



Universitat Autònoma
de Barcelona

REACCIONES DE ARILACIÓN PROMOVIDAS ELECTROQUÍMICAMENTE

TOMO II

Sergio Soler Salas

Tesis Doctoral

Programa de Doctorado: Electroquímica. Ciencia y Tecnología.

Directora:

Iluminada Gallardo García

Departament de Química

Facultat de Ciències

2017



Programa Doctoral en Electroquímica: Ciencia y Tecnología
Facultad de Ciencias, Univeristat Autònoma de Barcelona

Reacciones de arilación promovidas electroquímicamente

Memoria presentada por Sergio Soler Salas para optar al título de doctor
por la Universitat Autònoma de Barcelona

Esta tesis doctoral se ha realizado bajo la dirección de la Catedrática Iluminada Gallardo García
en el Laboratori d'Electroquímica Molecular en el Departament de Química
de la Universitat Autònoma de Barcelona

Iluminada Gallardo García

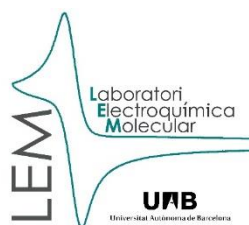
Directora de tesis

Sergio Soler Salas

Doctorando

Bellaterra, Barcelona, octubre de 2017

Esta tesis doctoral titulada 'Reacciones de arilación promovidas electroquímicamente' ha sido realizada en el Laboratori d'Electroquímica Molecular en la Universitat Autònoma de Barcelona y financiada por una beca predoctoral PIF (Personal Investigador en Formación) de la Univesitat Autònoma de Barcelona y los proyectos MINECO: CTQ2012-30853 y CTQ2015-65439 y la red de excelencia E3TECH del Ministerio de Economía y Competitividad, CTQ2015-71650-RDT.





MEN WANTED FOR HAZARDOUS JOURNEY, SMALL WAGES, BITTER COLD, LONG MONTHS OF COMPLETE DARKNESS, CONSTANT DANGER, SAFE RETURN DOUBTFUL, HONOUR AND RECOGNITION IN CASE OF SUCCESS.

ERNEST SHACKLETON

4 BURLINGTON ST.

AGRADECIMIENTOS

Esta etapa, que inicié hace 6 años con una colaboración durante la licenciatura, ha estado llena de retos, tanto personales como profesionales, de momentos duros y alegres, momentos de estrés, desmotivación y estimulantes. En todos estos años he convivido con la mejor gente que he conocido y que más y mejor me ha ayudado a estar donde estoy y es por eso que, aunque haya sido un camino largo y complicado, ha merecido la pena caminarlo juntos. Por todo esto, no me gustaría dejar de acordarme de todos vosotros, que me habéis apoyado y ayudado en todos los momentos más difíciles, no sería justo, pues el mérito de que ahora mismo esté escribiendo estas líneas no es mío, sino de todas las personas e instituciones que verdaderamente lo habéis hecho posible. Así pues, me gustaría dedicar unas líneas a todas ellas, por justicia y gratitud.

En primer lugar, debo agradecer especial y sinceramente a la Catedrática Iluminada Gallardo por darme la oportunidad de incorporarme en esta pequeña gran familia que ha sido y continúa siendo el Laboratori d'Electroquímica Molecular, incorporándome con una corta estancia de licenciatura y acabar realizando un Máster y este Doctorado. En especial agradecer su apoyo y confianza durante todos estos años, no sólo en el desarrollo de esta tesis sino en mi formación como investigador y en su incansable motivación por inculcarme los valores de ser un BUEN investigador, tanto dentro del laboratorio como fuera.

Un especial agradecimiento al Prof. Tom Breugelmans por aceptar y darme la oportunidad de realizar una corta estancia en su grupo en Bélgica. Así como a Jonas, Bart, Daniel, Danny, Robb y Bart, que todos me ayudasteis a aprender un poco de un área de la electroquímica desconocida para mí y a sentirme un poco más como en casa. Dank u wel!!

Agradecer sobre todo al LEM, mi gran familia dentro de la universidad, a todos los que estuvieron y están, a Belén, Marta, Manu, Yara, Silvia y Joan. Belén te agradezco todo el cariño que me diste al entrar en el laboratorio y todo lo que me enseñaste, todas esas merendolas de gordos con pasteles y postres. Tu ausencia la noté...¡¡Muchas gracias todo!! Marta, muchísimas gracias por siempre todos esos momentos de risas y alegría, aunque todo estuviera torcido, así todo siempre ha sido más fácil. Manu gracias por tus locuras y ocurrencias todos sabemos que si no hubieses pasado por el grupo nuestras vidas hubiesen sido diferentes, más aburridas concretamente. ¡¡Habéis sido los mejores compañeros que hubiese podido tener!!

A todos mis compañeros del Máster de Electroquímica: Ciencia y Tecnología: Ana, Gabi, Julio, Lucía, Mijel, Nieves, Paula, Vicente, Víctor y Marta (sí, de nuevo). Esas seis semanas en Alicante entre clases, ejercicios, risas y cañas, y los meses siguientes han sido una gran experiencia. Todos sois grandísimas personas.

David, Marta, Víctor y Dani: porque quedar para echar unas cervezas y desconectar también es parte de hacer el doctorado. David, muchas gracias por ayudarme todos estos años a tirar siempre adelante y a atreverme a hacer cosas que no haría por mí mismo, como dices demasiado a menudo: eres demasiado serio. Marta, muchas gracias por estar tan cerca siempre y preocuparte por mí, por confiar en mí y animarme a hacer lo que aún no sabía que quería. Víctor, he tenido mucha suerte de tenerte tan cerca en la universidad y de encontrar un gran amigo que me marcara el camino a recorrer. Y Dani, muchas gracias por ser como eres y estar todos estos años a mi lado. Gracias por todos esos momentos de desconexión, de conversaciones trascendentales, absurdas y grandes experiencias.

Finalmente, agradecer a mis padres y hermana por su apoyo, estima y sacrificio. Muchísimas gracias, por ayudarme, motivarme y darme los medios para llegar donde estamos ahora mismo. Agradecer a mis padres por confiar en mí y apoyar mis decisiones. A mi hermana por motivarme tanto y ser un ejemplo para seguir. Laura, gracias por aguantarme todos estos años. En los momentos más difíciles de stress, impotencia y desmotivación y ayudarme a levantarme y continuar. Muchas gracias a todos os quiero.

No me gustaría dejar de reconocer la importantísima labor que realizan muchas instituciones y plataformas para la difusión de conocimiento de forma altruista y gratuita. Sin su enorme ayuda no habría podido realizar este trabajo de la misma forma. Porque la cultura y la ciencia nunca debería ser mercantilizada.

Y finalmente, y más debido a los sucesos que estamos viviendo en las últimas semanas, me gustaría agradecer a todas las instituciones y centros que han permitido que llegue donde estoy hoy. Porque quiero pensar que este camino lo empezamos a caminar desde hace tiempo en alguna colegio, biblioteca o instituto, gracias a profesores de primaria, instituto y universidad que motivaron y no se dieron por vencidos. Me gustaría reconocer toda su labor con una cita de Paulo Freire que encontré apropiada para el momento y el lugar: **Enseñar no es transferir conocimiento, es crear la posibilidad de producirlo.**

ÍNDICE

TOMO I

ABREVIATURAS	I
SÍMBOLOS	IV
RESUMEN	V
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. BIBLIOGRAFÍA.....	10
2. OBJETIVOS	13
3. ACOPLAMIENTO CRUZADO EN HALOAROMÁTICOS	17
3.1. ANTECEDENTES	19
3.2. HALOBENZONITRILOS.....	27
3.3. DIFLUOROBENZONITRILOS.....	43
3.4. HALONITROBENCENOS	53
3.5. YODUROS DE ARILO	62
3.6. CONCLUSIONES GENERALES.....	69
3.7. BIBLIOGRAFÍA.....	72
4. ACOPLAMIENTO CRUZADO EN 4-CIANOFENIL SULFONATOS	75
4.1. ANTECEDENTES	77
4.2. 4-CIANOFENIL SULFONATOS	81
4.3. CONCLUSIONES GENERALES.....	89
4.4. BIBLIOGRAFÍA.....	92
5. FLOW ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS	93
5.1. BACKGROUND	95
5.2. CLASSICAL ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF 4,4'-DINITROBIBENZYL AND 4,4'-DINITROSTILBENE ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.100	
5.2.1. <i>Background</i>	100
5.2.2. <i>Results</i>	101
5.3. ELECTROSYNTHESIS OF T-4,4'-DINITROSTILBENE IN A FLOW REACTOR	103
5.4. GENERAL CONCLUSIONS	105
5.5. BIBLIOGRAPHY.....	106
6. CONCLUSIONES FINALES	109
7. PARTE EXPERIMENTAL	113
7.1. REACTIVOS	115
7.2. INSTRUMENTACIÓN	118
7.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	125
7.4. INFORMACIÓN ESPECTRAL.....	130
7.5. BLIOGRAFÍA	136
8. PERSPECTIVAS DE FUTURO	137

TOMO II

ABREVIATURAS	I
SÍMBOLOS	IV
RESUMEN	V
9. FIGURAS Y TABLAS	1
9.1. ACOPLAMIENTO CRUZADO EN HALOAROMÁTICOS.....	3
9.2. ACOPLAMIENTO CRUZADO EN 4-CIANOFENIL SULFATOS	77
9.3. FLOW ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS	87
10. PUBLICACIONES	91
11. CURRICULUM VITAE	103

ABREVIATURAS

2-Fenilnitrobenceno: 2PhNB

2-Fluorobenzonitrilo: 2FBN

2-Yodonitrobenceno: 2INB

3-Fenilnitrobenceno: 3PhNB

3-Fluorobenzonitrilo: 3FBN

3-Yodonitrobenceno: 3INB

4,4'-Dicianobifenilo: 4,4'-DCNBPh

4,4'-Dinitrobifenilo: DNBB

4,4'-Dinitrobifenilo: 4,4'-DNBPh

4-Bromobenzonitrilo: 4BrBN

4-Bromonitrobenceno: 4BrNB

4-Cianofenil mesilato: 4MsOBN

4-Cianofenil tosilato: 4TsOBN

4-Cianofenil triflato: 4TfOBN

4-Clorobenzonitrilo: 4ClBN

4-Cloronitrobenceno: 4ClNB

4-Fenilbenzonitrilo: 4PhBN

4-Fenilnitrobenceno: 4PhNB

4-Fluorobenzonitrilo: 4FBN

4-Yodoanisol: 4IAN

4-Yodobenzonitrilo: 4IBN

4-Yodonitrobenceno: 4INB

4-Yodotolueno: 4IT

Acetato de etilo: EtAc

Acetonitrilo: ACN

Benzonitrilo: BN

Bifenilo: BPh

bis(difenilfosfina)etileno: dppe

Butil metal: BuM

Butilhidroxitolueno: BHT
Carbono vítreo: C_{vit}
Ciclohexilo: Cy
Cloroformo deuterado: CDCl₃
Contraelectrodo: CE
Cromatografía de gases - espectrómetro de masas: GC/MS
Cromatografía de gases: GC
Cromatografía líquida de alta eficacia: HPLC
Detector de ionización de llama: FID
Diclorometano: DCM
Dimetilsulfóxido: DMSO
Doblete: d
Electrodo de referencia: RE
Electrodo de trabajo: WE
Electrodo normal de hidrógeno: NHE
Electrodo saturado de calomelanos: SCE
Espectrometría de masas: MS
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón: RMN H¹
Espectroscopia infrarroja: IR
Etapas determinante de velocidad: edv
Etileno propileno dieno tipo M: EPDM
Fenil litio: PhLi
Fluorenona: FN
Fosfato de tetraetilamonio: TEAP
Hexametilfosforamida: HMPA
Microondas: MW
Microreactor: MR
Multiplete: m
N,N'-dimetiletano-1,2-diamina: DMEDA
N,N-Dimetilformamida: DMF

Nitrobenceno: NB

Nucleófilo: Nu⁻

Perfluoroalcóxido: PFA

Poliéter-éter-cetona: PEEK

Polioximetileno: POM

Polipropileno: PP

Reactor de tanque agitado (del inglés 'stirred tank reactor'): STR

Reflexión total atenuada: ATR

rt: temperatura ambiente

Singlete: s

Sodio-antraceno: NaA

Sodio-naftaleno: NaN

t-4,4'-Dinitrostilbena: tDNS

Tereftalato de polietileno: PET

Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio: Bu₄NBF₄

Tetrahidrofurano: THF

Tetrametilsilano: TMS

Trietilamina: Et₃N

Voltametría cíclica: CV

Yodobenceno: IB

SÍMBOLOS

Anchura de pico: ΔE_p

Coefficiente de difusión: D

Coefficiente de transferencia electrónica: α

Concentración de sustancia electroactiva en el seno de la disolución: C^0

Constante cinética de la transferencia electrónica: k_s

Constante de acoplamiento: J

Constante universal de los gases: R

Diámetro del electrodo: Φ

Faraday: F ($C \text{ mol}^{-1}$), también utilizado para constante de Faraday [$96485.34 \text{ C mol}^{-1}$]

Intensidad aplicada: I_{app}

Intensidad de pico anódico: I_{pa}

Intensidad de pico catódico: I_{pc}

Luz: $h\nu$

Potencial aplicado: E_{app}

Potencial de pico anódico: E_{pa}

Potencial de pico catódico: E_{pc}

Potencial estándar: E^0

Superficie electródica: S

Temperatura: T

Velocidad de barrido: v

RESÚMEN

La reducción catódica de 4-fluorobenzonitrilo, 4-yodobenzonitrilo, 4-cianofenil triflato, 4-yodonitrobenceno, 3-yodonitrobenceno, 2-yodonitrobenceno y yodobenceno en DMF/Benceno (20/80)+0.6 M Bu₄NBF₄, durante una electrólisis en discontinuo y en un solo paso a temperatura ambiente, da lugar al producto de acoplamiento cruzado correspondiente: 4-fenilbenzonitrilo, 4-fenilnitrobenceno, 3-fenilnitrobenceno, 2-fenilnitrobenceno y bifenilo con rendimientos de bajos a moderados. El mecanismo propuesto, investigado por voltametría cíclica, y análogamente a lo descrito en ausencia de benceno, implica la formación del anión arilo. El anión arilo reacciona con benceno para formar el σ^H -complejo que es oxidado en las condiciones de reacción, esta reacción compite con la protonación del anión arilo, en todos los casos. La reactividad de cada anión arilo determina, entre otros, la viabilidad de la reacción. Así, en las mismas condiciones experimentales, 4-cianofenil tosilato, 4-cianofenil mesilato, 4-yodotolueno y 4-yodoanisol no muestran la formación de los productos de acoplamiento cruzado correspondientes.

Los productos de acoplamiento cruzado obtenidos se reducen a potenciales muy próximos o más positivos que los reactivos. Lo que ha motivado el estudio de la sustitución de la electrólisis en batch por la electrólisis en continuo. Para ello se ha construido un reactor modular de flujo del tipo 'plate-to-plate' con un cuerpo no conductor y con una placa de carbono vítreo de 1 cm x 10 cm como electrodo de trabajo y una placa de cobre de 1 cm x 10 cm sobre la que se deposita electroquímicamente una capa de Pt como contraelectrodo. Diversos parámetros electroquímicos (tales como potencial o carga consumida) y parámetros de celda (tales como caudal volumétrico, distancia inter-electródica o geometría del canal) han sido evaluados y optimizados. Se ha escogido como ejemplo la síntesis de 4,4'-dinitroestilbeno mediante la electrorreducción de 4,4'-dinitrobencilo en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄. Los resultados obtenidos son comparables, pero no mejoran en esta primera aproximación, a los obtenidos en batch.

The electrochemical reduction of 4-fluorobenzonitrile, 4-iodobenzonitrile, 4-cyanophenyl triflate, 4-iodonitrobenzene, 3-iodonitrobenzene, 2-iodonitrobenzene and iodobenzene in DMF/Benzene (20/80)+0.6 M Bu₄NBF₄, in one-pot reaction and at room temperature, leads to the corresponding cross-coupling product: 4-phenylbenzonitrile, 4-phenylnitrobenzene, 3-phenylnitrobenzene, 2-phenylnitrobenzene and biphenyl with low to moderate yields. The proposed mechanism involves the formation of the aryl anion that is consistent with the number of transferred electrons. The aryl anion reacts with benzene to form a σ^H -complex that is oxidized to the cross-coupling product in the reaction conditions. In identical conditions, 4-cyanophenyl tosylate, 4-cyanophenyl mesylate, 4-iodotoluene and 4-iodoanisole do not show the formation of the corresponding cross-coupling products.

The obtained cross-coupling products are reduced at very close or more positive potential than the reagents. This fact has motivated the substitution of batch electrolysis with flow electrolysis. For this purpose, a plate-to-plate modular flow reactor with a non-conducting housing with 1 cm x 10 cm glassy carbon plate as working electrode and a 1 cm x 10 cm copper plate with completely electrodeposited Pt has been built. Several electrochemical parameters (as potential or charge) and cell parameters (as flow rate, inter-electrode distance or geometry of the channels) are evaluated and optimized. Synthesis of 4,4'-dinitrostilbene via electroreduction of

4,4'-dinitrobibenzyl in DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ is presented. The obtained results are comparable to obtained batch electrolysis results.

FIGURAS Y TABLAS

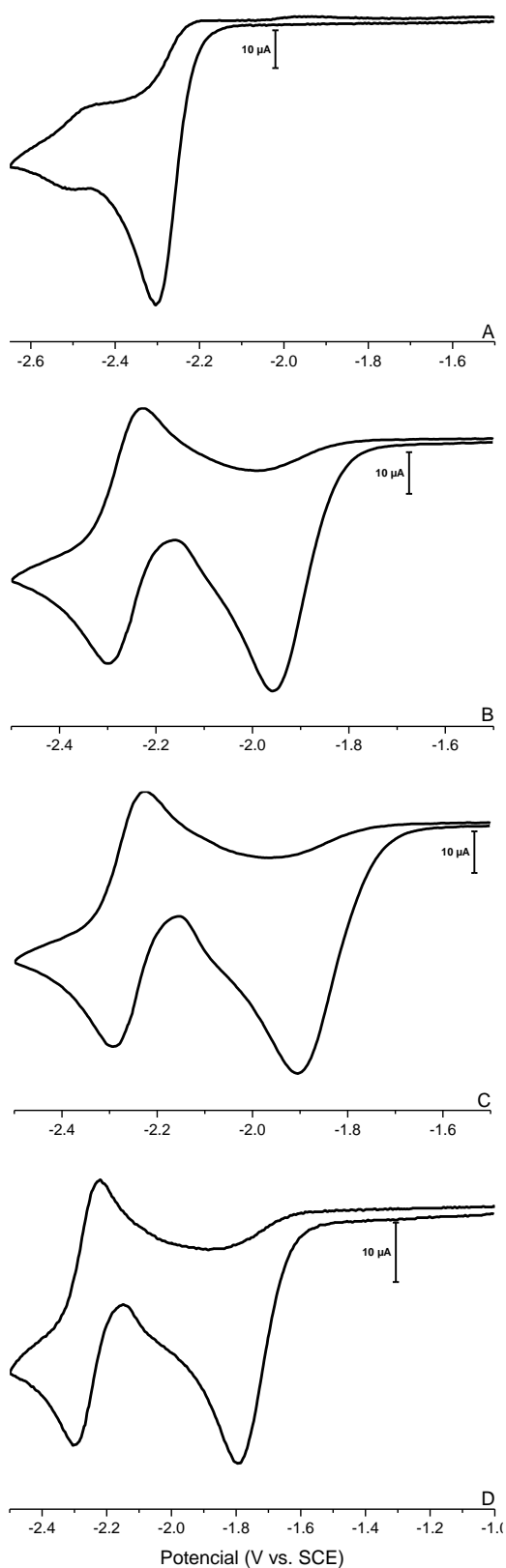


Figura 3.2.1: Voltametría cíclica de 4-fluorobenzonitrilo 9.2 mM (A), 4-clorobenzonitrilo 9.9 mM (B), 4-bromobenzonitrilo 10.9 mM (C) y 4-yodobenzonitrilo 7.4 mM (D) en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

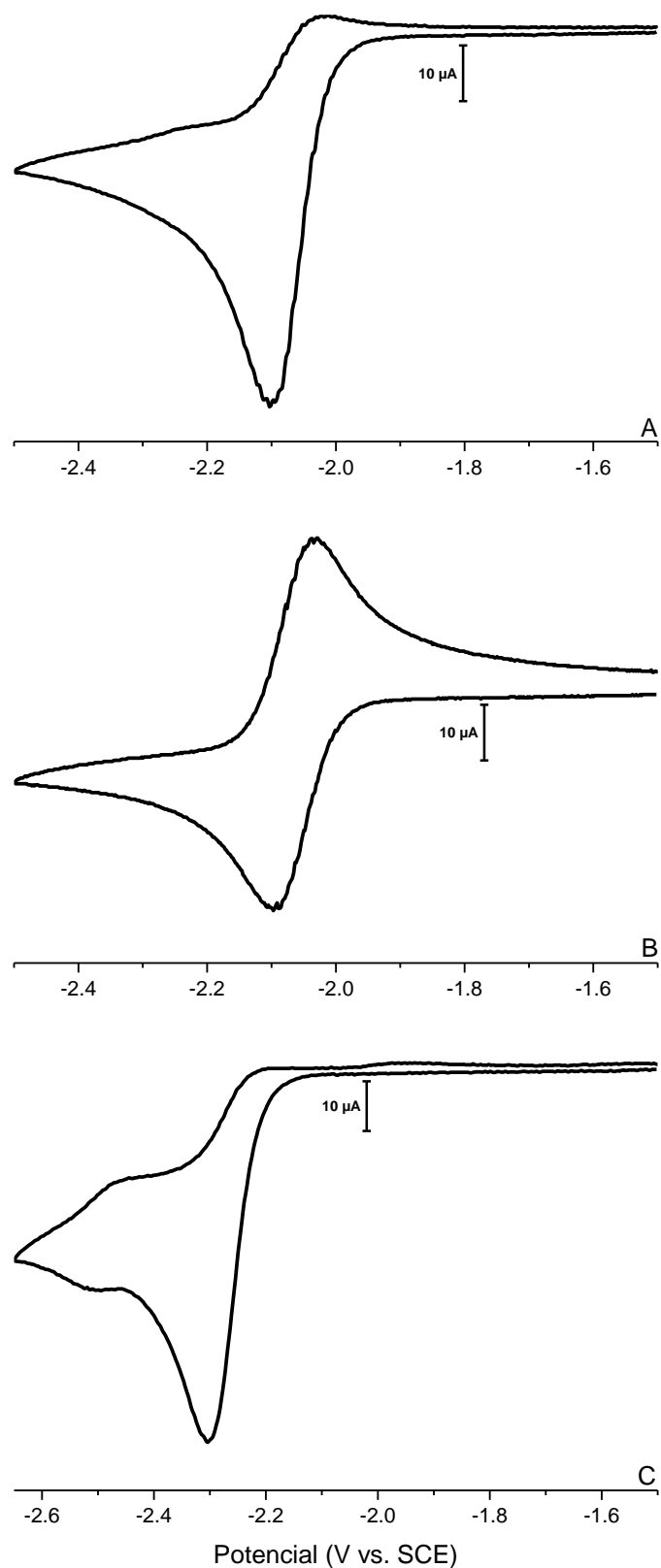


Figura 3.2.2: Voltametría cíclica de 2-fluorobenzonitrilo 13.7 mM (A), 3-fluorobenzonitrilo 10.4 mM (B) y 4-fluorobenzonitrilo 9.2 mM (C) en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

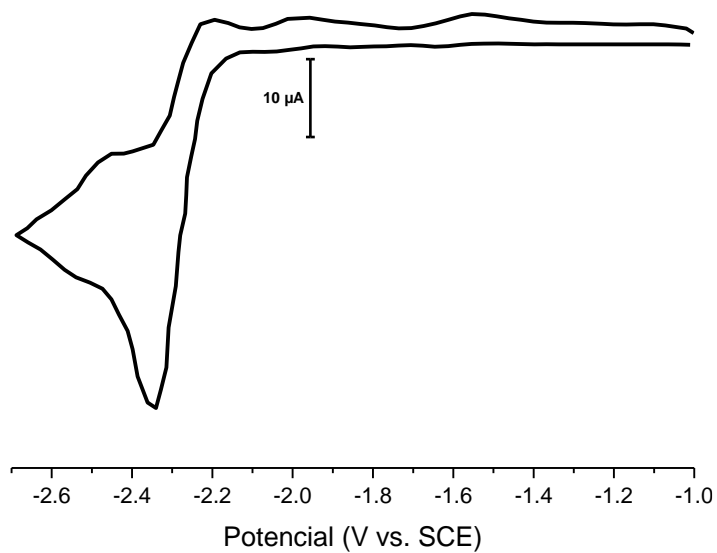


Figura 3.2.3: Voltametría cíclica de 4FBN 5.3 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 1.0 V s⁻¹, barrido: -1.00/-2.70/-1.00 V, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

C / mM	v / V s ⁻¹	E _{pc} / V vs SCE	ΔE _{pc} / mV	Z
5,3	0.5	-2.36	60	2.0
	1.0	-2.36	74	1.8
	10	-2.37	74	1.4
	50	-2.38	89	1.2
	100	-2.39	89	1.1
	500	-2.42	104	0.9
15,4	0.5	-2.37	89	1.9
	1.0	-2.37	60	1.5
	5.0	-2.41	104	1.9
	10	-2.42	104	1.7
	50	-2.45	133	1.4
	100	-2.51	163	1.3
	200	-2.50	163	1.2
	300	-2.54	207	1.1
34,1	0.5	-2.28	89	1.5
	1.0	-2.31	89	1.5
	5.0	-2.46	118	1.3
	10	-2.49	118	1.1
	50	-2.62	237	1.2
	100	-2.65	237	1.0

Tabla 3.2.1: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 4FBN 5.3, 15.4 y 34.1 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

