1999**
- <sup>110</sup> C.P. Andrieux, *Curs de doctorat*, UAB, **1997**
- <sup>111</sup> I. Gallardo, *Curs de doctorat*, UAB, **1998**
- <sup>112</sup> A. Petr., A. Neudeck, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 418, 167
- <sup>113</sup> A. Neudeck, L. Kress, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 437, 141
- <sup>114</sup> G. Geskes, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 418, 167

## 7. Bibliografía

## 7. Bibliografía

- <sup>1</sup> J.F. Bunnett, R.E. Zahler, *Chem. Rev.*, **1951**, 49, 273
- <sup>2</sup> J.V. Janovsky, *L. Erb, Ber.*, **1886**, 19, 2155
- <sup>3</sup> M.C. Lobry de Bruyn, F.H. van Leent, *Recl. Trav. Chim, Pays-Bas*, **1895**, 14, 150
- <sup>4</sup> C.L. Jackson, F.H. Gazzolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1900**, 23, 376
- <sup>5</sup> J. Meisenheimer, *Liebigs Ann. Chem.*, **1902**, 323, 205
- <sup>6</sup> M.R. Crampton, V. Gold, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4293
- <sup>7</sup> V. Gold, A.Y. Miri, S.R. Robinson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1980**, 243
- <sup>8</sup> J. Kaválek, V. Macháček, V. Stérba, J. Subert, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **1974**, 39, 2063
- <sup>9</sup> G.A. Olah, H. Mayr, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3448
- <sup>10</sup> F. Terrier, P. McCormack, J.C. Hallé, M.J. Pouet, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 4407
- <sup>11</sup> R. Destro, C. Grammacioli, M. Simonetta, *Acta Crystallogr.*, **1968**, B24, 1369
- <sup>12</sup> H. Ueda, N. Sakabe, J. Tanaka, A. Furusaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41, 2866
- <sup>13</sup> R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr.*, **1979**, B35, 733
- <sup>14</sup> G. Messmer, G.J. Palenik, *Acta Crystallogr.*, **1971**, B27, 316
- <sup>15</sup> A.J. Birch, A.L. Linde, L. Random, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6430
- <sup>16</sup> J.A. Orvit, J.F. Bunnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 2417
- <sup>17</sup> J. Atkins, V. Gold, W.N. Wassef, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1983**, 1197
- <sup>18</sup> E. Buncl, M.R. Crampton, M.J. Strauss, F. Terrier “*Electron-Deficient Aromatic- and Heteroaromatic-Base Interactions*”. Elsevier: Amsterdam, **1984**
- <sup>19</sup> J. Miller, A.J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 117
- <sup>20</sup> E. Buncl, J.M. Dust, F. Terrier, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2263
- <sup>21</sup> M.K. Stern, F.D. Hileman, J.K. Bashkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9237
- <sup>22</sup> J. March, “*Advanced Organic Chemistry*”, fourth ed., Wiley, New York, **1992**
- <sup>23</sup> J. Miller, “*Aromatic Nucleophilic Substitution*”, elsevier: Amsterdam, **1968**
- <sup>24</sup> F. Terrier, G. Ah-Kow, M.J. Pouet, M.P. Simonnin, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 227
- <sup>25</sup> F. Terrier, “*Nucleophilic Aromatic Displacement*”, Ed: H. Feuer, VCH, New York, **1991**
- <sup>26</sup> J.D. Roberts, D.A. Semenov, K.E. Simmons, C. W. Carismith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 601
- <sup>27</sup> H. Gilman, S. Avakian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 349
- <sup>28</sup> W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 266
- <sup>29</sup> E.S. Lewis, J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 429
- <sup>30</sup> E.S. Lewis, R. E. Holliday, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 426