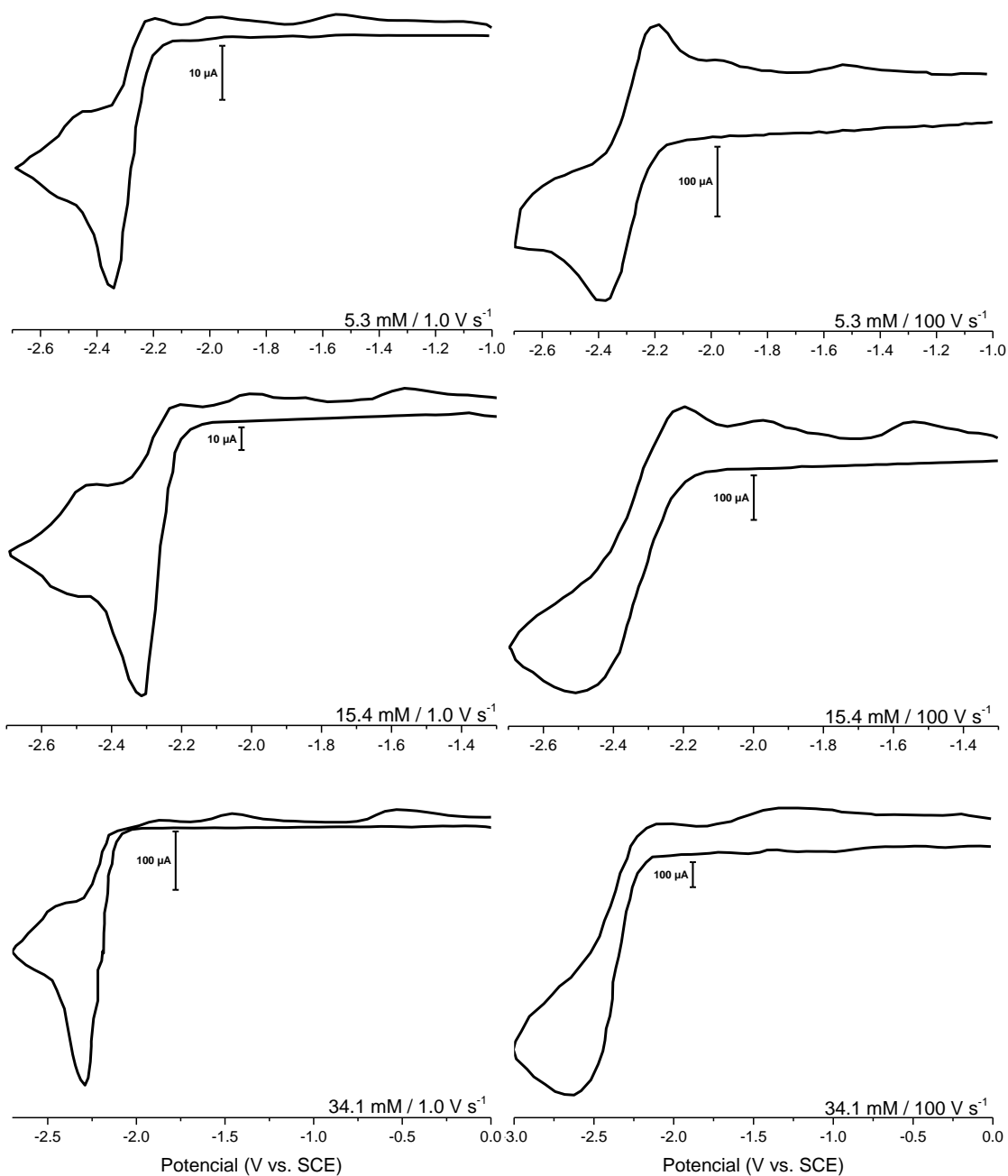


Figura 3.2.4: Voltametrías cíclicas de 4FBN 5.3, 15.4 y 34.1 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 1.0 y 100 V s⁻¹, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

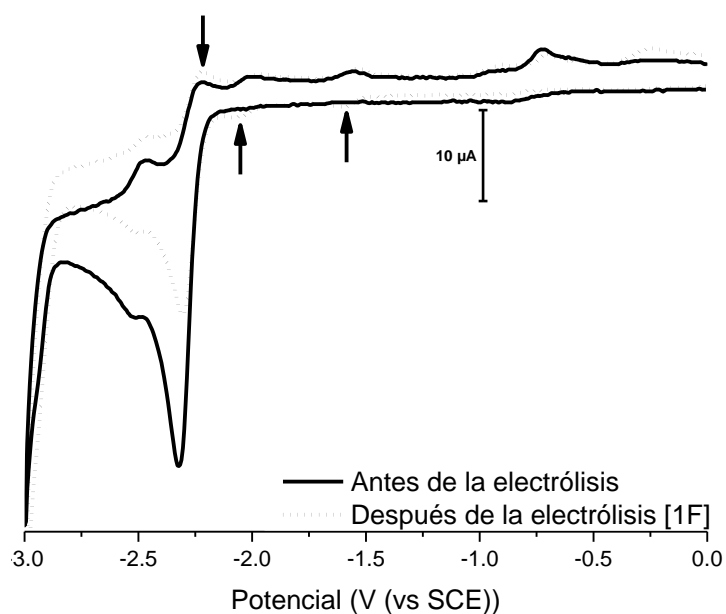


Figura 3.2.5: Voltametría cíclica de una electrólisis de 4FBN 5.5 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, barrido: 0.00 / -3.00 / 0.00 V y a temperatura ambiente antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.40 V, 1 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

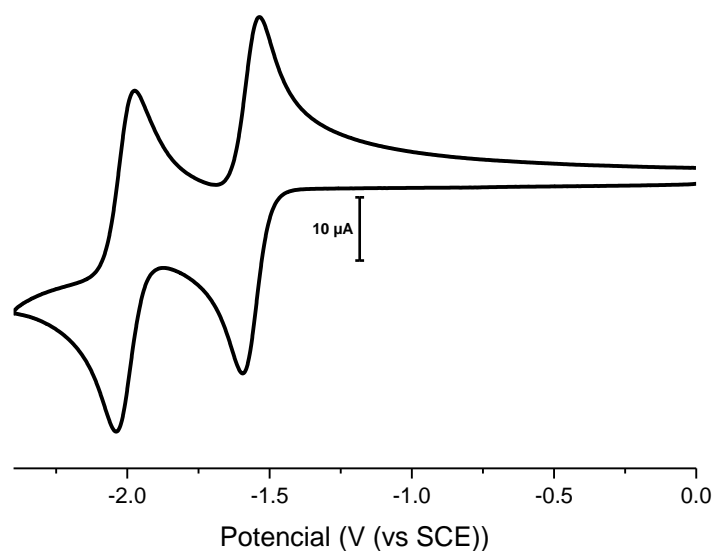


Figura 3.2.6: Voltametría cíclica de 4,4'-DCNBPh 8.2 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, barrido: 0.00 / -2.40 / 0.00 V, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

$C_{4\text{FBN}} / \text{mM}$	Conversión ^a / %	Selectividad ^b / %	Rendimiento ^c / %
5.5	48	23	11
12.5	48	19	9
34.1	44	16	8

Tabla 3.2.2: Conversión y selectividad de la electroreducción del 4FBN DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 a diferentes concentraciones aplicando un potencial controlado de -2.40 V, 1F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. ^a Del 4FBN. ^b Del 4,4'-DCNBPh. ^c Rendimiento = [Conversión x Selectividad]/100.

F / Cmol^{-1}	Conversión ^a / %	Selectividad ^b / %	Rendimiento ^c / %
1	48	19	9
2	88	7	6
3	90	2	2
4	92	1	1

Tabla 3.2.3: Conversión y selectividad de la electroreducción del 4FBN 12.2 mM DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 aplicando un potencial controlado de -2.40 V, 1, 2, 3 y 4 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. ^a 4FBN. ^b 4,4'-DCNBPh. ^c Rendimiento = [Conversión x Selectividad]/100.

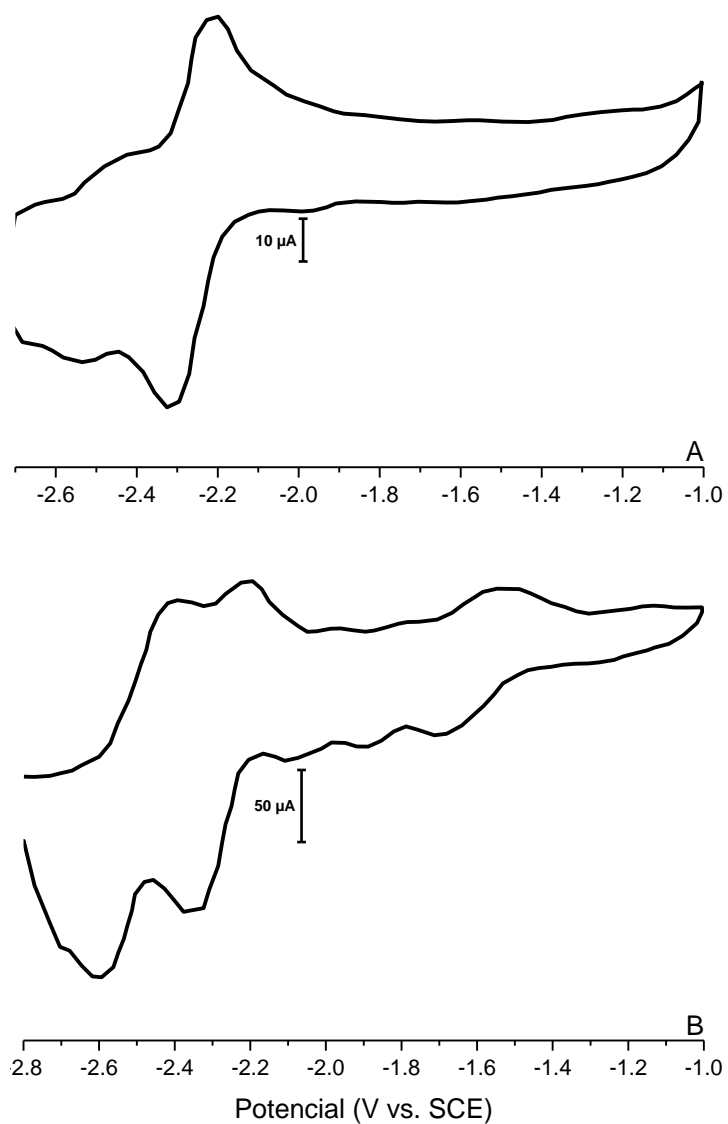


Figura 3.2.7: Voltametría cíclica de 4FBN en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), pseudo-electrólisis a -2.40 V (30 s), bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. $C_{4FBN}=5.3$ mM, barrido: -2.70 / -1.00 / -2.70 V y velocidad de barrido 10 V s^{-1} (A). $C_{4FBN}=34.1$ mM, barrido: -2.80 / -1.00 / -2.80 y velocidad de barrido 5.0 V s^{-1} (B).

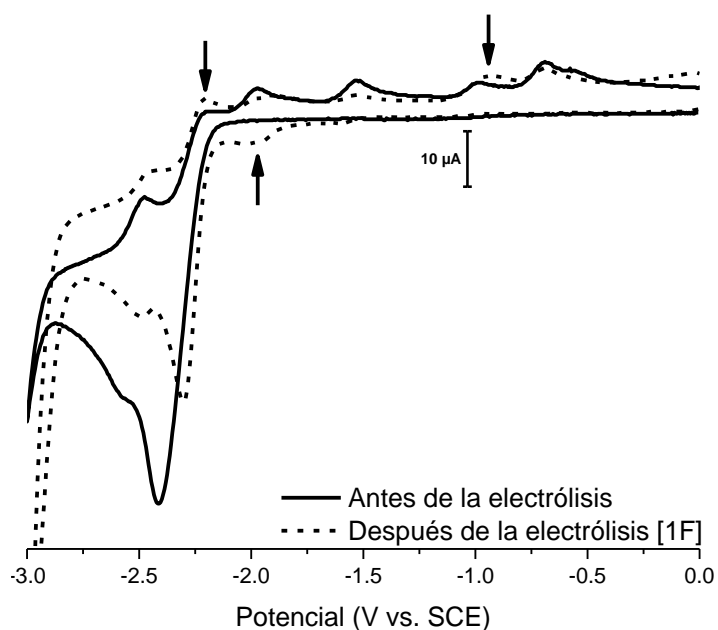


Figura 3.2.8: Voltametría cíclica de una disolución de 4FBN 15.7 mM en DMF/benceno (40/60)+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -3.00 / 0.00 V y a temperatura ambiente antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.50 V, 1 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

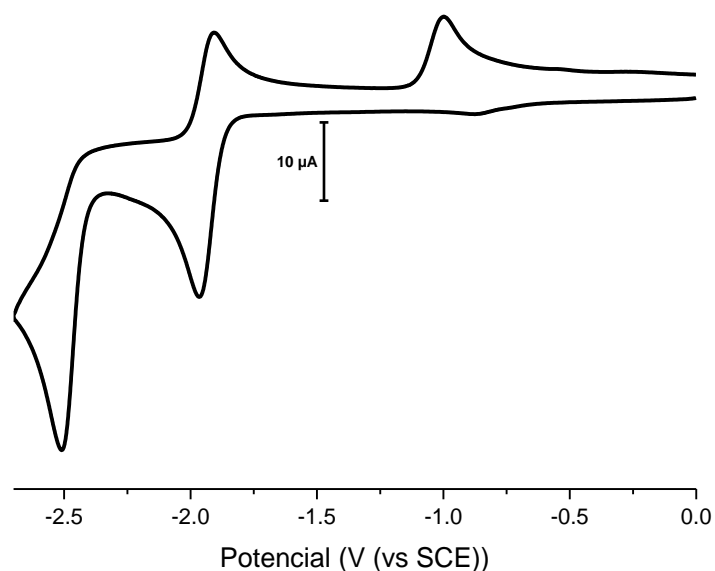


Figura 3.2.9: Voltametría cíclica de 4PhBN 6.4 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.70 / 0.00 V bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

% Benceno	E_{app} / V vs SCE	% 4PhBN	% 4,4'-DCNBF
0	-2.40	0	100
10	-2.40	8	92
16,7	-2.40	22	78
20	-2.40	33	67
30	-2.40	27	73
50	-2.45	35	65
60	-2.50	36	64
70	-2.60	52	48
80	-2.85	82	18

Tabla 3.2.4: Relación de productos de acoplamiento de la electroreducción del 4FBN ca. 10 mM DMF/benceno+0.1 M Bu_4NBF_4 aplicando un potencial controlado más negativo al potencial de pico del 4FBN, 1F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

Conc. Bu_4NBF_4 / M	E_{pc} / V vs SCE)	ΔE_p / mV
0.1	-1.39	120
0.2	-1.30	90
0.3	-1.26	78
0.4	-1.25	78
0.5	-1.23	73
0.6	-1.21	60

Tabla 3.2.5: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 9-fluorenona en DMF/benceno (20/80) a diferentes concentraciones de Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T=10$ °C bajo atmosfera inerte.

F / Cmol ⁻¹	Conv. ^a / %	Sel. ^b / %	Rend. ^b / %	Sel. ^c / %	Rend. ^c / %
1	15	47	7	47	7
2	77	9	7	17	13
3	93	0	0	10	9

Tabla 3.2.6: Conversión y selectividad de la electroreducción 4FBN 13.4 mM DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 aplicando un potencial controlado de -2.40 V, 1, 2 y 3 F, $T=10$ °C bajo atmosfera inerte. ^a 4FBN. ^b 4,4'-DCNBPh. ^c 4PhBN. ^d Rendimiento = [Conversión x Selectividad]/100.

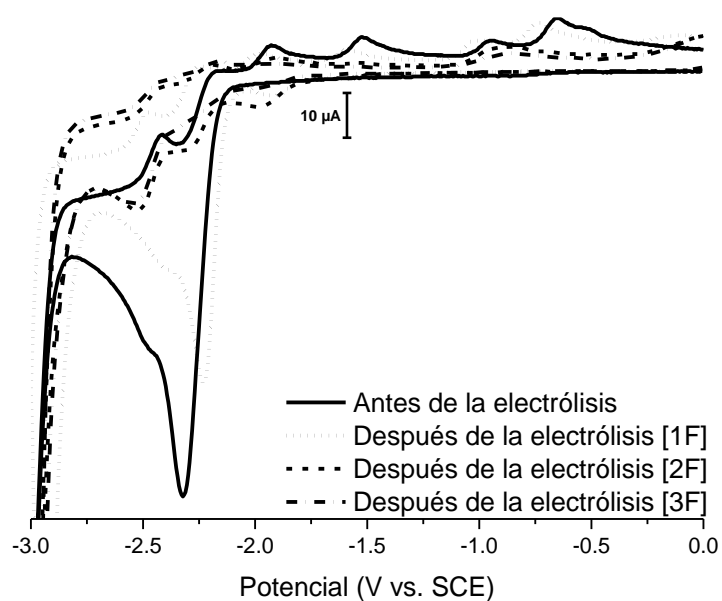


Figura 3.2.10: Voltametría cíclica de una disolución de 4FBN 13.4 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -3.00 / 0.00 V y a temperatura ambiente antes (—) y después de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.40 V, con una carga consumida de 1 (····), 2 (- -) y 3 (- · -) F, $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte.

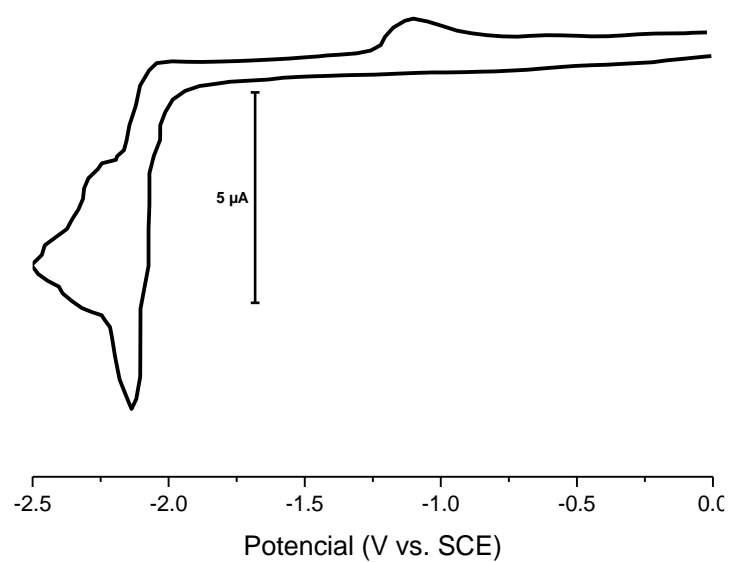


Figura 3.2.11: Voltametría cíclica de 2FBN 9.0 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido: 0.1 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

C / mM	v / V s ⁻¹	E _{pc} / V vs SCE	E° / V vs SCE	ΔE _{pc} / mV	I _{pc} / μA	z
4.0	0,1	-2.1	-	44	8,34	1,15
	1	-2.14	-2.1	60	25,60	1,12
	5	-2.2	-2.17	60	47,41	0,93
	10	-2.23	-2.19	60	67,32	0,93
	50	-2.25	-2.18	60	137,48	0,85
	100	-2.26	-2.18	89	184,89	0,81
9.0	0,1	-2,11	-	44	16,96	1,0
	0,5	-2,14	-	60	36,78	1,0
	1	-2,17	-	60	49,67	0,9
	5	-2,18	-	89	105,07	0,9
	10	-2,21	-	89	143,28	0,8
	50	-2,22	-2,20	89	243,58	0,6
15.5	1	-2,17	-2,13	60	85,33	0,96
	5	-2,17	-2,13	60	189,63	0,96
	10	-2,17	-2,13	60	251,26	0,90
	50	-2,20	-2,13	89	455,11	0,73
	100	-2,23	-2,14	89	625,78	0,71
	500	-2,38	-2,17	210	1019,26	0,52

Tabla 3.2.7: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 2FBN en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes concentraciones y velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

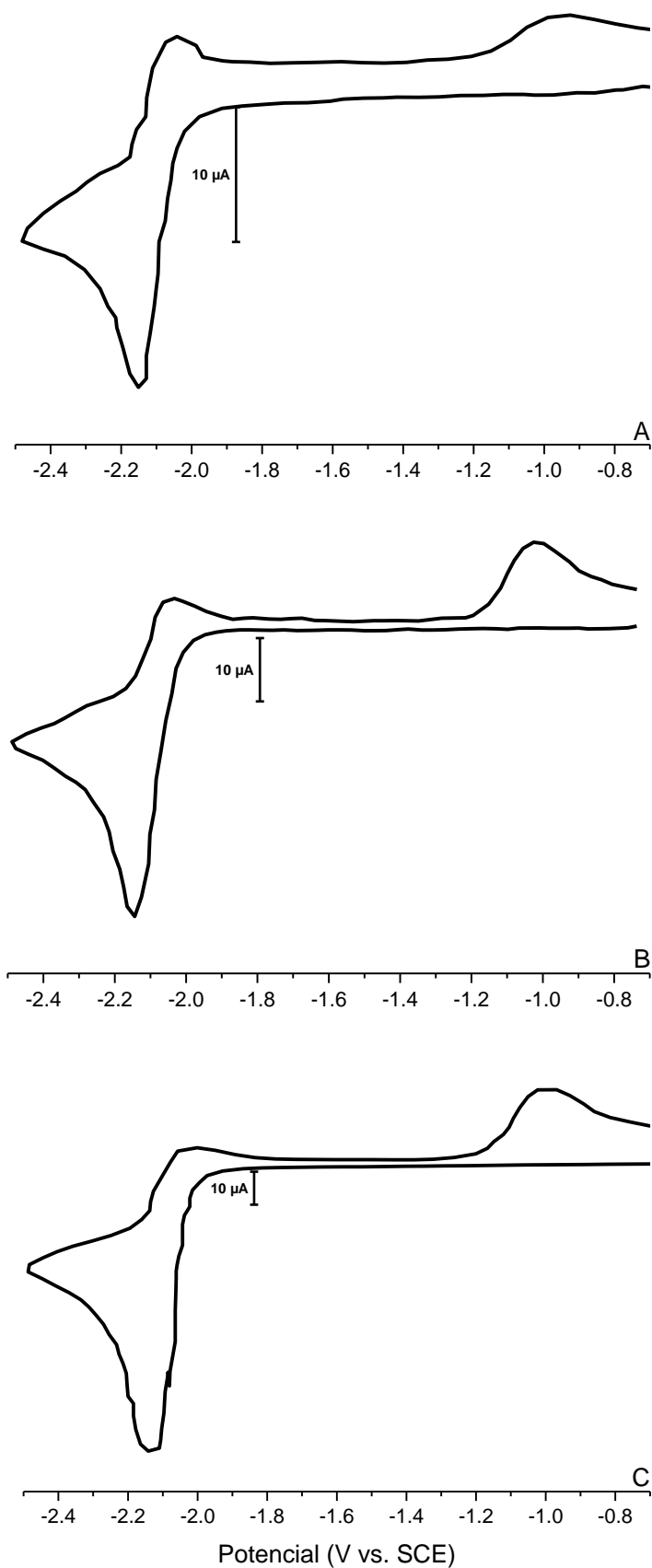


Figura 3.2.12: Voltametría cíclica de 2FBN en $\text{DMF} + 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido 1.0 V s^{-1} , bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente. $C_{2\text{FBN}} = 4.0 \text{ mM}$ (A). $C_{2\text{FBN}} = 9.0 \text{ mM}$ (B). $C_{2\text{FBN}} = 15.5 \text{ mM}$ (C).

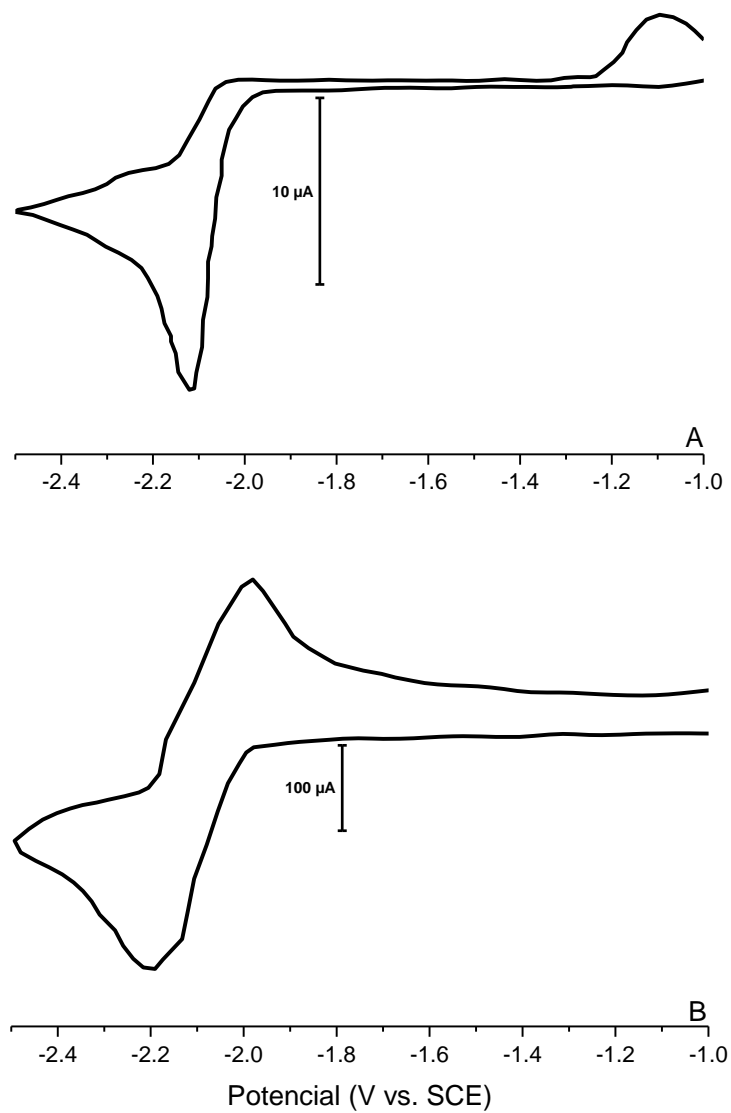


Figura 3.2.13: Voltametría cíclica de 2FBN 9.0 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente. Velocidad de barrido 0.1 V s^{-1} (A). Velocidad de barrido 50 V s^{-1} (B).

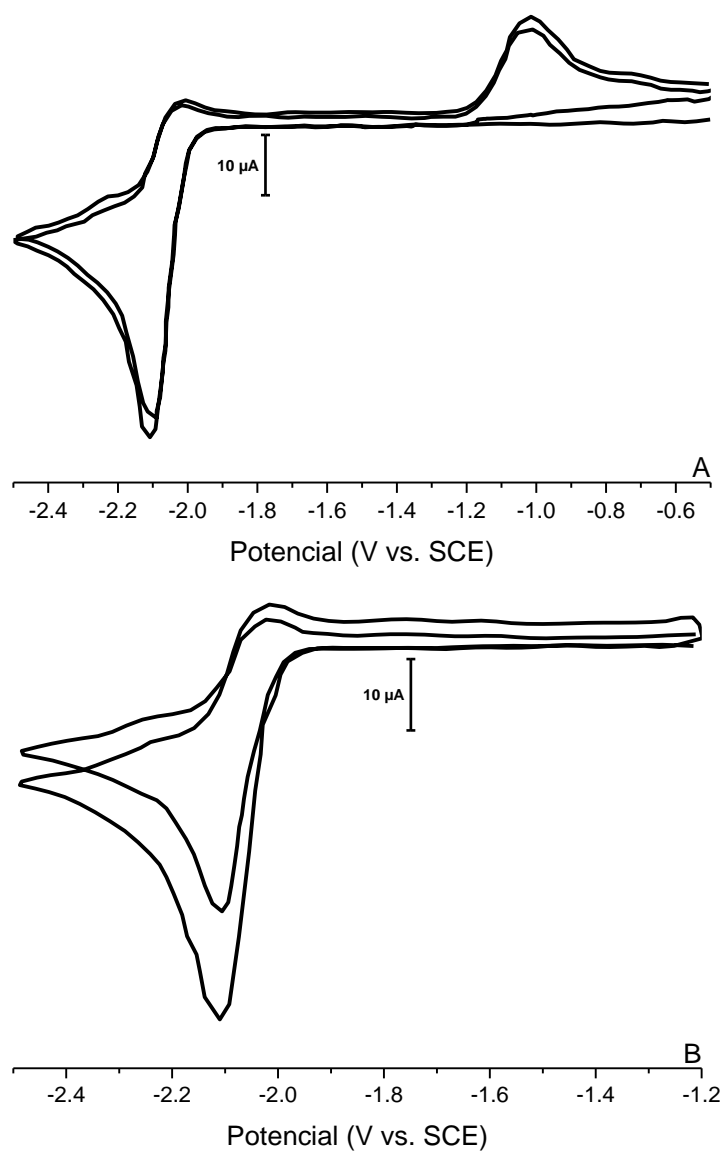


Figura 3.2.14: Voltametría cíclica de 2FBN 10.9 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), realizando dos ciclos a una velocidad de barrido 0.5 V s⁻¹, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. Barrido: -0.50/-2.50/-0.50 V (A). Barrido: -1.20/-2.50/-1.20 V (B).

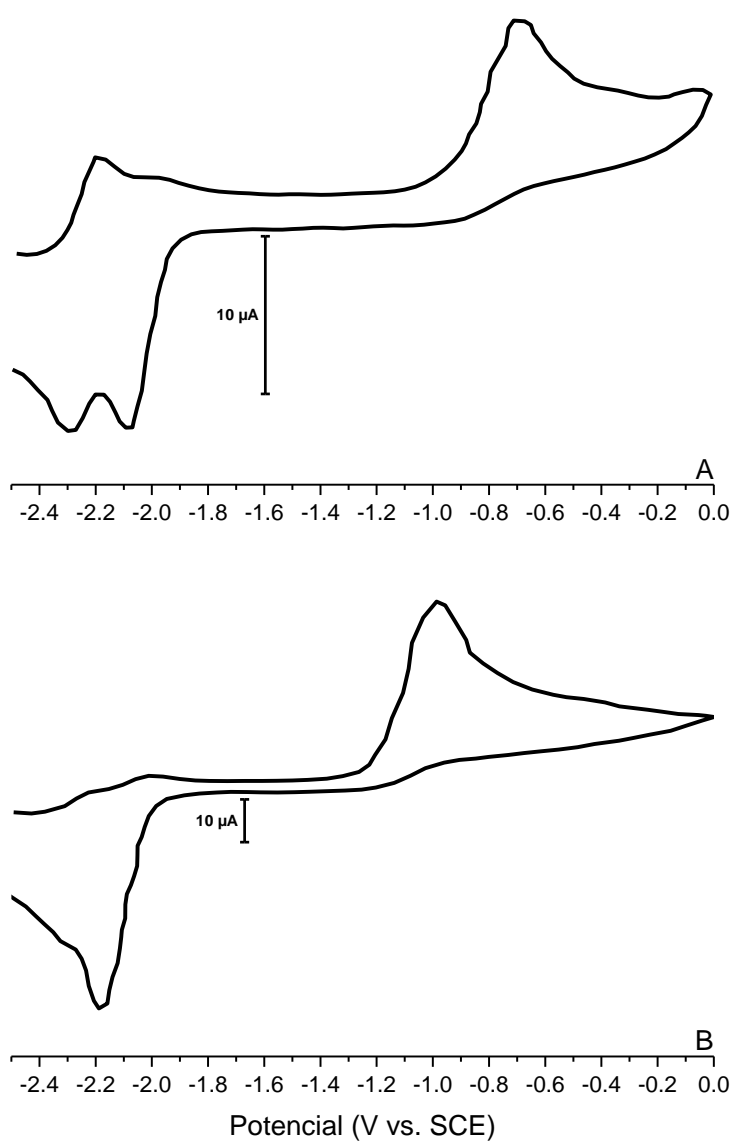


Figura 3.2.15: Voltametría cíclica de 2FBN en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), pseudo-electrólisis a -2.50 V (30 s), barrido: -2.50/0.00/-2.50 V y velocidad de barrido $1.0 V s^{-1}$, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. $C_{2FBN}=4.0$ mM (A) y 15.5 mM (B).

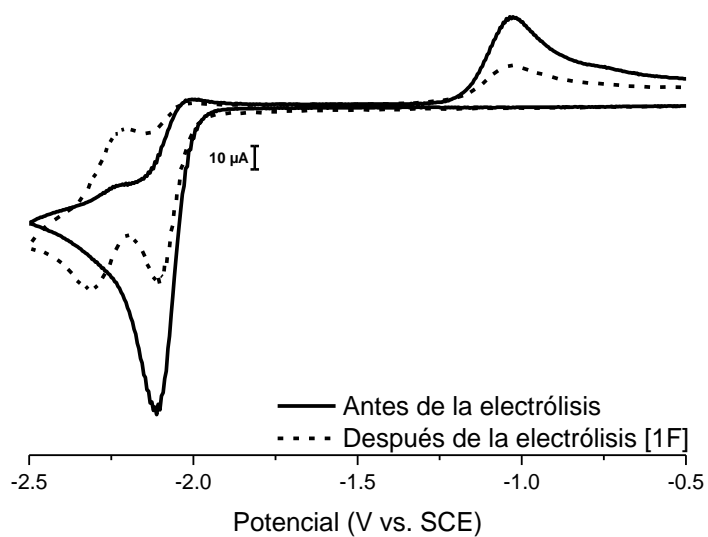


Figura 3.2.16: Voltametría cíclica de una disolución de 2FBN 9.0 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, barrido: -0.50 / -2.50 / -0.50 V y a temperatura ambiente antes (—) y después (---) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.15 V, 1 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

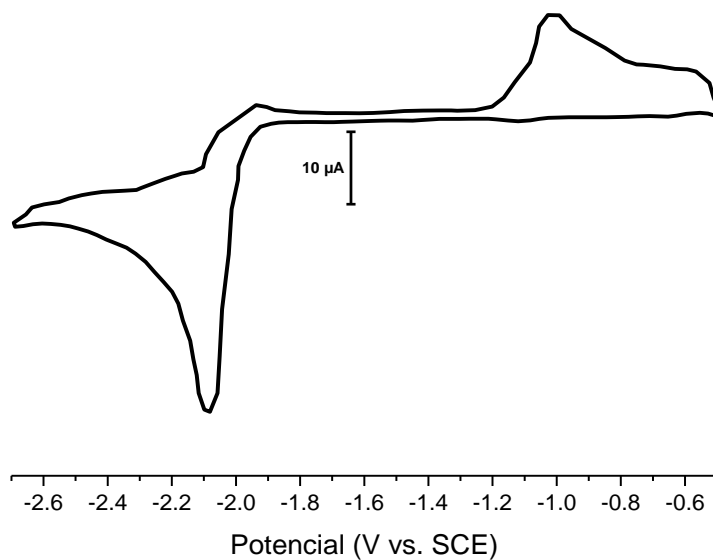


Figura 3.2.17: Voltametría cíclica de 2FBN 11.1 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: $-0.50 / -2.70 / -0.50 \text{ V}$, $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte.

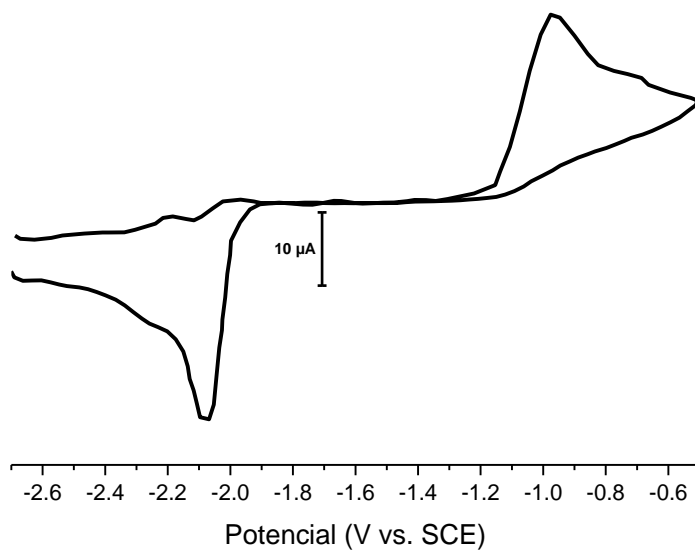


Figura 3.2.18: Voltametría cíclica de 2FBN 11.1 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm, $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte, pseudo-electrólisis a -2.70 V (30 s), barrido: $-2.70 / -0.50 / -2.70 \text{ V}$ y velocidad de barrido 0.5 V s^{-1} .

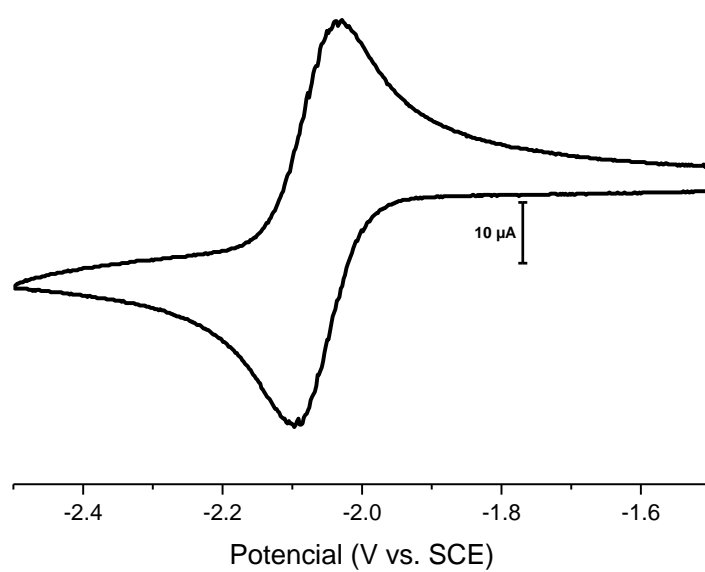


Figura 3.2.19: Voltametría cíclica de 3FBN 10.4 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, bajo atmosfera inerte, barrido: -1.50 / -2.50 / -1.50 V y a temperatura ambiente.

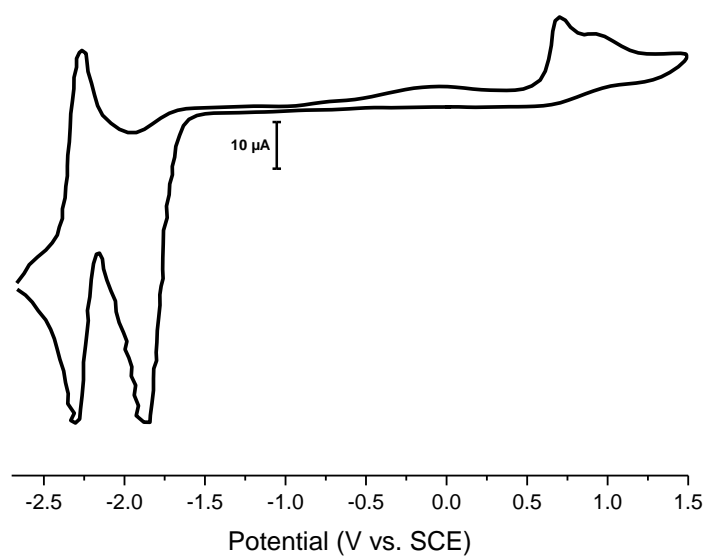


Figura 3.2.20: Voltametría cíclica de 4IBN 10.1 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.70 / 1.50 / 0.00 V, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

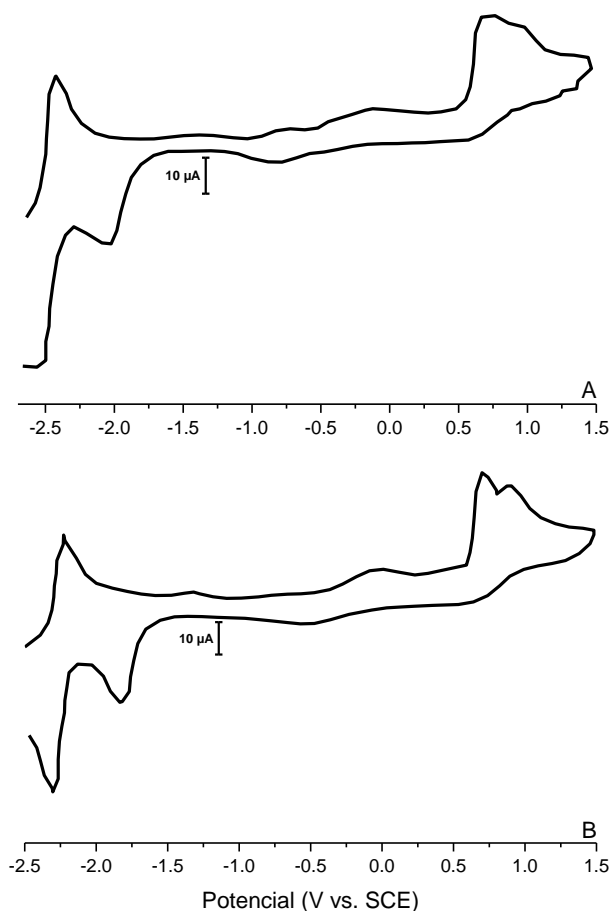


Figura 3.2.21: Voltametría cíclica de 4IBN 10.1 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), barrido: -2.50/1.50/-2.50 V y velocidad de barrido 0.5 V s⁻¹, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. Pseudo-electrólisis a -2.00 V / 30 s (A). Pseudo-electrólisis a -2.50 V / 30 s (B).

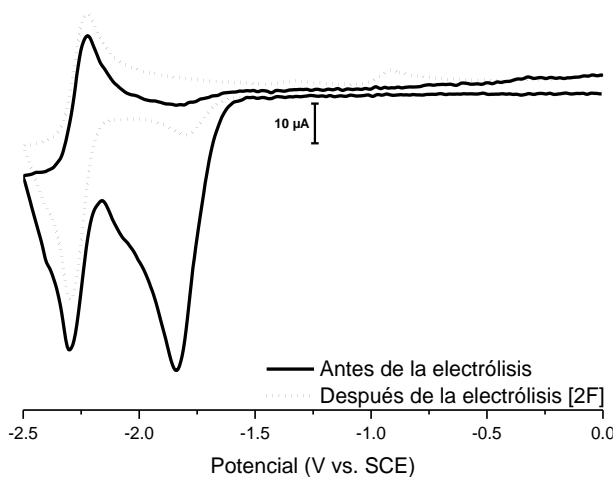


Figura 3.2.22: Voltametría cíclica de una disolución de 4IBN 10.3 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V y a temperatura ambiente antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.90 V, 2 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

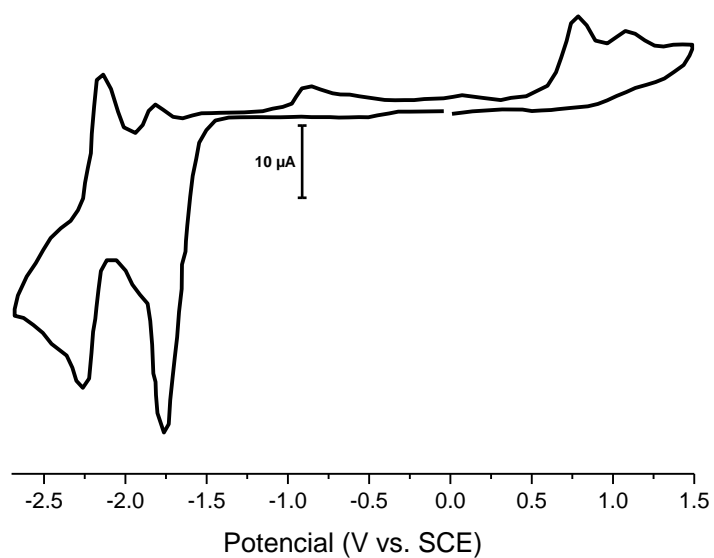


Figura 3.2.23: Voltametría cíclica de 4IBN 10.0 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 1.50 / -2.50 / 1.50 V y $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte.

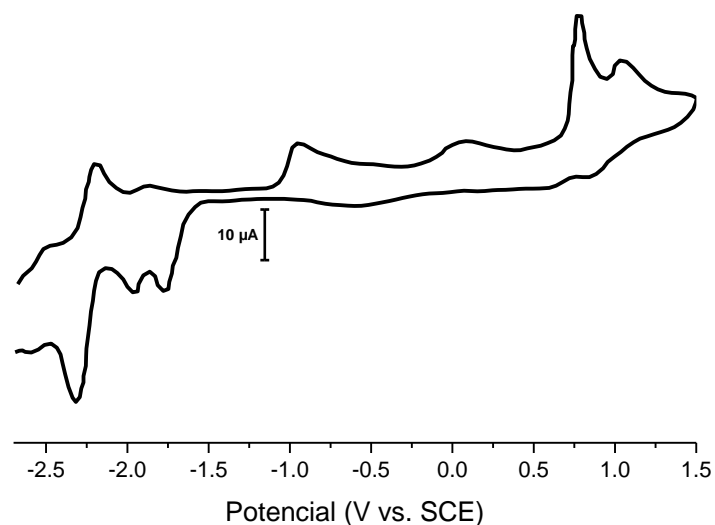


Figura 3.2.24: Voltametría cíclica de 4FBN 10.0 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T=10$ °C bajo atmosfera inerte, pseudo-electrólisis a -1.90 V (30 s), barrido: -2.70 / 1.50 / -2.70 V y velocidad de barrido 0.5 V s^{-1} .

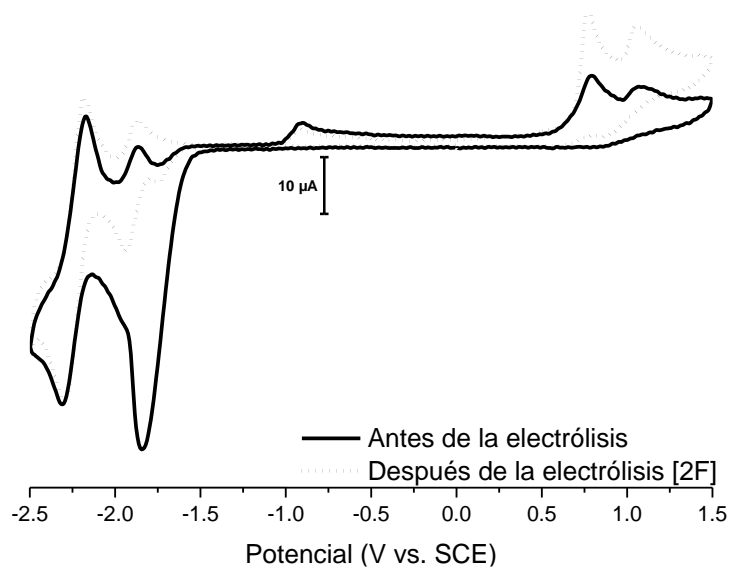


Figura 3.2.25: Voltametría cíclica de una disolución de 4IBN 10.3 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 1.50 / -2.50 / 1.50 V antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.90 V, 2 F, $T=10$ °C bajo atmosfera inerte.

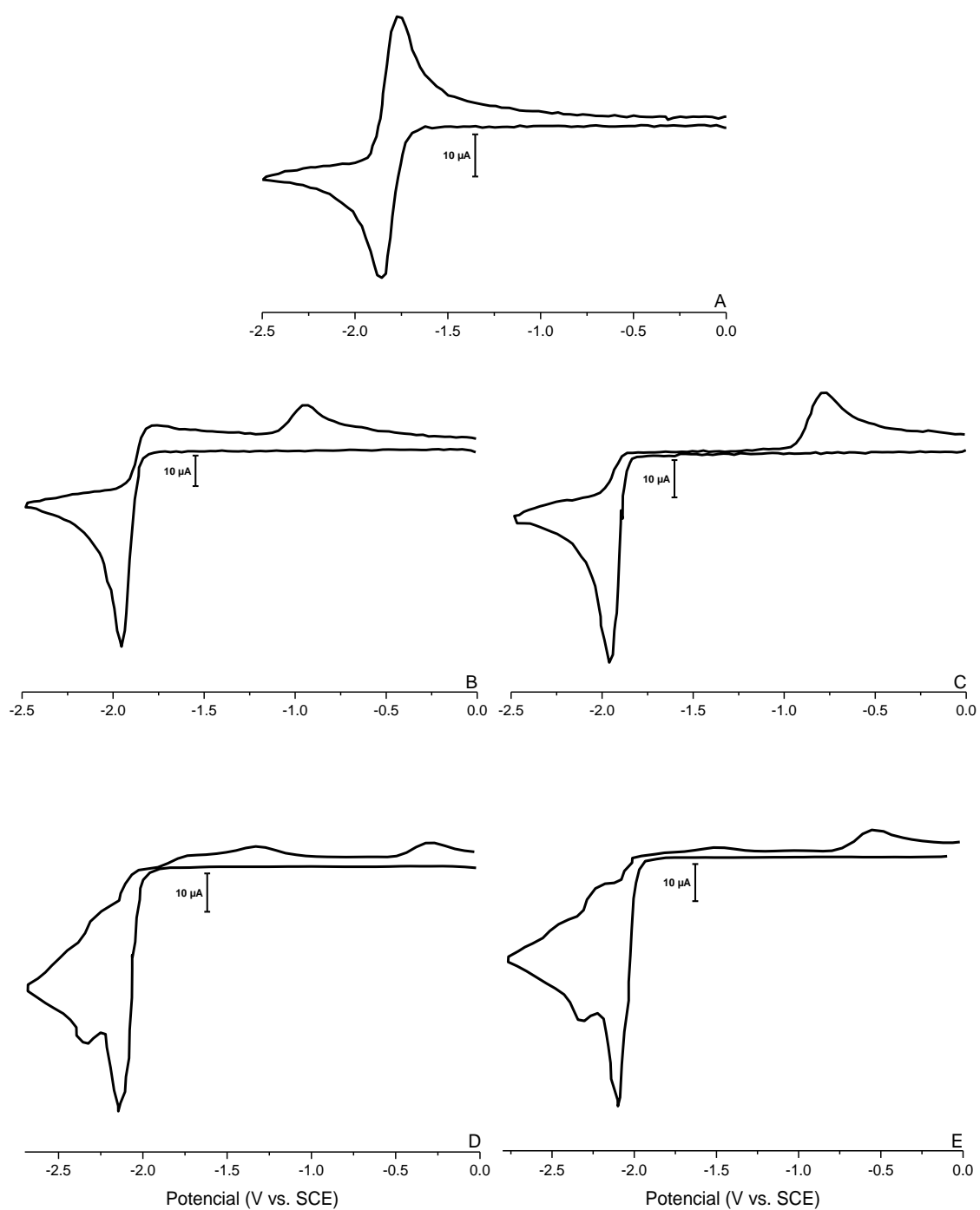


Figura 3.3.1: Voltametría cíclica de 3,5-DFBN 10.4 mM (A), 2,5-DFBN 15.9 mM (B), 2,6-DFBN 10.3 mM (C), 2,4-DFBN 11.7 mM (D) y 3,4-DFBN 9.3 mM (E) en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

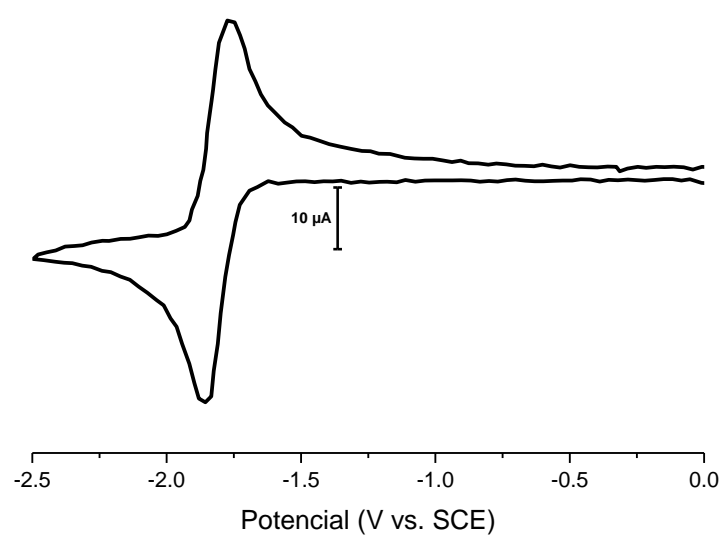


Figura 3.3.2: Voltametría cíclica de 3,5-DFBN 10.4 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

$v / V s^{-1}$	$E_{pc} / V vs SCE$	$E^{\circ} / V vs SCE$	$\Delta E_{pc} / mV$	$I_{pc} / \mu A$	z
0,5	-1.86	-1.85	60	34.2	1.0
1	-1.88	-1.86	60	48.4	1.0
5	-1.92	-1.86	60	113.8	1.0
10	-1.95	-1.88.	90	151	1.2
25	-1.99	-1.90	90	222.8	1.1
50	-1.99	-1.90	90	293.9	1.0

Tabla 3.3.1: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 3,5-DFBN 10.4 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

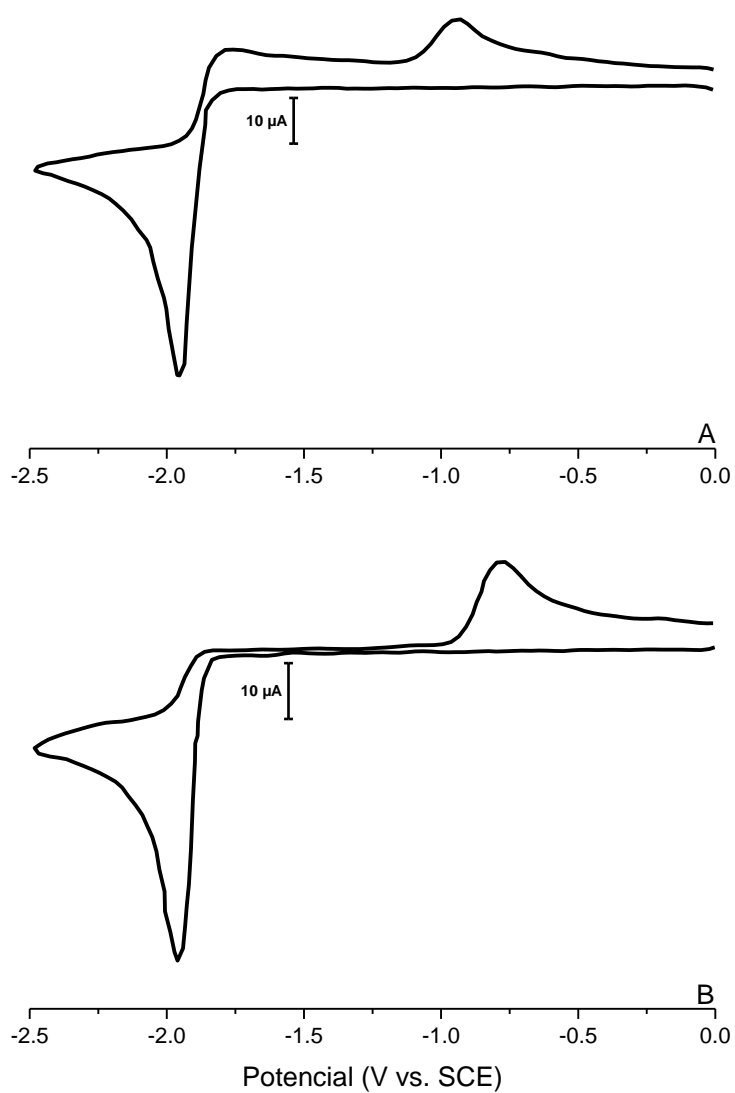


Figura 3.3.3: Voltametría cíclica en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.50 V s^{-1} , barrido: bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. 2,5-DFBN 15.9 mM con barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V (A). 2,6-DFBN 10.3 mM con barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V (B).