- <sup>31</sup> R.H. de Rossi, " *Aromatic Substitution by S<sub>RN</sub>1 Mechanism*, *Am. Chem. Soc.* ", Washington, **1983**
- <sup>32</sup> D.B. Denney, D.Z. Denney, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 6577
- <sup>33</sup> C. Amatore, J. Pinson, J.M. Saveant, A. Thiebault, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6930
- <sup>34</sup> J.K. Kim, J.F. Bunnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 7463
- <sup>35</sup> a) R. W. Alder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 1184 b) L. Testaferrini, M. Tiecco, M. Tingloni, D. Chianilli, *Synthesis*, **1982**, 475
- <sup>35b</sup> L. Testaferrini, M. Tiecco, M. Tingloni, D. Chianilli, *Synthesis*, **1982**, 475
- <sup>36</sup> H.C. van der Plas, P. Smit, A. Koudijs, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 1, 9
- <sup>37</sup> H.C. van der Plas, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 462
- <sup>38</sup> M. Hamana, G. Iwasaki, S. Saeki, *Heterocycles*, **1982**, 17, 177
- <sup>39</sup> M. Hamana, G. Iwasaki, S. Saeki, *Heterocycles*, **1982**, 19, 162
- <sup>40</sup> G. Iwasaki, K. Wada, S. Saeki, M. Hamana, *Heterocycles*, **1984**, 22, 1811
- <sup>41</sup> W. Z. Zimmermann, *Physiol. Chem.*, **1935**, 233, 257
- <sup>42</sup> T.J. King, C.E. Newall, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 367
- <sup>43</sup> R. Foster, R. K. Mackie, *Tetrahedron*, **1962**, 18, 1131
- <sup>44</sup> Y. Ohkura, J. Shiota, T. Momose, *Chem. Pharm. Bull.*, **1968**, 16(12), 2370
- <sup>45</sup> Y. Ohkura, J. Shiota, T. Momose, *Chem. Pharm. Bull.*, **1968**, 16(12), 2374
- <sup>46</sup> Y. Ohkura, J. Murakami, J. Shiota, T. Momose, *Chem. Pharm. Bull.*, **1970**, 18(11), 2164
- <sup>47</sup> M. Kimura, N. Obi, M. Kawazoi, *Chem. Pharm. Bull.*, **1972**, 20(3), 452
- <sup>48</sup> E. Buncl, A.R. Norris, W. Proudlock, *Can. J. Chem.*, **1968**, 46, 2759
- <sup>49</sup> B. Vickery, *Chem. Ind.*, **1967**, 36, 1523
- <sup>50</sup> R.B. Chapas, R.D. Knudsen, R.F. Nystrom, N.R. Snyder, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 3746
- <sup>51</sup> J.H. Gorvin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 1120
- <sup>52</sup> M.A. Casadei, F.M. Moracci, G. Zappia, *J. Org. Chem.*, **1997**, 26, 6574
- <sup>53</sup> M. Makozca, M. Sypniewski, *Tetrahedron*, **1994**, 50(16), 4913
- <sup>54</sup> M. Makozca, K. Stalinski, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 2025
- <sup>55</sup> H. Bock, D. Jaculy, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 305
- <sup>56</sup> O. N. Chupakhin, V.N. Charushin, H.C. van der Plas in " *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen* ". Academic Press: London, **1994**
- <sup>57</sup> I. Huertas, I. Gallardo, J. Marquet, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3439
- <sup>58</sup> G. Bartoli, G. Rosini, *Synthesis*, **1976**, 270
- <sup>59</sup> G. Bartoli, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 109
- <sup>60</sup> G. Bartoli, M. Bosco, G. Baccolini, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 522