	$v / V s^{-1}$	$E_{pc} / V vs SCE$	$E^{\circ} / V vs SCE$	$\Delta E_{pc} / mV$	$I_{pc} / \mu A$	Z
2,5-DFBN	0,5	-1.88	-	60	66.4	1.2
	1	-1.89	-	60	86.3	1.1
	5	-1.90		60	182.5	1.1
	10	-1.93	-	75	251.3	1.2
	50	-1.95	-1.87	90	474.1	1.1
2,6-DFBN	0,5	-1.92	-	60	52.2	1.5
	1	-1.94	-	60	72.1	1.5
	10	-1.97	-	75	206.2	1.5
	50	-2.07	-	136	355.6	1.5
	100	-2.08	-	136	512.0	1.6
	250	-2.09	-1.98	150	692.2	1.4
	500	-2.11	-2.00	166	900.7	1.4

Tabla 3.3.2: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 2,5-DFBN 15.9 mM y 2,6-DFBN 10.3 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

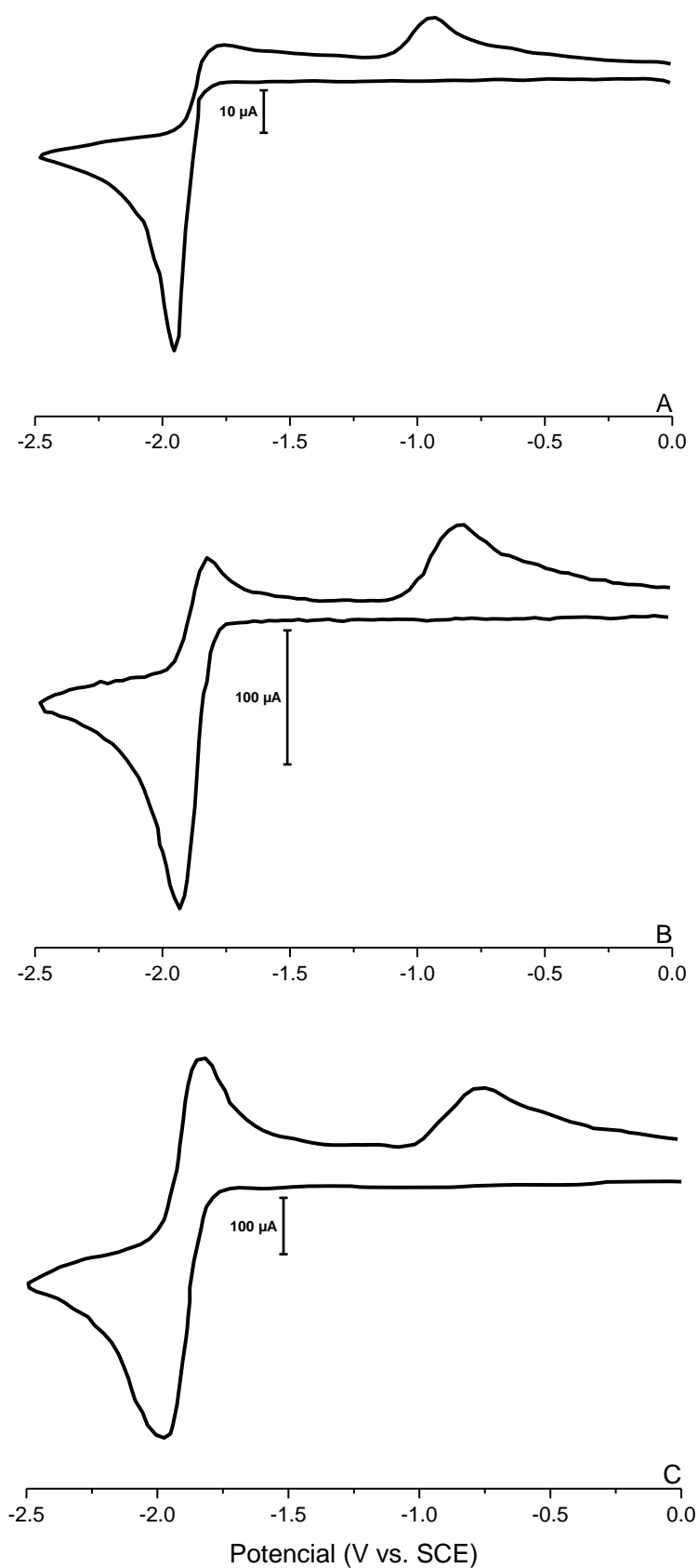


Figura 3.3.4: Voltametrías cíclicas de 2,5-DFBN 15.9 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 0.5 (A), 10 (B) y 50 (C) V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente

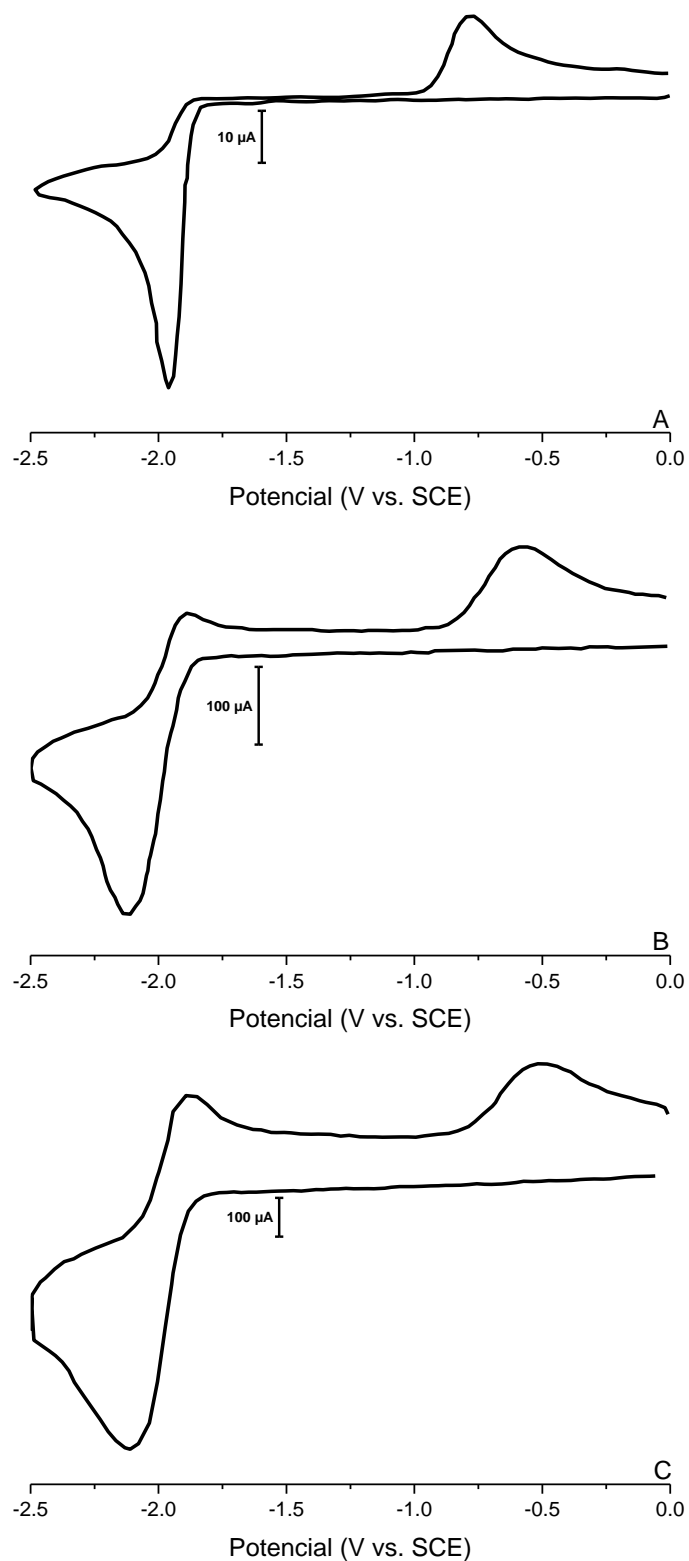


Figura 3.3.5: Voltametrías cíclicas de 2,6-DFBN 10.3 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 0.5 (A), 50 (B) y 250 (C) V s⁻¹, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

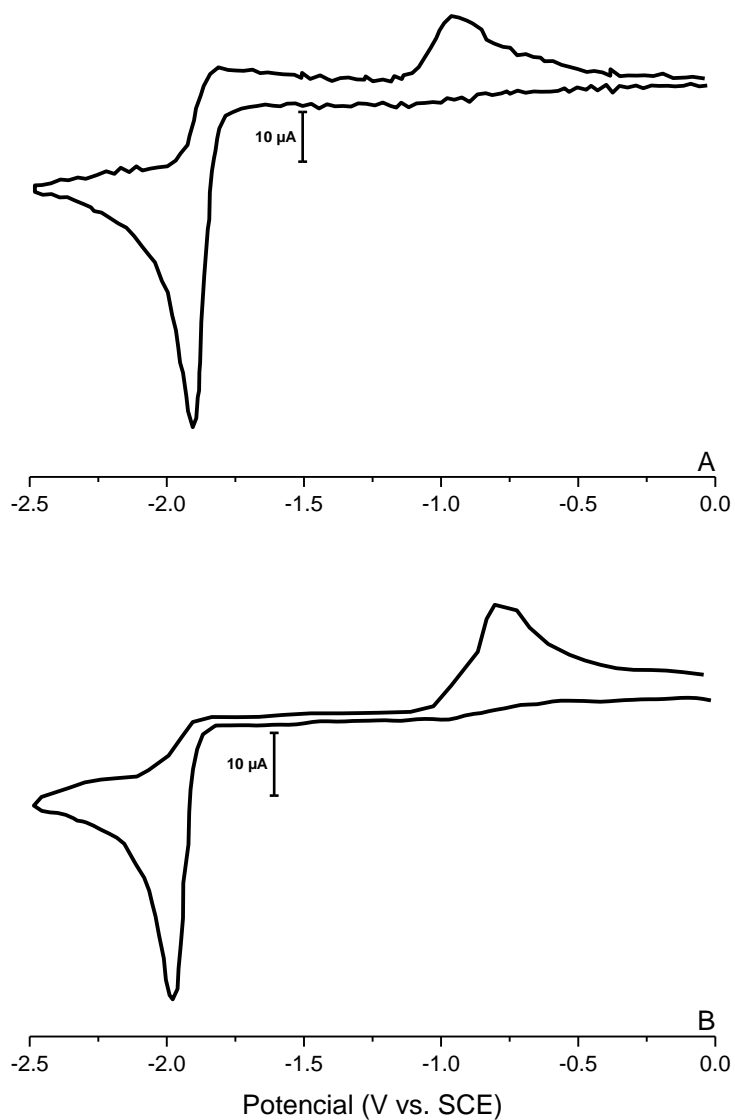


Figura 3.3.6: Voltametría cíclica de 2,5-DFBN 15.9 mM (A) y de 2,6-DFBN 10.3 mM (B) en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), pseudo-electrólisis a -2.50 V (30 s), barrido 0.00 / -2.50 / 0.00 V y velocidad de barrido 0.5 V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

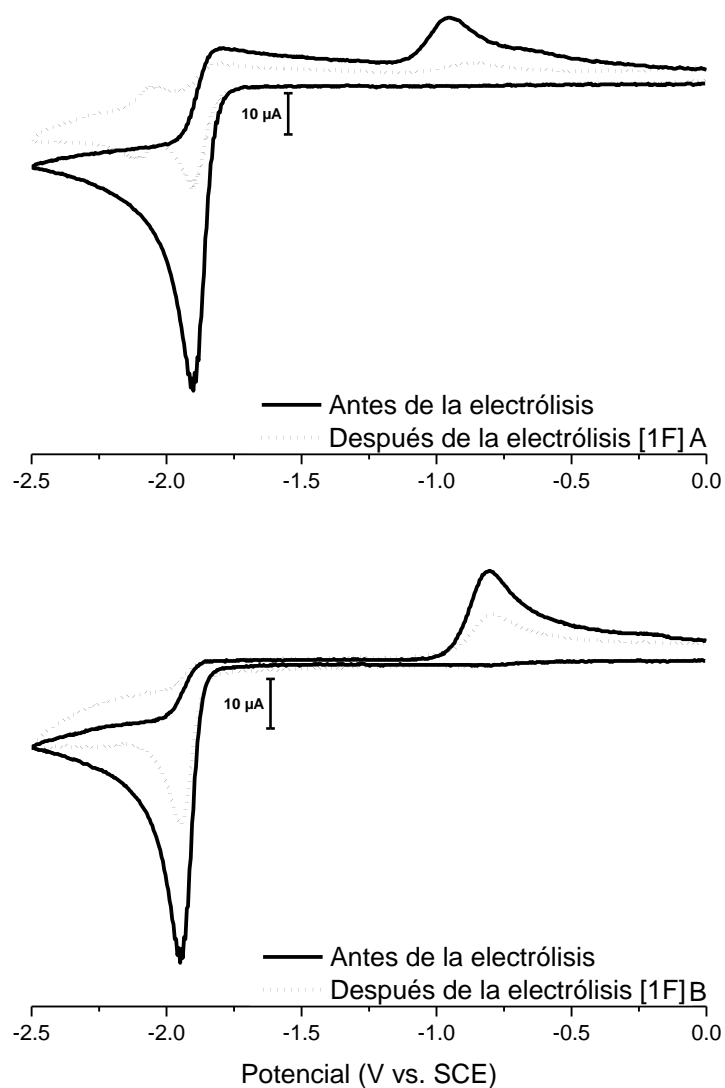


Figura 3.3.7: Voltametría cíclica de una disolución DFBN en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} y a temperatura ambiente antes (—) y después (⋯) de la electrólisis. Electrólisis de 2,5-DFBN 15.9 mM realizada a un potencial controlado de -2.10 V, 1 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente (A). Electrólisis de 2,6-DFBN 10.3 mM realizada a un potencial controlado de -2.20 V, 1 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente (B).

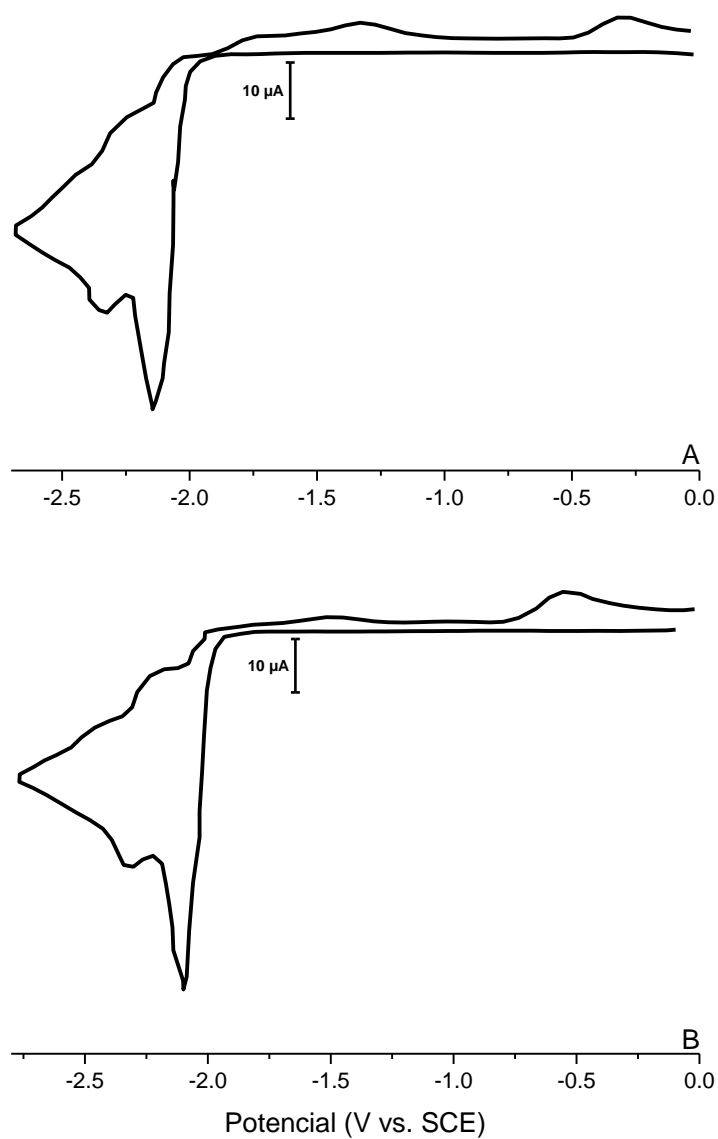


Figura 3.3.8: Voltametría cíclica en $DMF+0.1 M Bu_4NBF_4$ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. 2,4-DFBN 11.7 mM, velocidad de barrido de $1.0 V s^{-1}$ con barrido: 0.00 / -2.70 / 0.00 V (A). 3,4-DFBN 9.3 mM, velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$ con barrido: 0.00 / -2.80 / 0.00 V (B).

	$v / V s^{-1}$	$E_{pc} / V \text{ vs. SCE}$	$E^{\circ} / V \text{ vs SCE}$	$\Delta E_{pc} / mV$	$I_{pc} / \mu A$	z
2,4-DFBN	0,5	-2.13	-	60	70.2	1.8
	1	-2.13	-	60	97.7	1.8
	10	-2.16	-	90	256.0	1.8
	50	-2.26	-	136	483.6	1.9
	100	-2.29	-	151	616.3	1.8
	500	-2.38	-	210	900.7	1.4
3,4-DFBN	0.1	-2.04	-	60	34.6	2.5
	0,5	-2.07	-	60	65.4	2.1
	1	-2.10	-	60	99.6	2.3
	10	-2.13	-	75	258.4	2.1

Tabla 3.3.3: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 2,4-DFBN 11.7 mM y 3,4-DFBN 9.3 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

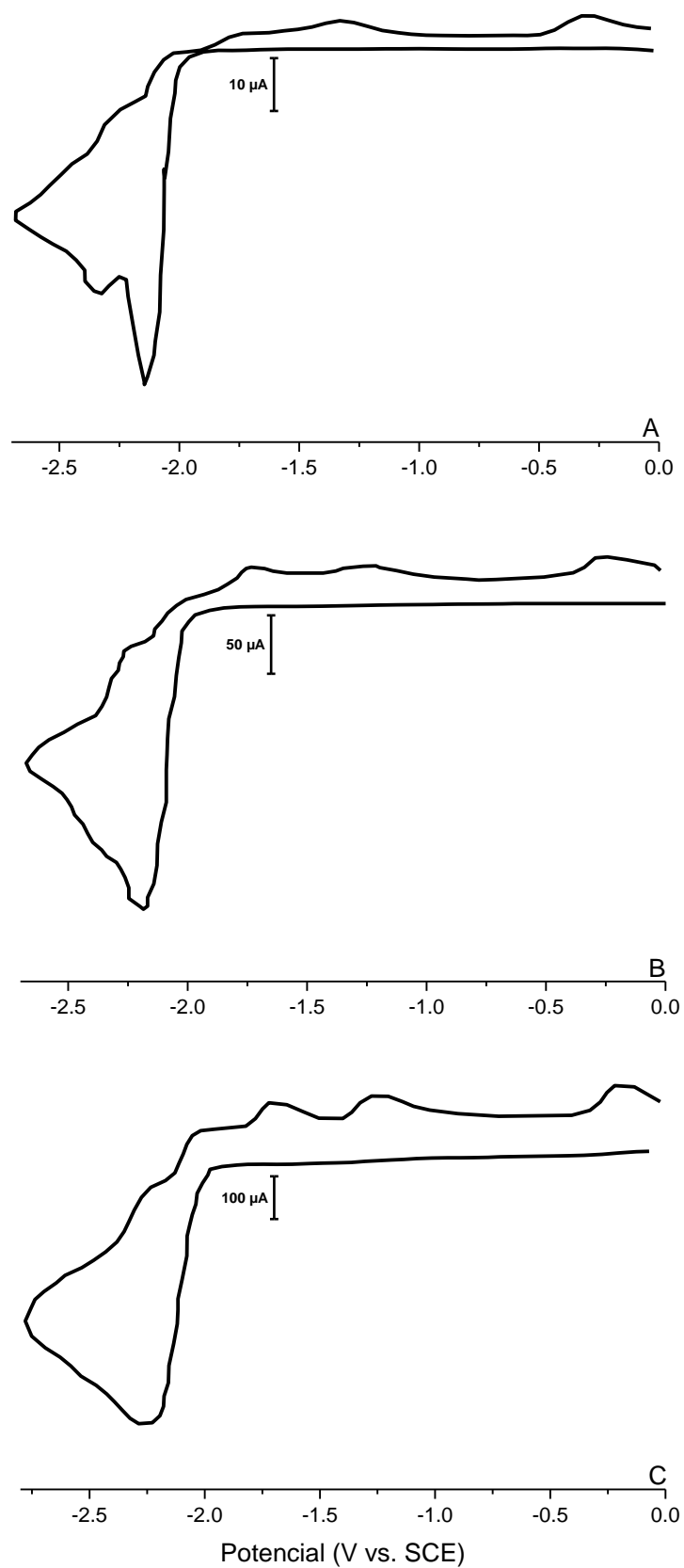


Figura 3.3.9: Voltametrías cíclicas de 2,4-DFBN 11.7 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 0.5 (A), 10 (B) y 100 (C) V s⁻¹, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente

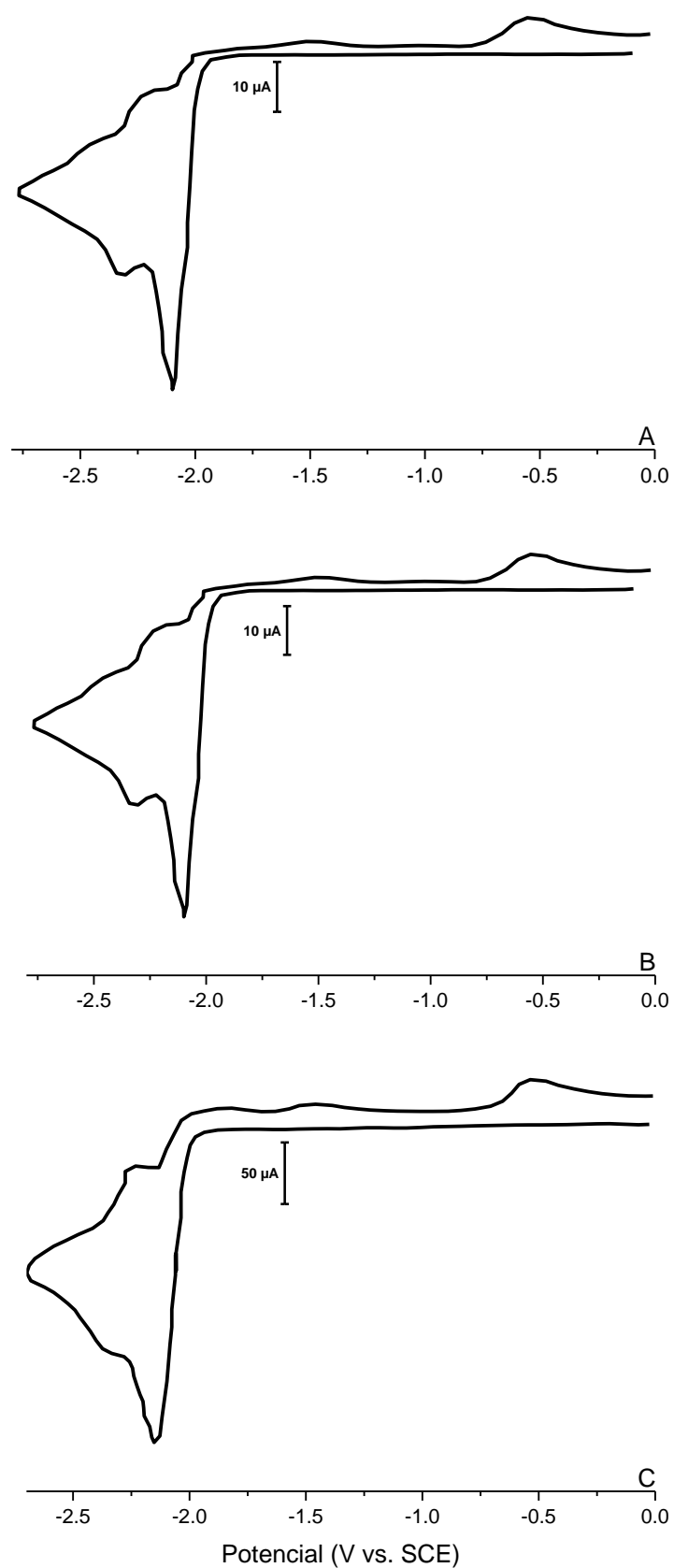


Figura 3.3.10: Voltametrías cíclicas de 3,4-DFBN 9.3 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 0.1 (A), 0.5 (B) y 10 (C) V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente

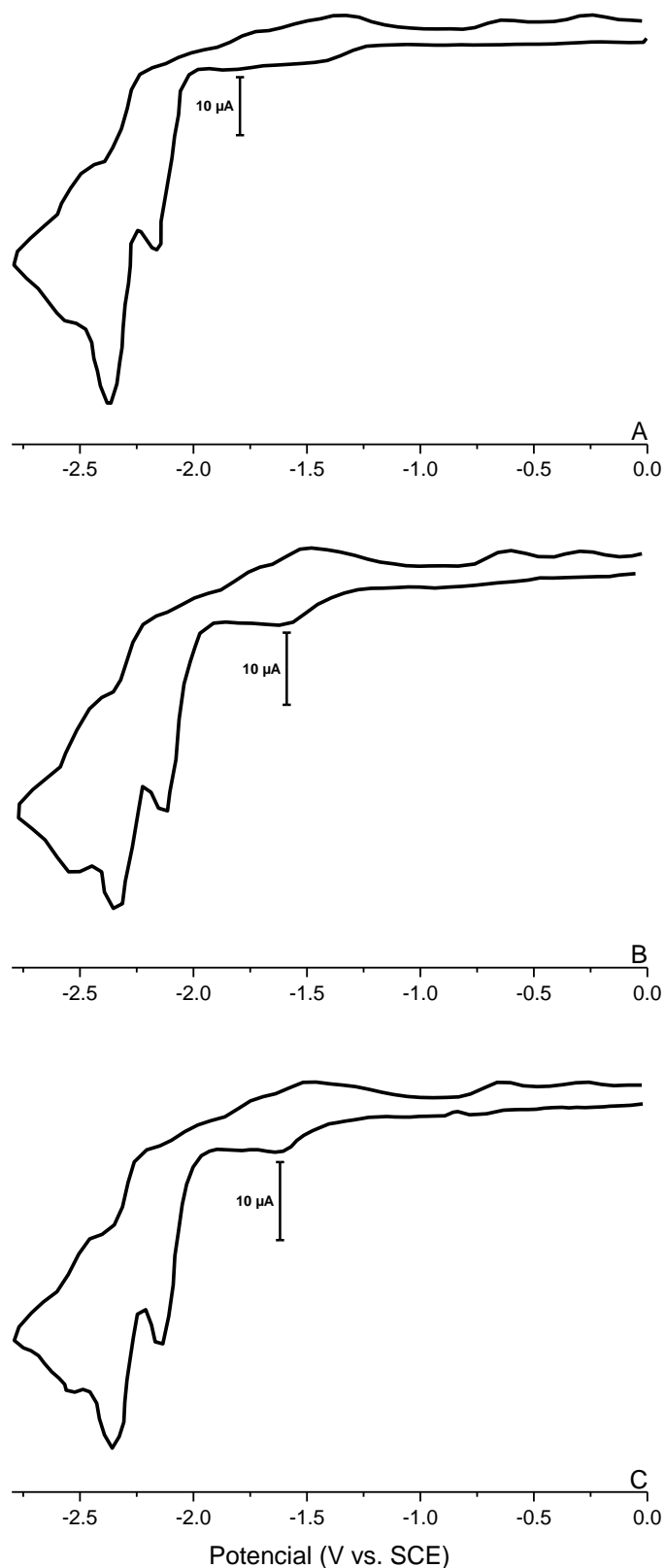


Figura 3.3.11: Voltametría cíclica de 2,4-DFBN 11.7 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), pseudo-electrólisis a -2.20 (A), -2.40 (B) y -2.60 (C) V (30 s), barrido 0.00 / -2.80 / 0.00 V y velocidad de barrido 0.5 V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

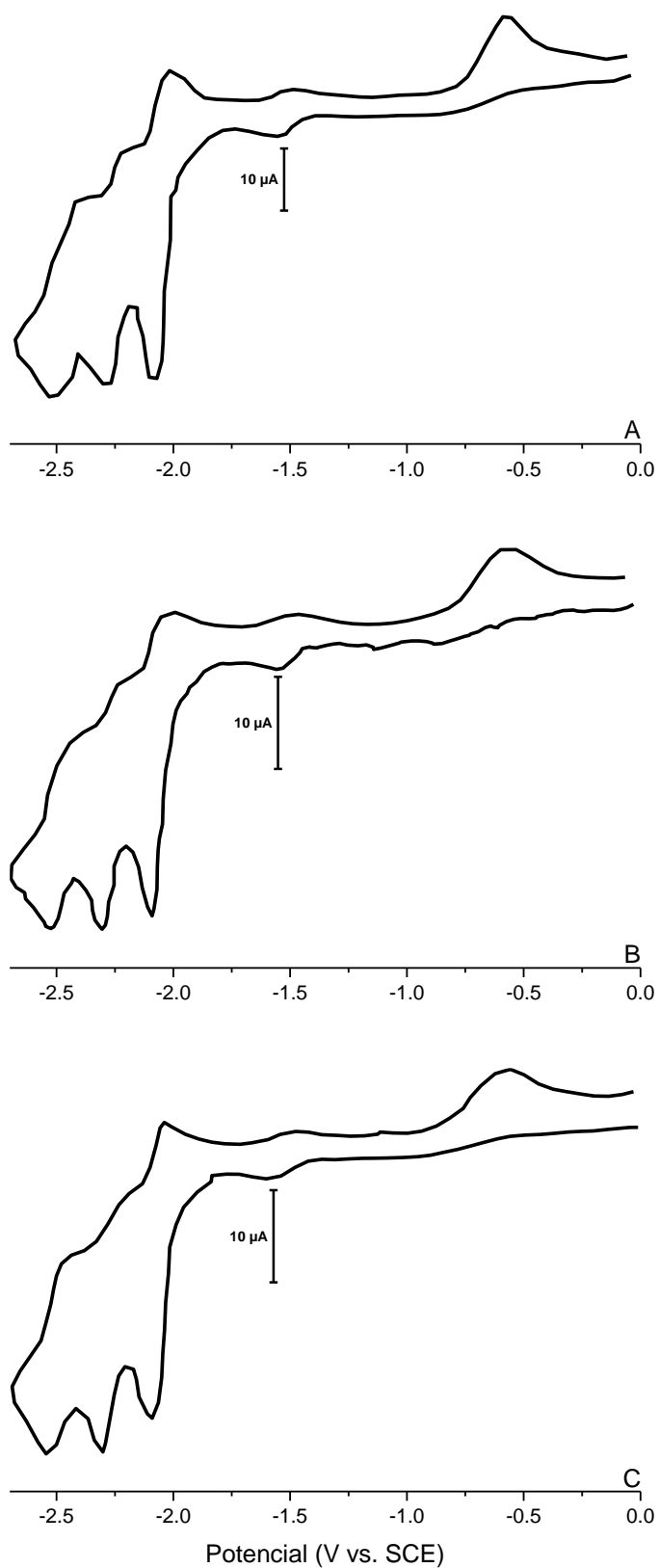


Figura 3.3.12: Voltametría cíclica de 3,4-DFBN 9.3 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), pseudo-electrólisis a -2.20 (A), -2.50 (B) y -2.70 (C) V (30 s), barrido 0.00 / -2.80 / 0.00 V y velocidad de barrido 1.0 V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

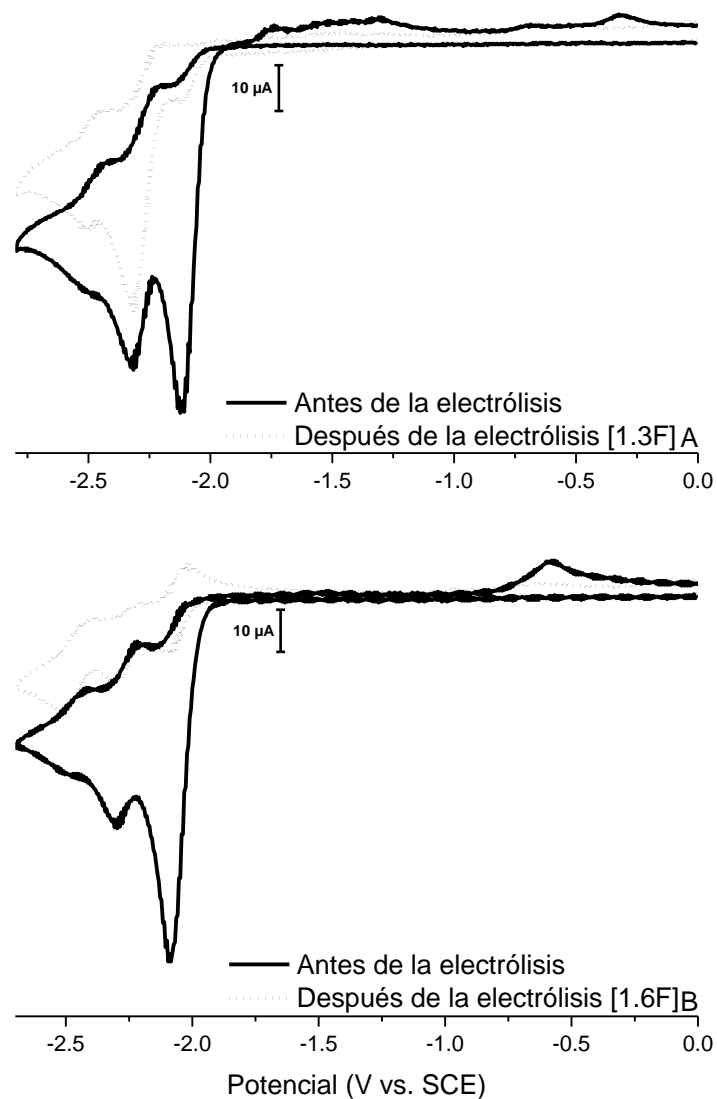


Figura 3.3.13: Voltametría cíclica de una disolución DFBN en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹ y a temperatura ambiente antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis de 2,4-DFBN 11.7 mM realizada a un potencial controlado de -2.20 V, 1.3 F, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente (A). Electrólisis de 3,4-DFBN 10.1 mM realizada a un potencial controlado de -2.20 V, 1.6 F, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente (B).

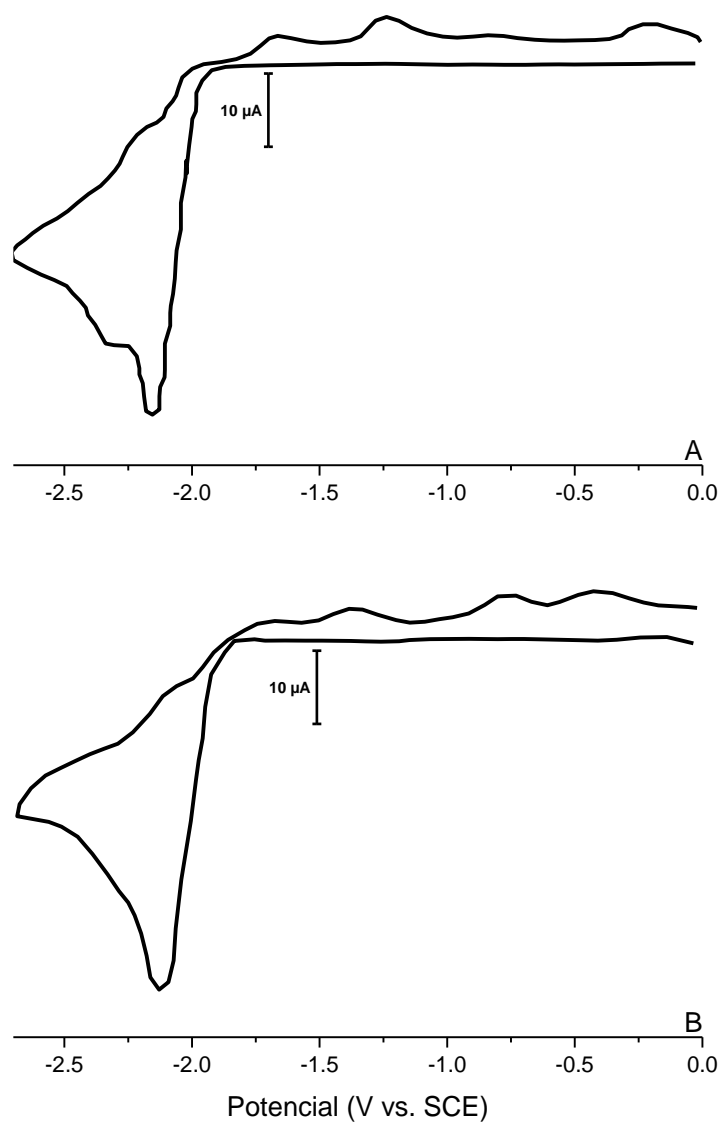


Figura 3.3.14: Voltametría cíclica de 2,4-DFBN 11.7 mM (A) y 3,4-DFBN 10.1 mM (B) en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte.

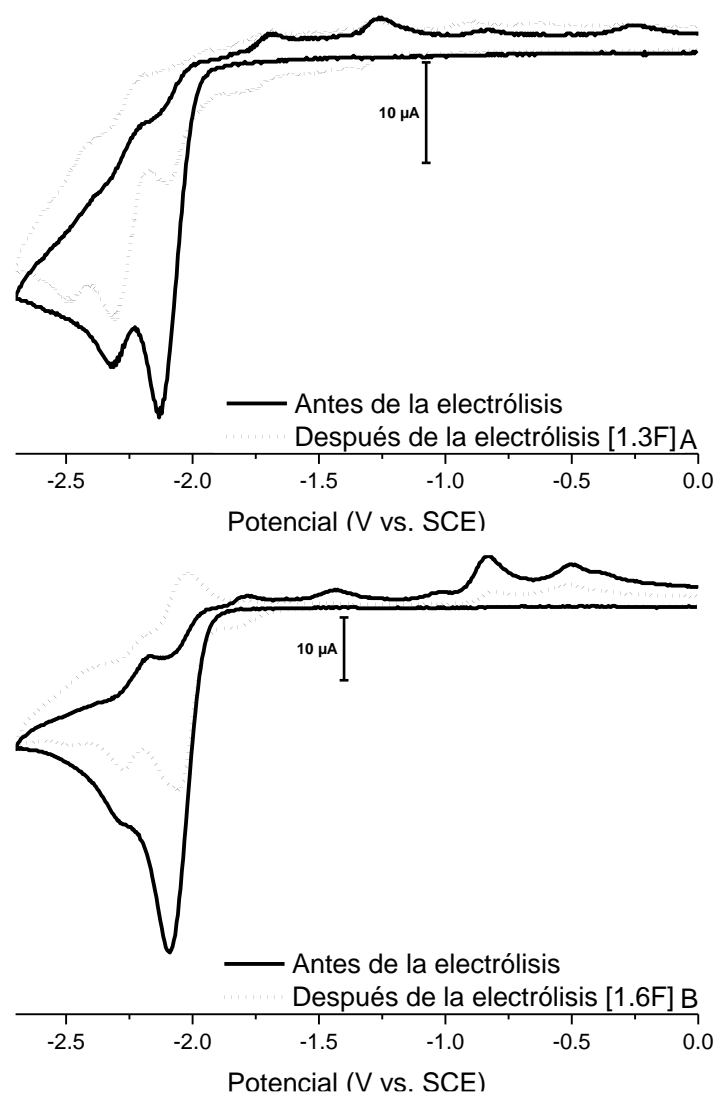


Figura 3.3.15: Voltametría cíclica de una disolución DFBN en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} y a temperatura ambiente antes (—) y después (·····) de la electrólisis. Electrólisis de 2,4-DFBN 11.7 mM realizada a un potencial controlado de -2.20 V, 1.3 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente (A). Electrólisis de 3,4-DFBN 10.1 mM realizada a un potencial controlado de -2.20 V, 1.6 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente (B).

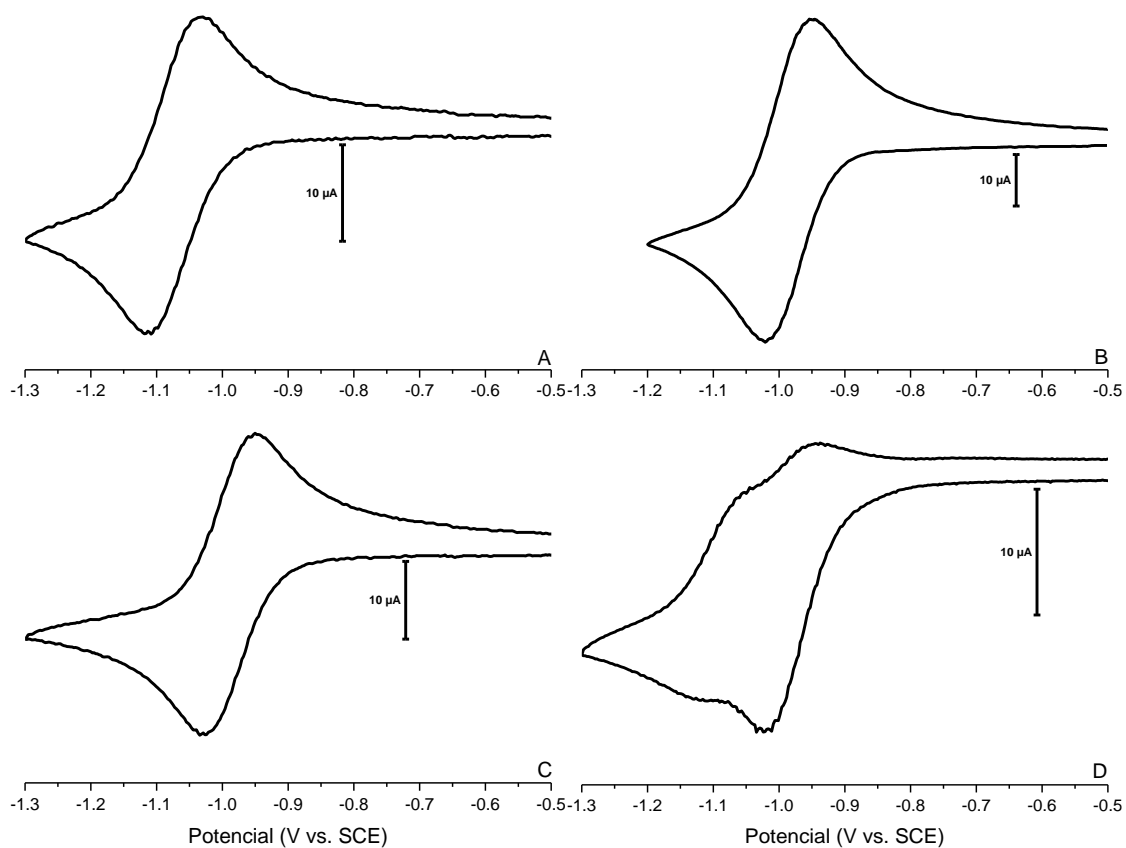


Figura 3.4.1: Voltametría cíclica de 4-fluoronitrobenceno 4.8 mM (A), 4-cloronitrobenceno 9.6 mM (B), 4-Bromonitrobenceno 5.3 mM (C) y 4-yodonitrobenceno 4.9 mM (D) en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

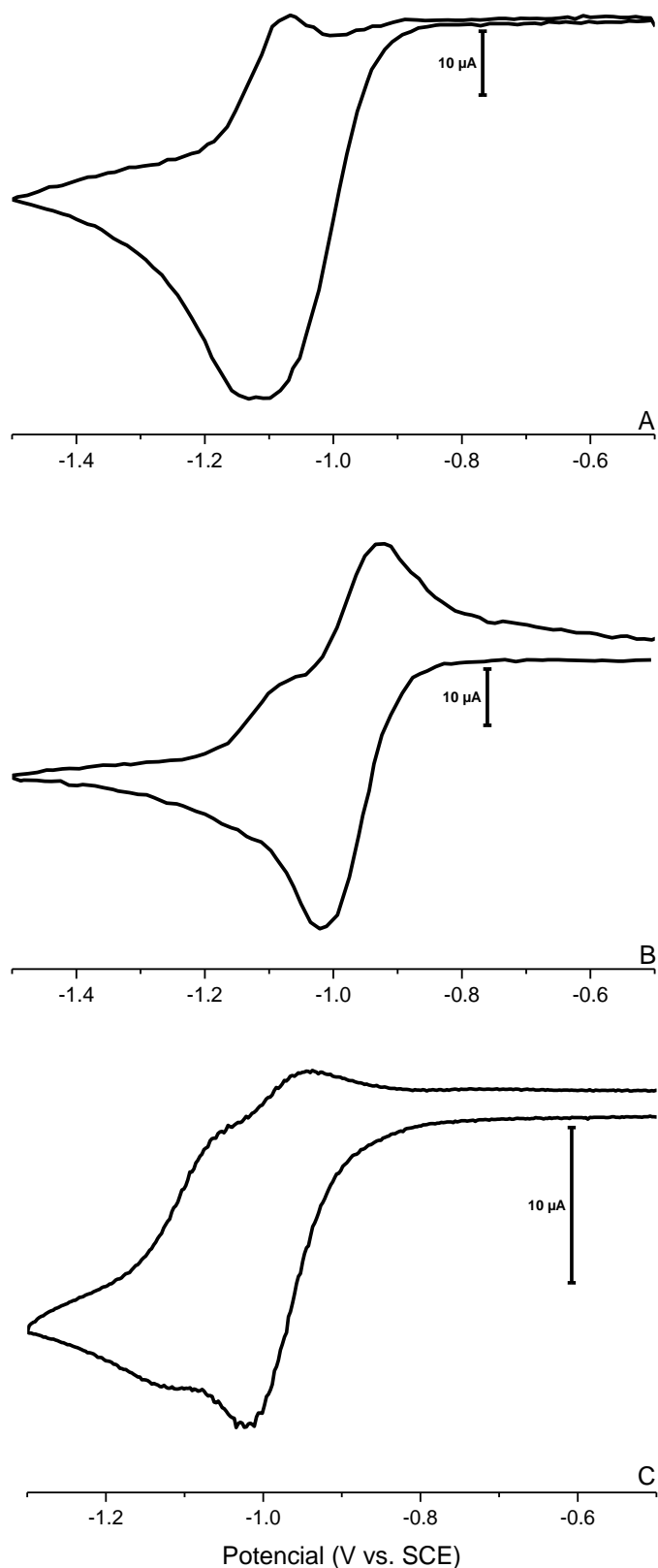


Figura 3.4.2: Voltametría cíclica de 2-yodonitrobenceno 13.7 mM (A), 3-yodonitrobenceno 10.4 mM (B) y 4-yodonitrobenceno 4.9 mM (C) en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

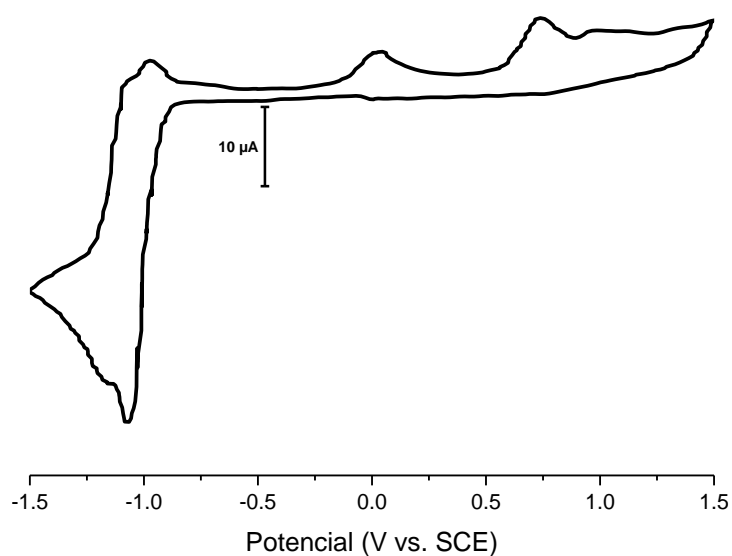


Figura 3.4.3: Voltametría cíclica de 4INB 9.9 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -1.50 / 1.50 / 0.00 V, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

$v / V s^{-1}$	$E_{pc} / V vs SCE$	$\Delta E_{pc} / mV$	Z
0.05	-1.04	60	1.3
0.1	-1.04	60	1.2
0.5	-1.04	60	1.1
1.0	-1.01	66	1.1
5.0	-1.04	72	1.0
10	-1.05	72	1.0

Tabla 3.4.1: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 4INB 9.9 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

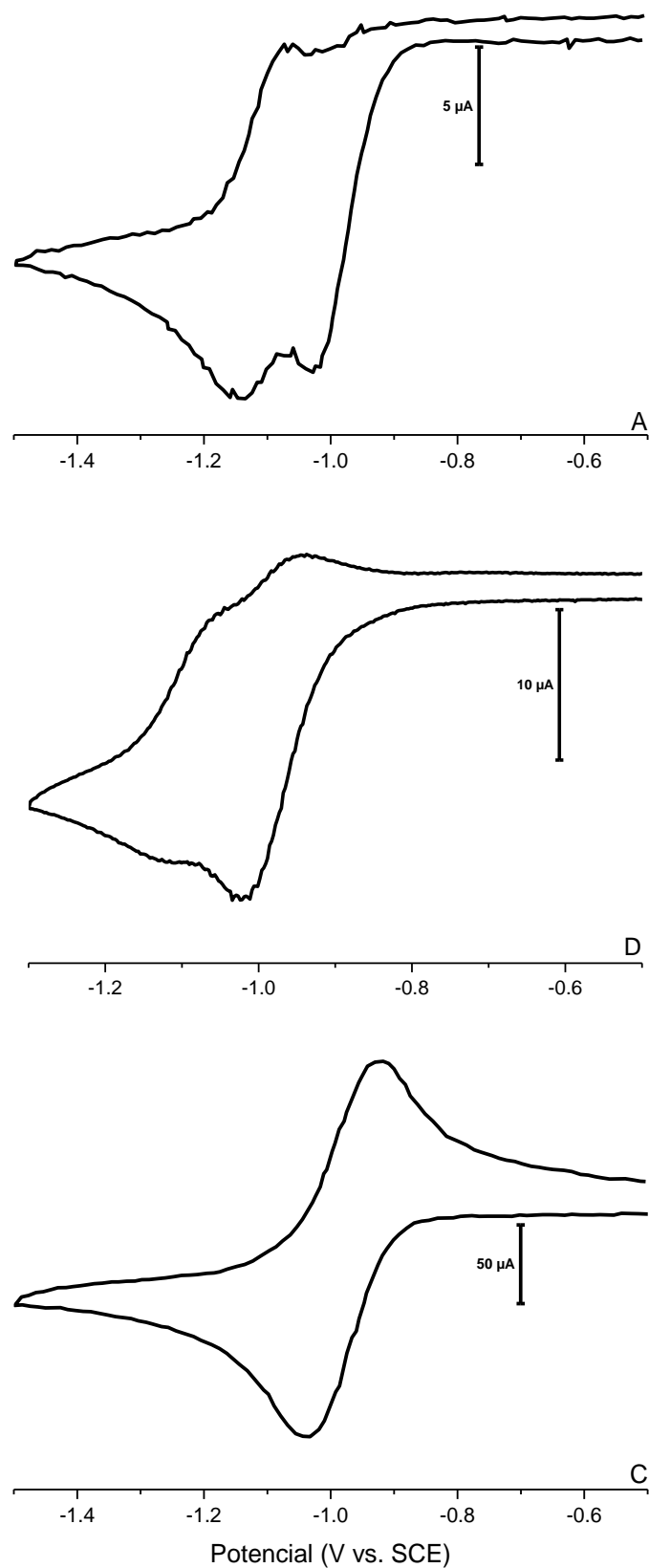


Figura 3.4.4: Voltametrías cíclicas de 4INB 9.9 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 0.05 (A), 0.5 (B) y 10 (C) V s⁻¹, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