- <sup>61</sup> J. Golinski, M. Makosza, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3495
- <sup>62</sup> M. Makosza, *Synthesis*, **1991**, 103
- <sup>63</sup> Y.H. So, J.Y. Becker, L.L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1975**, 262
- <sup>64</sup> K. Yoshida, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4268
- <sup>65</sup> V.D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **1970**, 24, 2757
- <sup>66</sup> G. Guirado, Universitat Autònoma de Barcelona, resultados no publicados, **1998**
- <sup>67</sup> C.K. Mann, K.K. Barnes, “ *Electrochemical Reactions in nonaqueous Systems*”. Dekker: New York, **1970**
- <sup>68</sup> V.D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **1970**, 24, 2757
- <sup>69</sup> A. Darchen, D. Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 5, 1608
- <sup>70</sup> F. Ammar, J.M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **1965**, 87, 4049
- <sup>71</sup> G.A. Artamkina, M.P. Egorov, I.P. Beletksaya, *Chem. Rev.*, **1982**, 427
- <sup>72</sup> I. M. Sosokin, G.N. Strogov, A. Ya. Kaminskii, G.E. Tronshin, F.F. Lakomov, *Zh. Org. Khim.*, **1978**, 15, 1895
- <sup>73</sup> H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *Z. Naturforsch.*, **1985**, 40b, 1463
- <sup>74</sup> C.A. Lobry de Bruyn, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas*, **1883**, 2, 203
- <sup>75</sup> R. Foster, C.A. Fufe, *Rev. Pur. Appl. Chem.*, **1996**, 16, 76
- <sup>76</sup> M.K. Stern, B.K. Chang, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 6883
- <sup>77</sup> I. Huertas, I. Gallardo, J. Marquet, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 279
- <sup>78</sup> M.R. Crampton, V. Gold, *J. Chem. Soc.(B)*, **1967**, 23
- <sup>79</sup> M.R. Crampton, B. Gibson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1981**, 533
- <sup>80</sup> M.R. Crampton, R. Chamberlin, *J. Chem. Research.(S)*, **1967**, 23
- <sup>81</sup> M.R. Crampton, S.D. Lord, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1997**, 369
- <sup>82</sup> M.R. Crampton, J. Delaney, L.C. Rabbit, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1999**, 2573
- <sup>83</sup> V. Machacek, V. Sterba, A. Lycka, D. Snobl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1982**, 355
- <sup>84</sup> M. Cervera, J. Marquet, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7591
- <sup>85</sup> K.A. Parker, C.A. Coburn, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 97
- <sup>86</sup> M.J. Strauss, S.P.B. Taylor, *J. Org. Chem.*, **1973**, 33(5), 856
- <sup>87</sup> M.J. Strauss, H.F. Schran, R.R. Bard, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38(19), 3394
- <sup>88</sup> L.M. Gnanadoss, N. Redha, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 570
- <sup>89</sup> E. Buncel, J.M. Dust, R.A. Manderville, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6072
- <sup>90</sup> R. Bacaloglu, C.A. Bunton, G. Cerichelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 621
- <sup>91</sup> R. Bacaloglu, A. Blasko, E. Dorwin, C.A. Bunton, F. Ortega, C. Zucco., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 238
- <sup>92</sup> R. Bacaloglu, A. Blasko, C.A. Bunton, F. Ortega, C. Zucco., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7708

- <sup>93</sup> P. Sepulcri, R. Goumont, J.C. Hallé, R. Bunzel, F. Terrier, *Chem. Commun.* **1997**, 789
- <sup>94</sup> J.M. Saveant, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1990**, 26, 1
- <sup>95</sup> P. Neta, D. Bekar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 103
- <sup>96</sup> C.P. Andrieux, J.M. Saveant, A. Tallec, R. Tardivel, C. Tardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9788
- <sup>97</sup> K.I. Houser, D.E. Bartak, R.C. Rudy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 73, 6033
- <sup>98</sup> R.D. Chambers, W.K.R. Musgrove, C.R. Sargent, F.G. Drakesmith, *Tetrahedron*, **1980**, 37, 591
- <sup>99</sup> C.P. Andrieux, A. Batlle, M. Espin, I. Gallardo, Z. Jiang, J. Marquet, *Tetrahedron*, **1994**, 23, 613
- <sup>100</sup> A. Tallec, *Ann. Chim.*, **1968**, 3, 347
- <sup>101</sup> P.E. Fanta, *Chem. Rev.*, **1946**, 38, 139
- <sup>102</sup> J. Conforth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1996**, 2889
- <sup>103</sup> *Izasa Lab.*, **1992**, 2, 18
- <sup>104</sup> G.R. Asbury, J. Klasmeier, H.H. Hill Jr., *Talanta*, **2000**, 51 1291
- <sup>105</sup> A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*". Ed. Wiley. New York, **1980**.
- <sup>106</sup> G. Guirado, Treball de Recerca : "*Voltametría Cíclica con Ultramicroelectrodos*", UAB, **1997**.
- <sup>107</sup> A. Neudeck, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 370, 17
- <sup>108</sup> A. Neudeck, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 386, 135
- <sup>109</sup> A.E. Kaifer, M. Gómez-Kaifer, "*Supramolecular Electrochemistry*", Wiley-VCH: Toronto, **1999**
- <sup>110</sup> C.P. Andrieux, *Curs de doctorat*, UAB, **1997**
- <sup>111</sup> I. Gallardo, *Curs de doctorat*, UAB, **1998**
- <sup>112</sup> A. Petr., A. Neudeck, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 418, 167
- <sup>113</sup> A. Neudeck, L. Kress, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 437, 141
- <sup>114</sup> G. Geskes, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 418, 167

**Escola de Doctorat i de Formació Continuada**



**Universitat Autònoma de Barcelona**