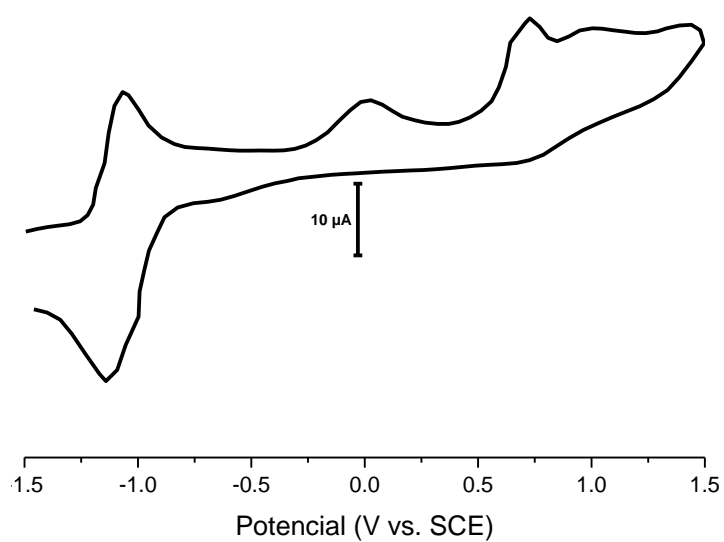


Figura 3.4.5: Voltametría cíclica de 4INB 9.9 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), pseudo-electrólisis a -1.05 V (30 s), barrido -1.50 / 1.50 / -1.50 V y velocidad de barrido 0.5 V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

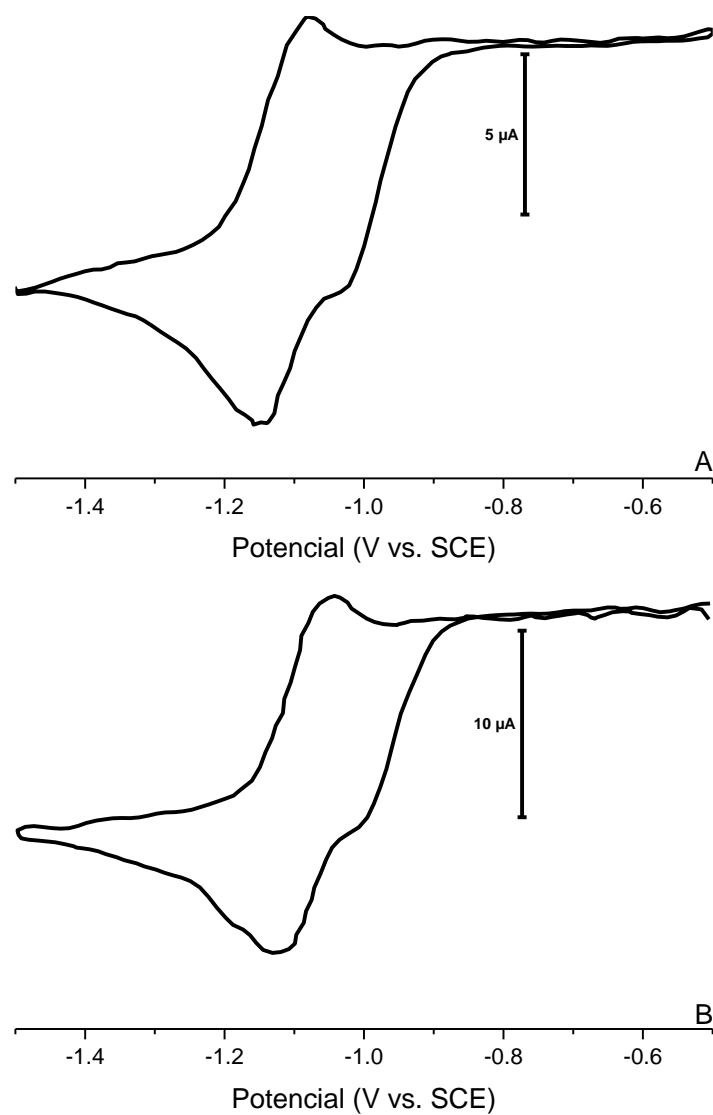


Figura 3.4.6: Voltametría cíclica de 4INB en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), pseudo-electrólisis a -1.05 V (30 s), barrido: 0.50 / -1.50 / -0.50 V y velocidad de barrido 0.05 V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. $C_{4INB}=9.9 \text{ mM}$ (A), $C_{4INB}=20 \text{ mM}$ (B).

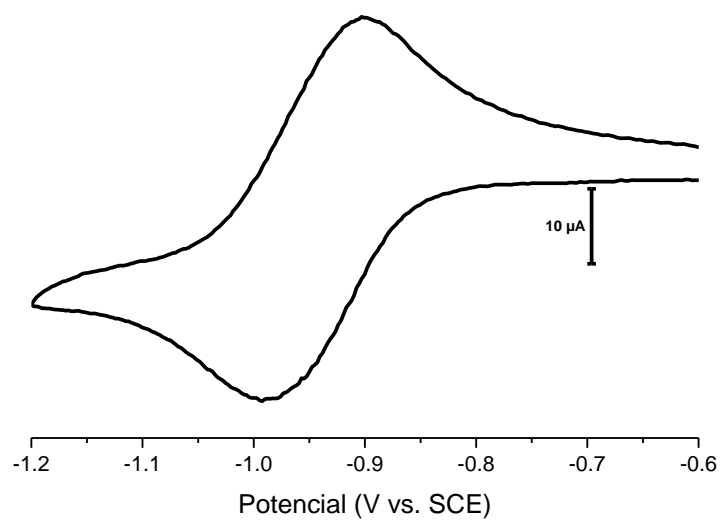


Figura 3.4.7: Voltametría cíclica de 4,4'-DNBPh 3.8 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, barrido: -0.60 / -1.20 / -0.60 V, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

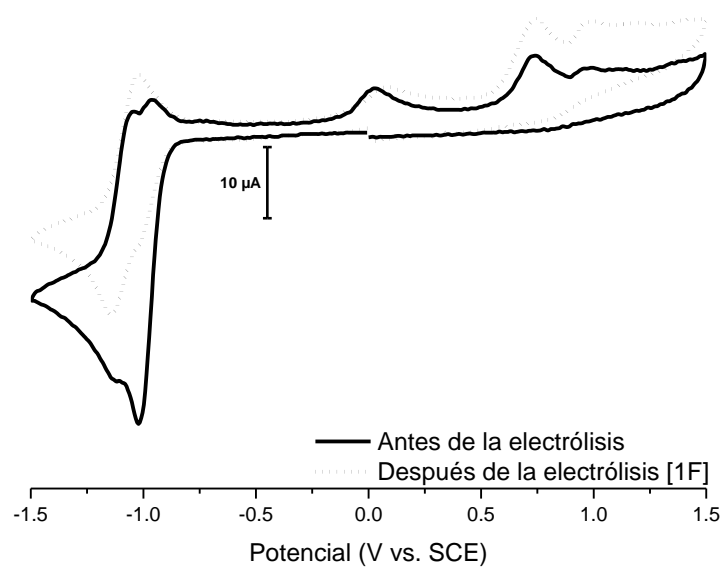


Figura 3.4.8: Voltametría cíclica de una disolución de 4INB 8.9 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), barrido: 0.00 / -1.50 / 1.50 / 0.00 V y velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} y a temperatura ambiente antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.50 V, 1 F, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

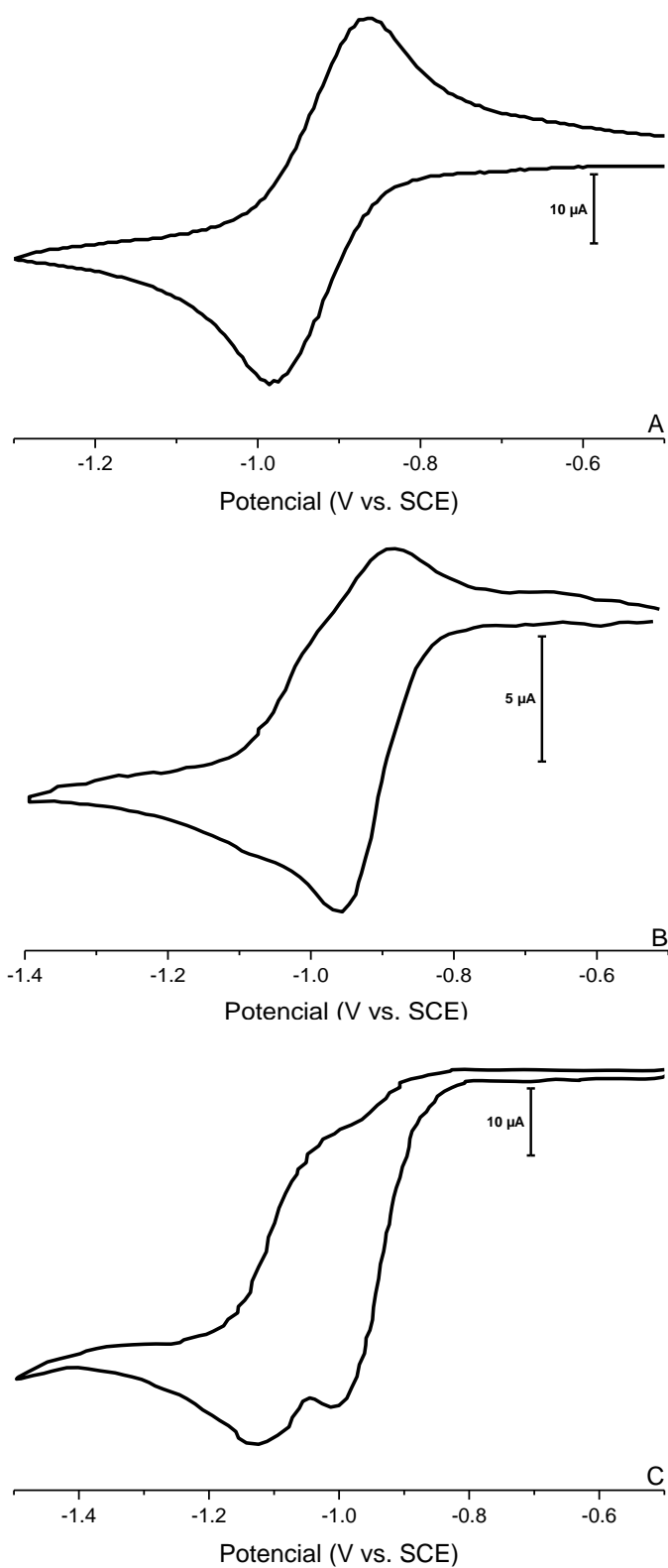


Figura 3.4.9: Voltametría cíclica de 4INB 10.8 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 0.5 (A), 0.05 (B) y 0.005 (C) V s⁻¹, T = 10 °C bajo atmosfera inerte.

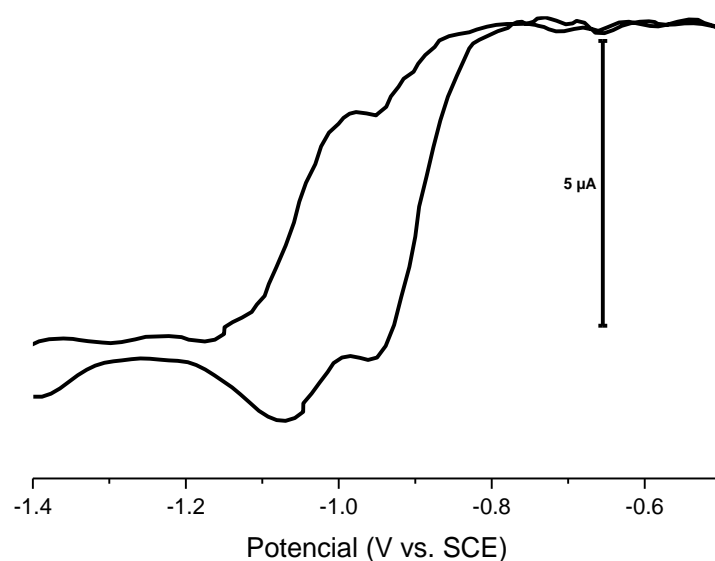


Figura 3.4.10: Voltametría cíclica de 4INB 10.8 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T=10$ °C bajo atmosfera inerte, pseudo-electrólisis a -1.40 V (30 s), barrido: -1.40 / -0.50 / -1.40 V y velocidad de barrido 0.005 V s^{-1} .

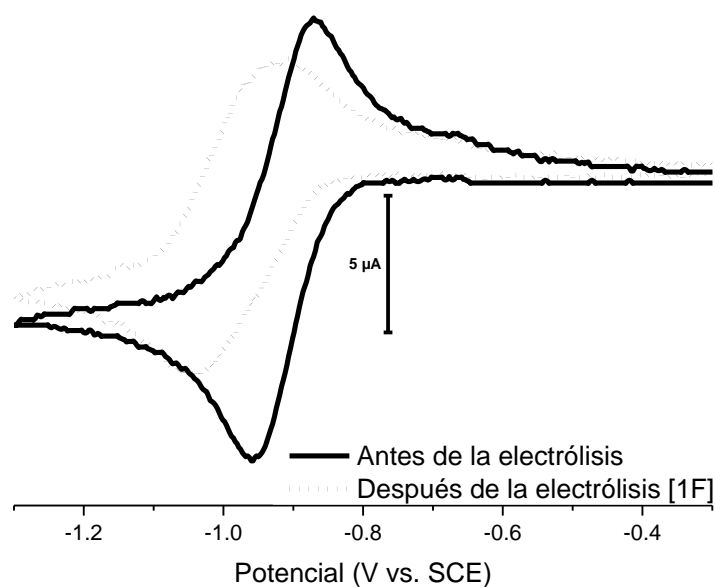


Figura 3.4.11: Voltametría cíclica de una disolución de 4INB 10.3 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), barrido: -0.50 / -1.30 / -0.50 V y velocidad de barrido de 0.05 V s^{-1} antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.10 V, 1 F, $T=10$ °C bajo atmosfera inerte.

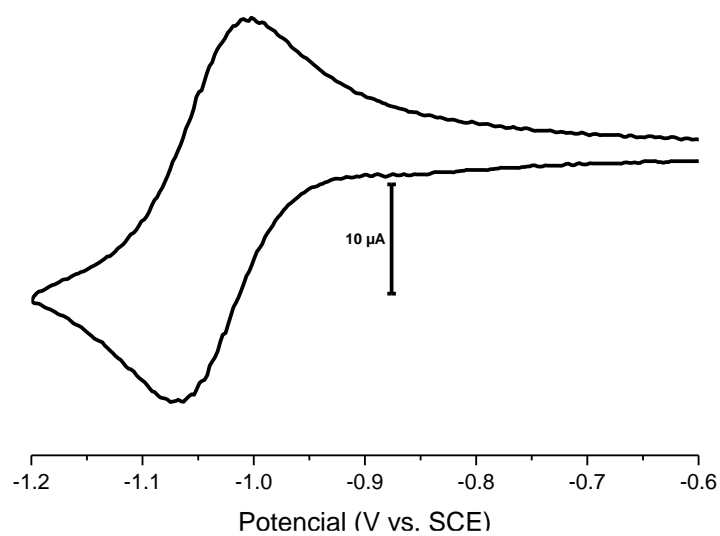


Figura 3.4.12: Voltametría cíclica de 4PhNB 5.5 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

$v / V s^{-1}$	$E_{pc} / V vs SCE$	$\Delta E_{pc} / mV$	Z
0.05	-1.00	60	1.5
0.1	-1.00	60	1.5
0.5	-1.01	60	1.2
1.0	-1.01	60	1.1
2.5	-1.02	60	1.1
5.0	-1.02	60	1.0

Tabla 3.4.2: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 3INB 12.8 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

$v / V s^{-1}$	$E_{pc} / V vs SCE$	$\Delta E_{pc} / mV$	Z
0.05	-1.00	60	1.2
0.1	-1.02	66	1.2
0.5	-1.10	108	1.2
1.0	-1.11	108	1.1

Tabla 3.4.3: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 2INB 12.1 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

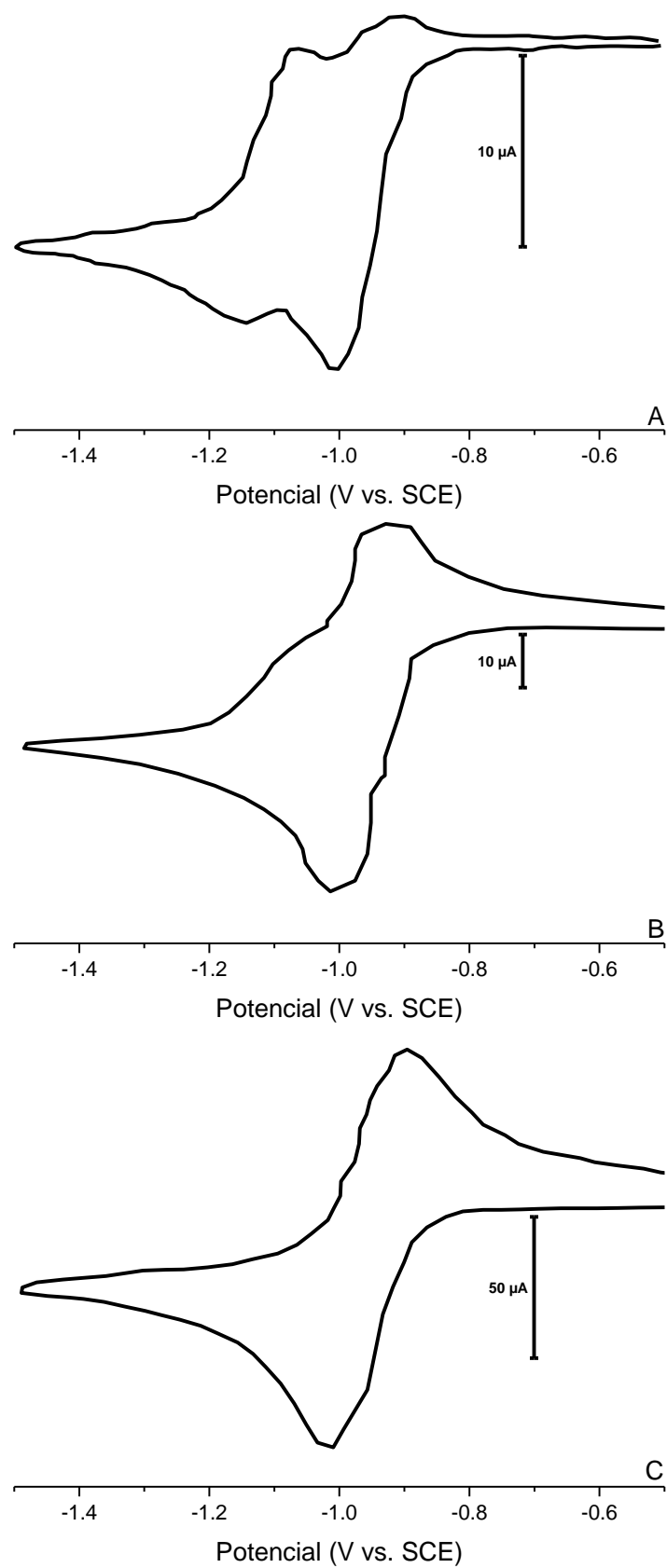


Figura 3.4.13: Voltametrías cíclicas de 3INB 12.8 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 0.05 (A), 0.5 (B) y 2.5 (C) V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente

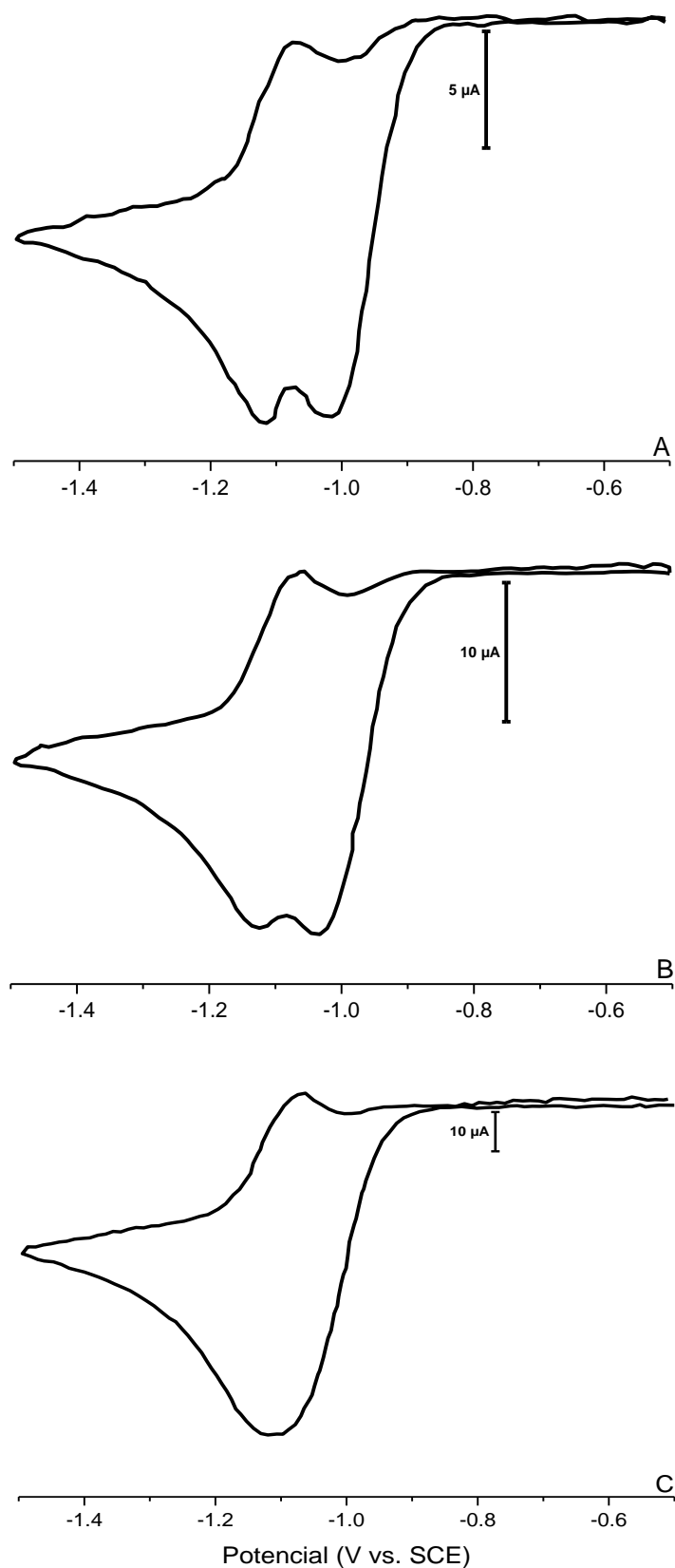


Figura 3.4.14: Voltametrías cíclicas de 2INB 12.1 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a velocidades de barrido de 0.05 (A), 0.1 (B), 1.0 (C) V s⁻¹, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

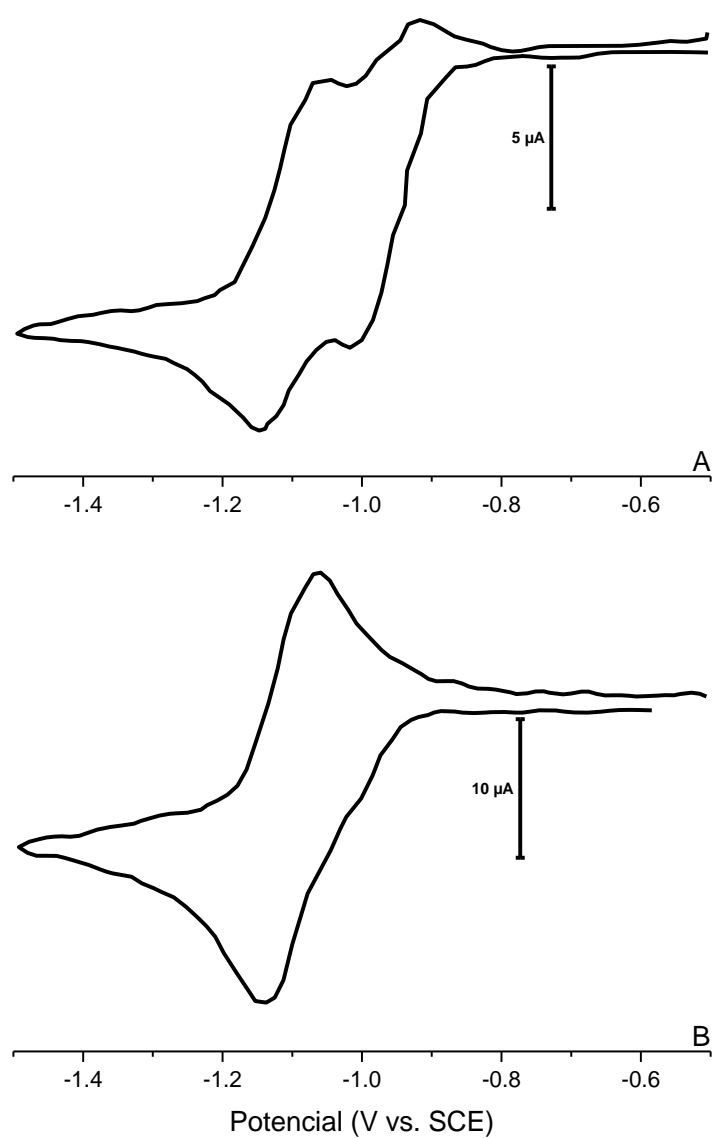


Figura 3.4.15: Voltametría cíclica en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. 3INB 12.8 pseudo-electrólisis a -1.05 V (30 s), barrido: -0.50/-1.50/-0.50 V y velocidad de barrido 0.05 V s^{-1} (A). 2INB 12.1 mM, pseudo-electrólisis a -1.05 V (30 s), barrido -1.50/0.50/-1.50 V y velocidad de barrido 0.50 V s^{-1} (B).

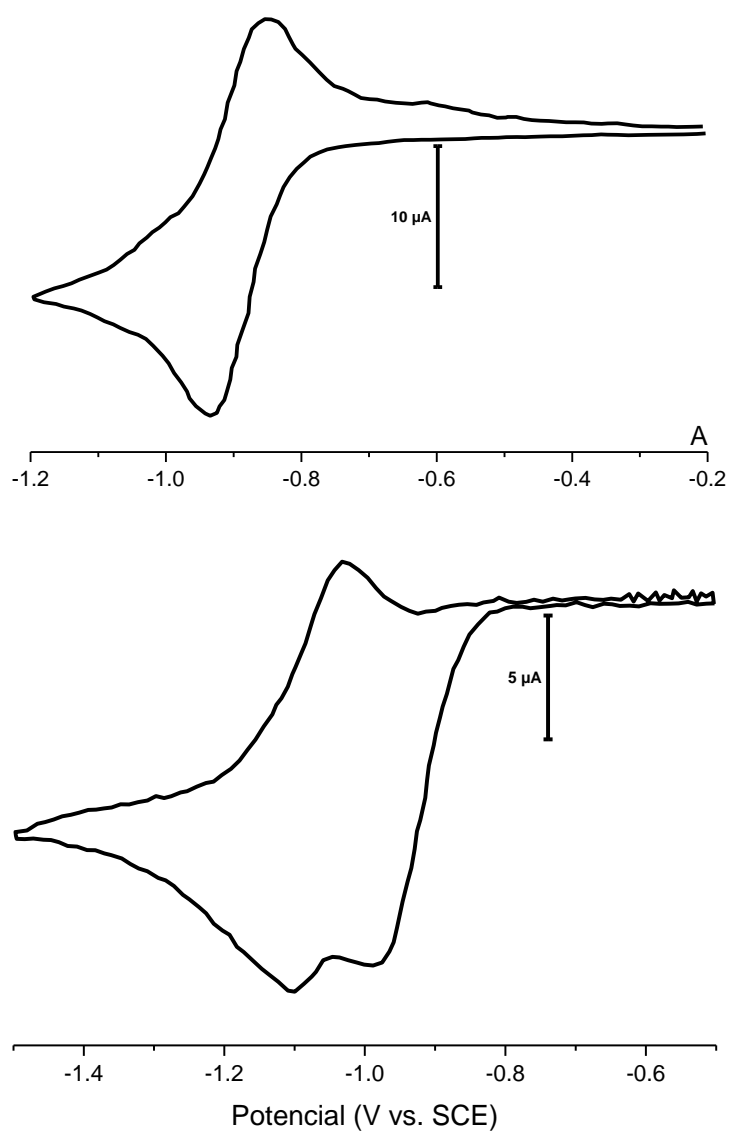


Figura 3.4.16: Voltametría cíclica en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.05 V s^{-1} , $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte. 3INB 11.2 mM, barrido: -0.20 / -1.20 / -0.20 V (A). 2INB 10.7 mM, barrido: -0.50 / -1.50 / -0.50 V (B).

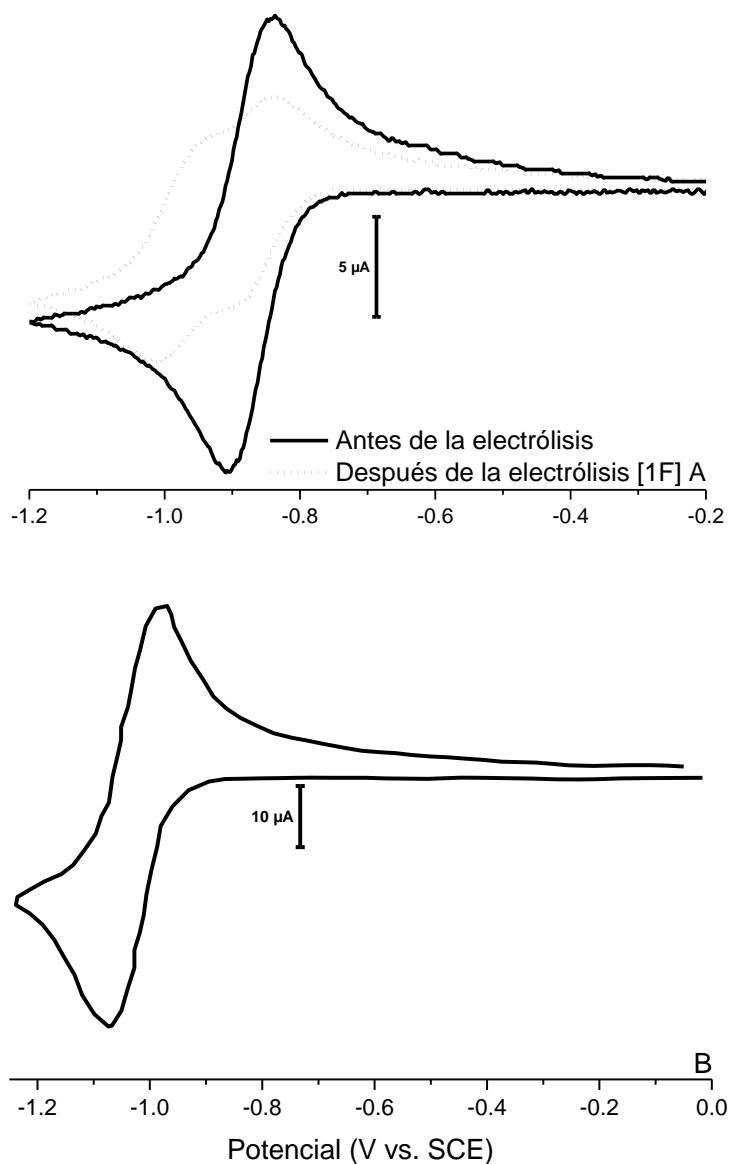


Figura 3.4.17: Voltametría cíclica de una disolución de 3INB 11.2 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), barrido: $-0.20 / -1.20 / -0.2$ V y velocidad de barrido de 0.05 V s^{-1} antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -0.95 V, 1 F, $T = 10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (A). Voltametría cíclica de 3PhNB 11.3 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente (B).

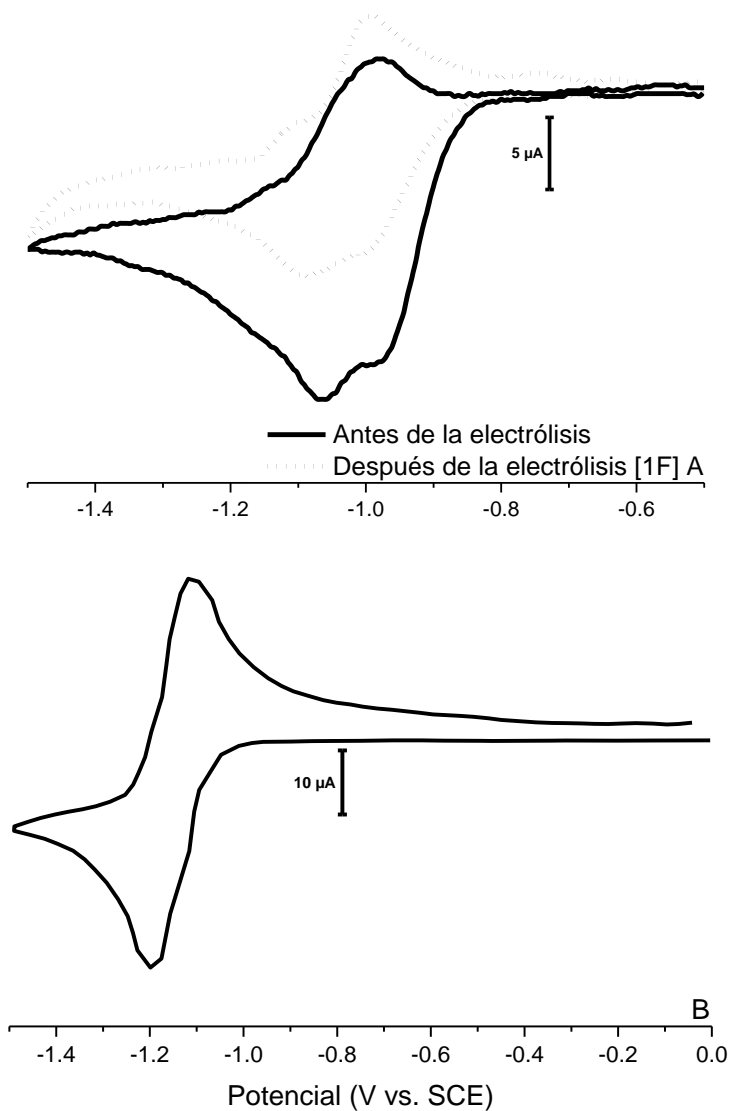


Figura 3.4.29: Voltametría cíclica de una disolución de 2INB 10.3 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), barrido: -0.50 / -1.50 / -0.50 V y velocidad de barrido de 0.05 V s^{-1} antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.05 V, 1 F, $T = 10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (A). Voltametría cíclica de 2PhNB 10.5 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente (B).

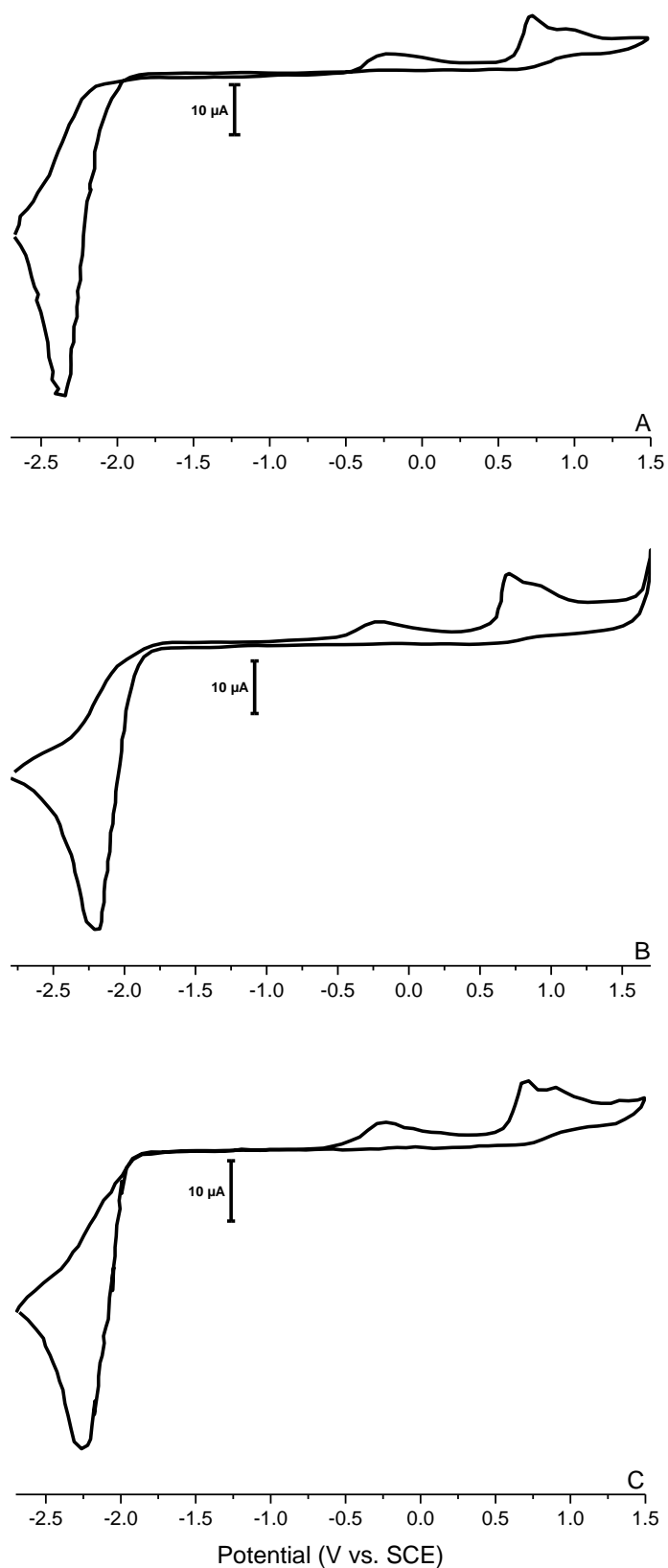


Figura 3.5.1: Voltametría cíclica de yodobenceno 12.7 mM (A), 4-yodotolueno 11.0 mM (B) y 4-yodoanisol 10.9 mM (C) en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

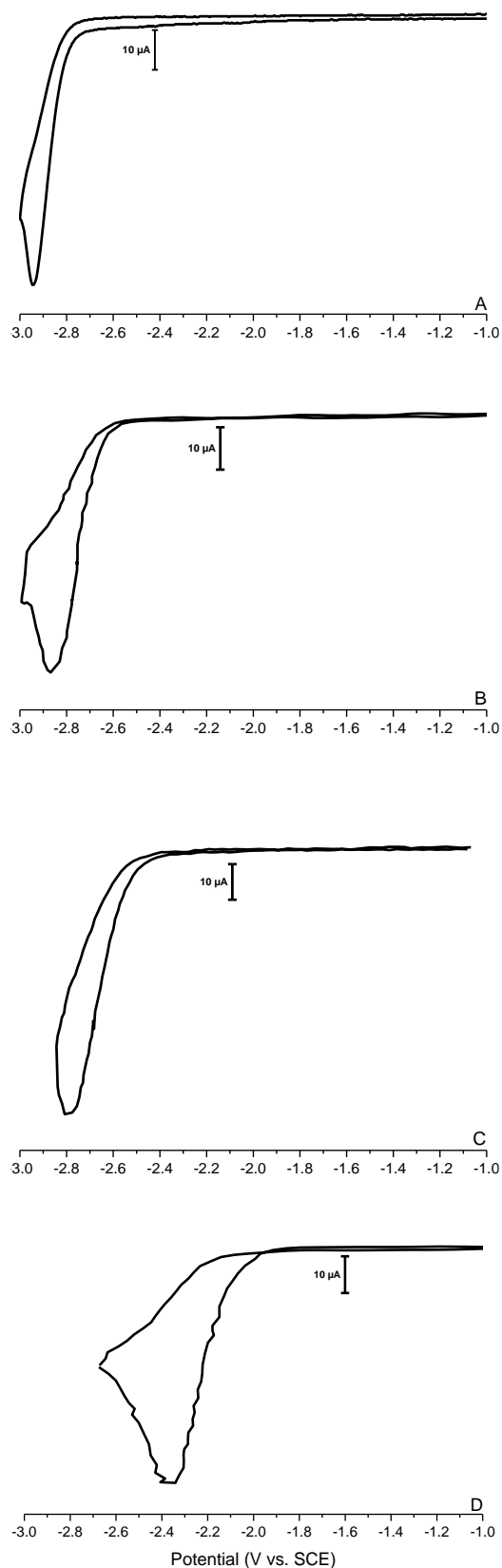


Figura 3.5.2: Voltametría cíclica de fluorobenceno 7.9 mM (A), clorobenceno 8.6 mM (B), bromobenceno 11.4 mM (C) y yodobenceno 12.7 mM (D) en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

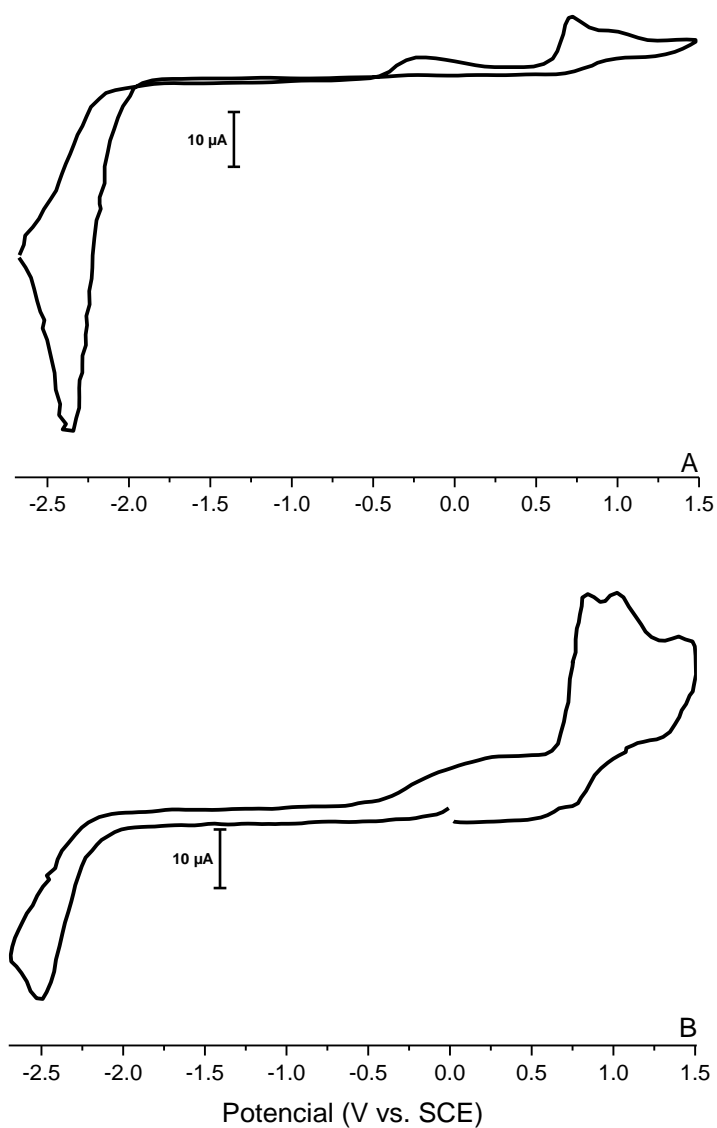


Figura 3.5.3: Voltametría cíclica de IB 12.7 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente. Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: -0.00 / -2.70 / 1.50 / 0.00 V (A). Pseudo-electrólisis a -1.70 V (30 s), barrido 0.00 / -2.70 / 1.50 / 0.00 V y velocidad de barrido 1.0 V s^{-1} (B).

$v / V s^{-1}$	$E_{pc} / V vs SCE$	$E^{\circ} / V vs SCE$	$\Delta E_{pc} / mV$	$i_{pc} / \mu A$	z
0.1	-2.37	-	150	30.34	1.9
0.25	-2.37	-	150	46.93	1.9
0.50	-2.37	-	180	58.79	1.9
1.0	-2.37	-	180	84.39	1.8
5.0	-2.37	-	180	227.56	2.0
10	-2.49	-	180	279.70	1.9
50	-2.56	-	210	597.33	2.0
100	-2.59	-	210	786.96	2.0

Tabla 3.5.1: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de IB 12.7 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

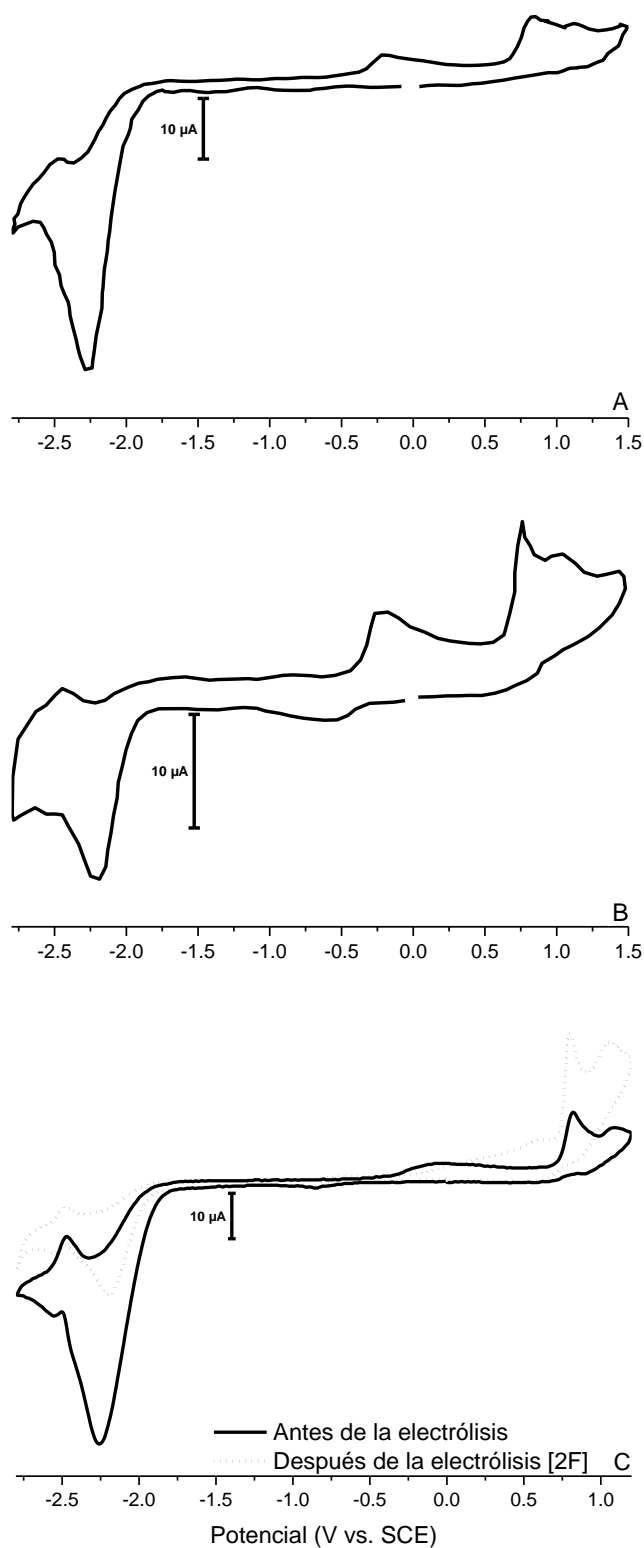


Figura 3.5.4: Voltametría cíclica de IB 11.8 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T = 10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte. Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.80 / 1.50 / 0.00 V (A). Pseudo-electrólisis a -2.60 V (30 s), barrido -2.80 / 1.50 / -2.80 V y velocidad de barrido 0.5 V s^{-1} (B). Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} antes (—) y después (.....) de la electrólisis, barrido: 0.00 / -2.80 / 1.20 / 0.00 V, electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.60 V, 2 F, $T=10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (C).

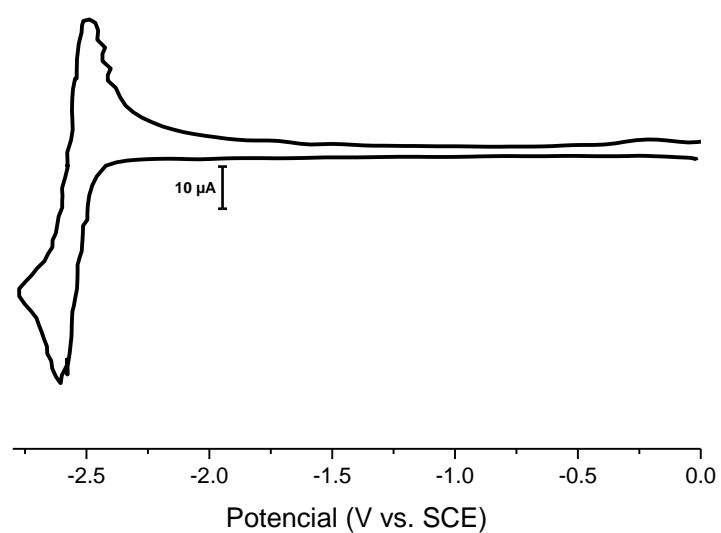


Figura 3.5.5: Voltametría cíclica de BPh 10.0 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹, barrido: 0.00 / -2.80 / 0.00 V, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

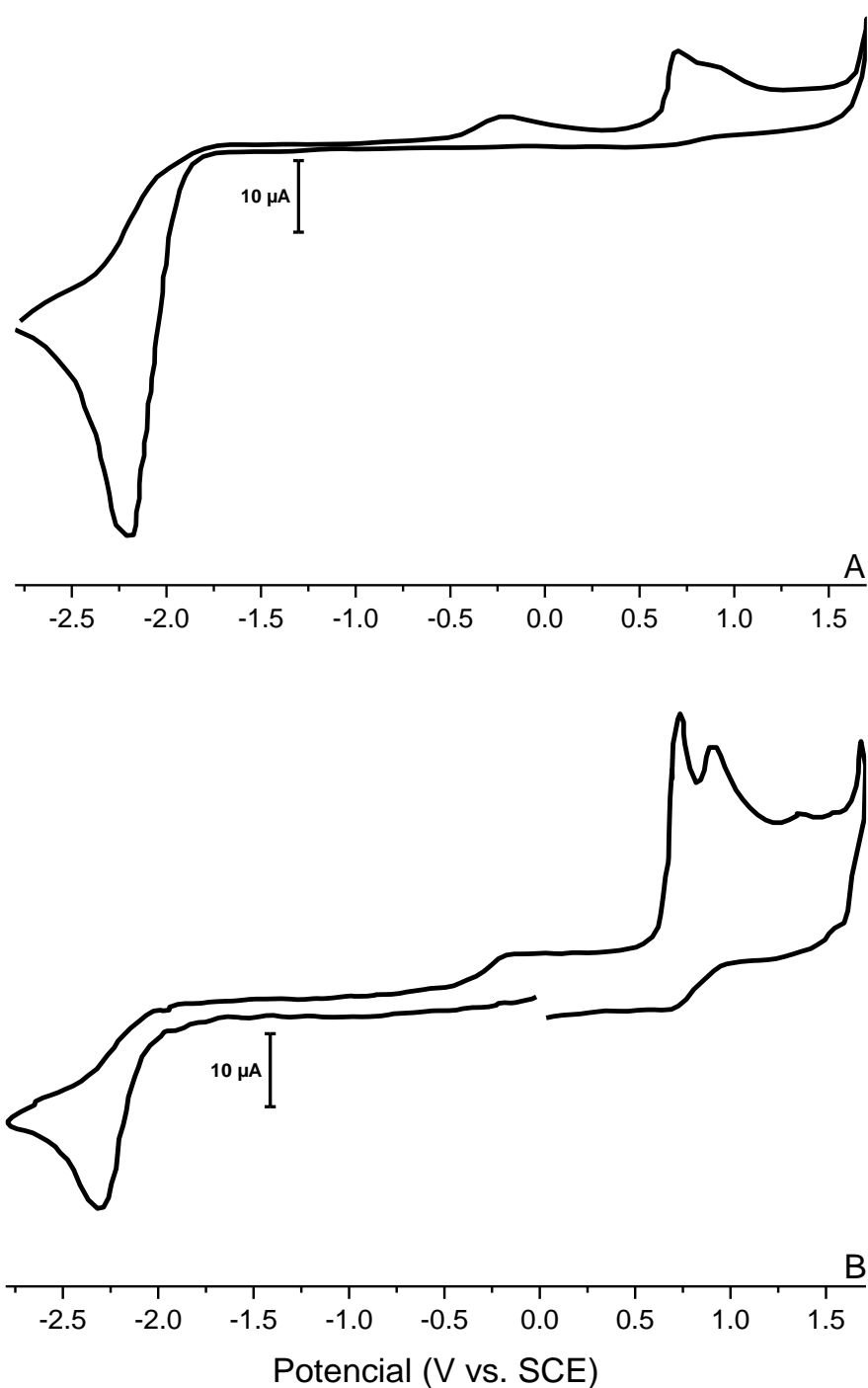


Figura 3.5.6: Voltametría cíclica de 4IT 11.0 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: -0.00 / -2.80 / 1.70 / 0.00 V (A). Pseudo-electrólisis a -2.80 V (30 s), barrido 0.00 / -2.80 / 1.70 / 0.00 V y velocidad de barrido 1.0 V s^{-1} (B).

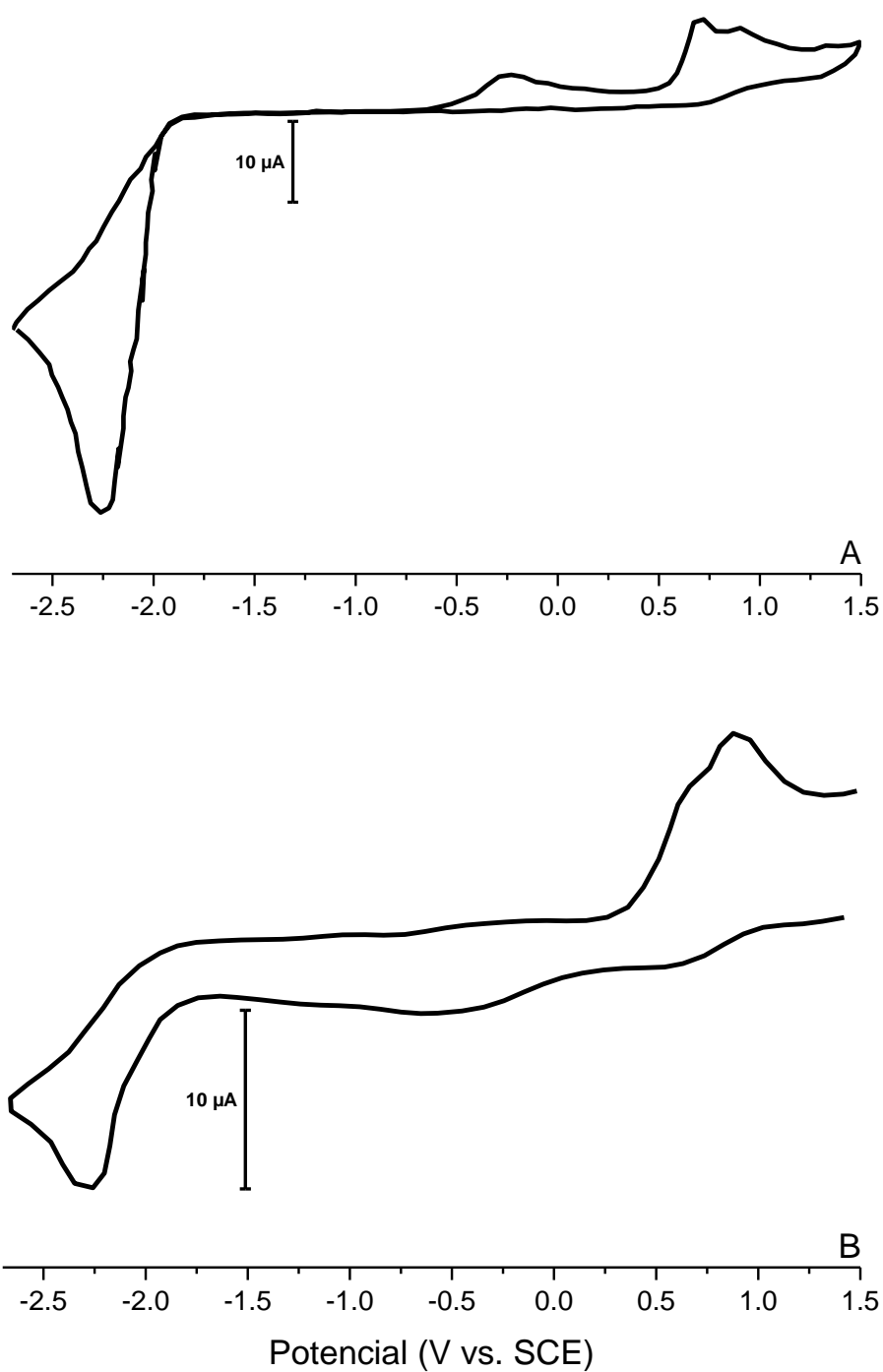


Figura 3.5.7: Voltametría cíclica de 4IA 10.0 mM en DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: -0.00 / -2.70 / 1.50 / 0.00 V (A). Pseudo-electrólisis a -2.70 V (30 s), barrido 1.50 / -2.70 / 1.50 V y velocidad de barrido 1.0 V s^{-1} (B).

$v / V s^{-1}$	$E_{pc} / V vs SCE$	$E^{\circ} / V vs SCE$	$\Delta E_{pc} / mV$	$I_{pc} / \mu A$	z
0,10	-2.19	-	180	23.23	1,9
0,25	-2.19	-	180	28.44	1.5
0,50	-2.19	-	180	54.04	1.9
1,0	-2.28	-	180	82.49	1.8
5,0	-2.41	-	180	182.52	2.0
10	-2.41	-	180	246.52	2.0
50	-2.63	-	240	445.63	2.0

Tabla 3.5.2: Parámetros electroquímicos correspondientes a voltametrías de 4IT 11.0 mM en DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm) a diferentes velocidades de barrido, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente.

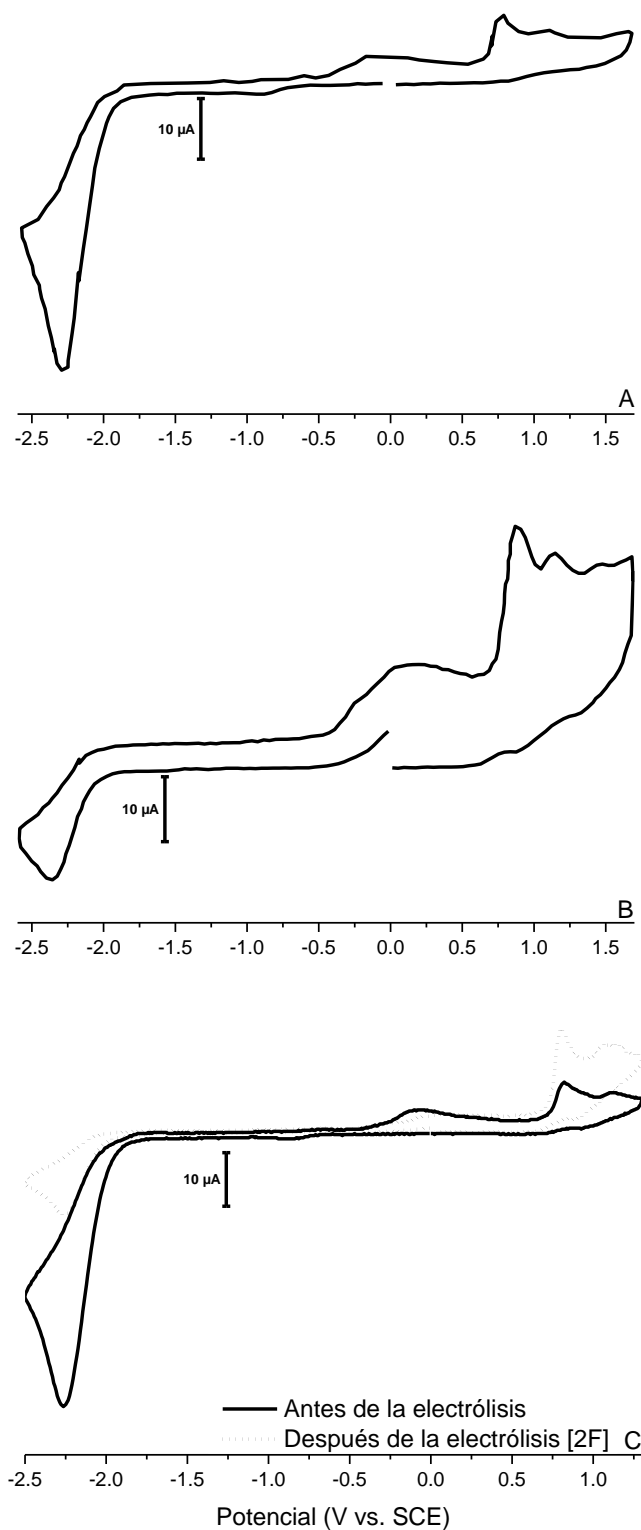


Figura 3.5.8: Voltametría cíclica de 4IT 10.8 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T = 10^\circ C$ bajo atmosfera inerte. Velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$, barrido: 0.00 / -2.60 / 1.70 / 0.00 V (A). Pseudo-electrólisis a -2.60 V (30 s), barrido 0.00 / -2.60 / 1.70 / 0.00 V y velocidad de barrido $0.5 V s^{-1}$ (B). Velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$ antes (—) y después (····) de la electrólisis, barrido: 0.00 / -2.50 / 1.30 / 0.00 V, electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.40 V, 2 F, $T=10^\circ C$ bajo atmosfera inerte (C).

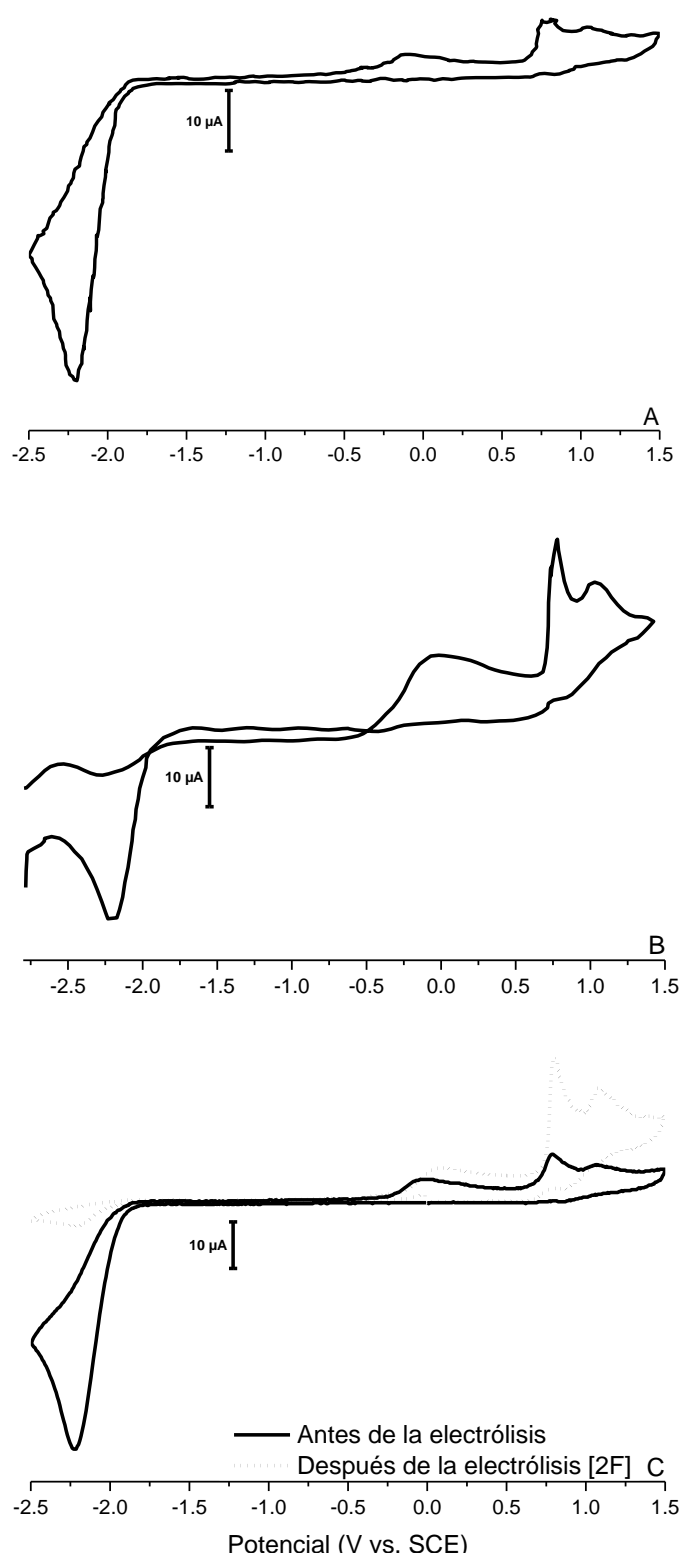


Figura 3.5.9: Voltametría cíclica de 4IA 10.0 mM en DMF/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T=10$ °C bajo atmosfera inerte. Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.50 / 1.50 / 0.00 V (A). Pseudo-electrólisis a -2.80 V (30 s), barrido -2.80 / 1.50 / -2.80 V y velocidad de barrido 0.5 V s^{-1} (B). Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} antes (—) y después (.....) de la electrólisis, barrido: 0.00 / -2.50 / 1.50 / 0.00 V, electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.40 V, 2 F, $T=10$ °C bajo atmosfera inerte (C).

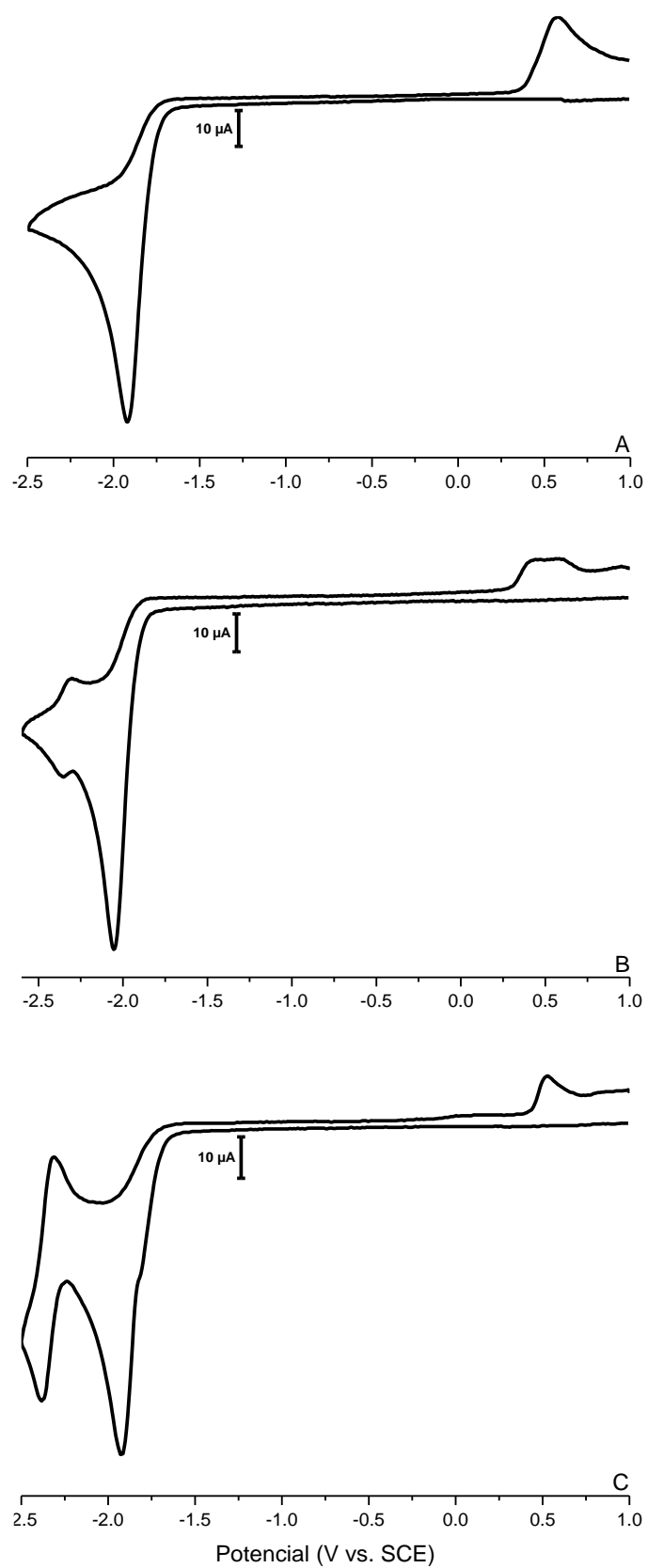


Figura 4.2.1: Voltametría cíclica 4TsOBN 9.7 mM (A), 4MsOBN 9.8 mM (B) y 4TfOBN 11.0 mM (C) en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , $T=10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte.

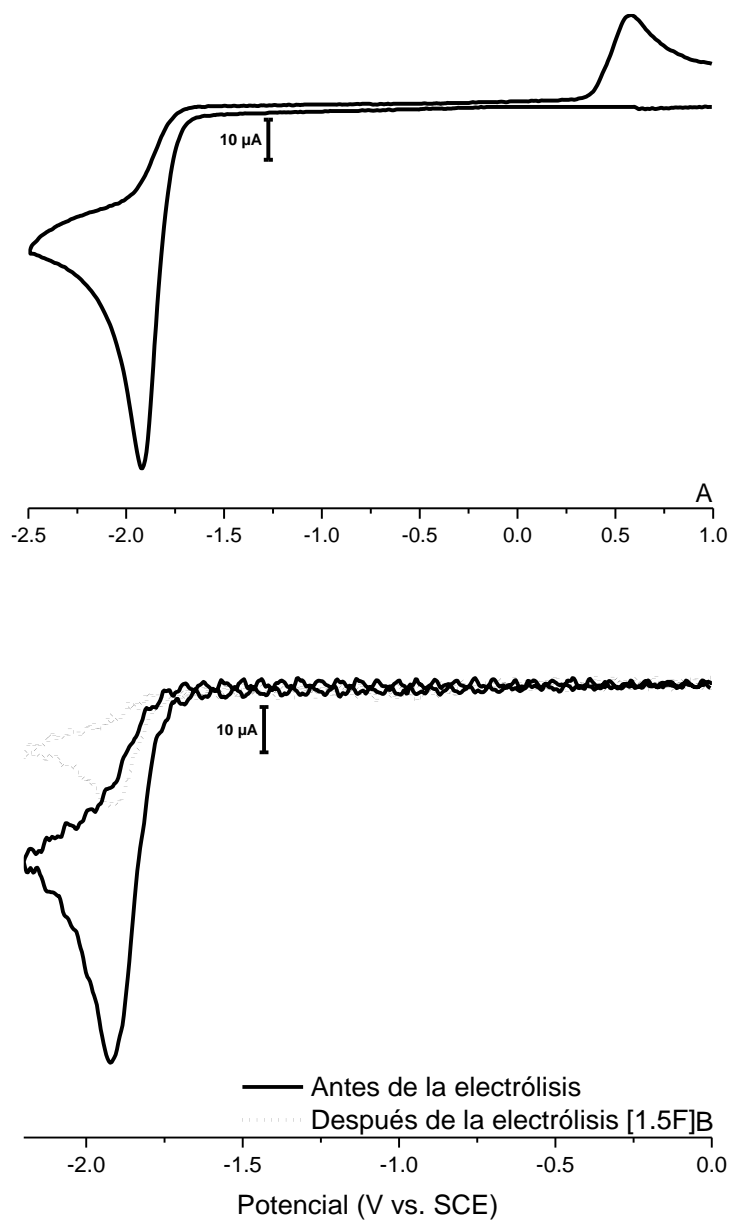


Figura 4.2.2: Voltametría cíclica de 4TsOBN 9.7 mM en ACN+0.1 M Bu₄NBF₄ en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T = 10$ °C bajo atmosfera inerte. Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 1.00 / -2.50 / 1.00 V (A). Velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} antes (—) y después (····) de la electrólisis, barrido: 0.00 / -2.20 / 0.00 V, electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.15 V, 1.5 F, $T=10$ °C bajo atmosfera inerte (B).

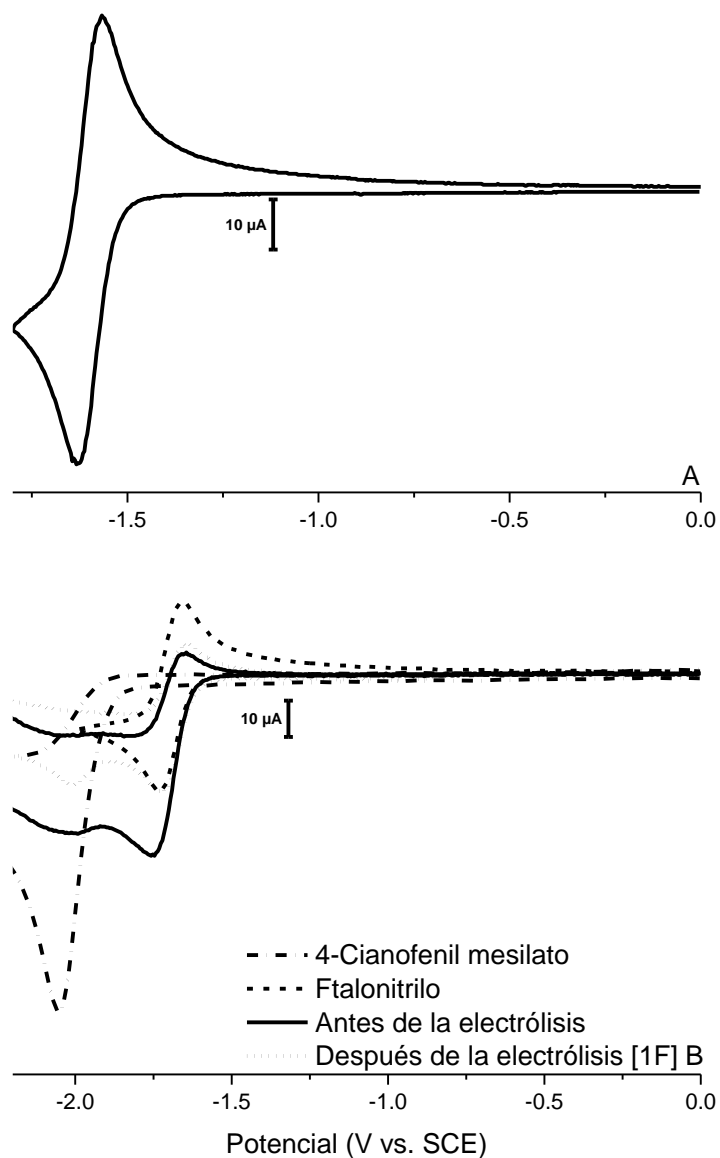


Figura 4.2.3: Voltametría cíclica de tereftalonitrilo 7.3 mM en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -1.80 / 0.00 V, $T=10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (A). Voltametría cíclica de una electrólisis de 4TsOBN 9.8 mM en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.20 / 0.00, $T=10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.70 V, 1 F, utilizando tereftalonitrilo como mediador, $T=10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte. Las curvas (- · -) y (- - -) corresponden a 4TsOBN 9.7 mM y tereftalonitrilo 7.3 mM, respectivamente, en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , $T=10^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (B).

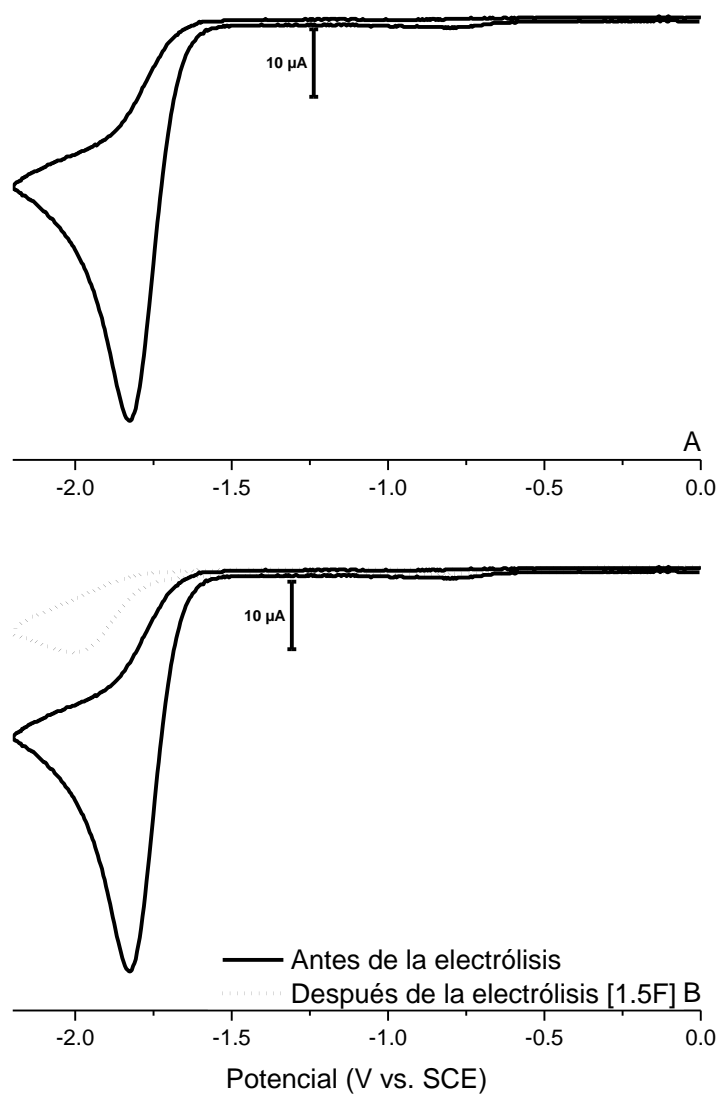


Figura 4.2.4: Voltametría cíclica de 4TsOBN 9.7 mM en ACN/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.20 / 0.00 V, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (A). Antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.10 V, 1.5 F, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (B).

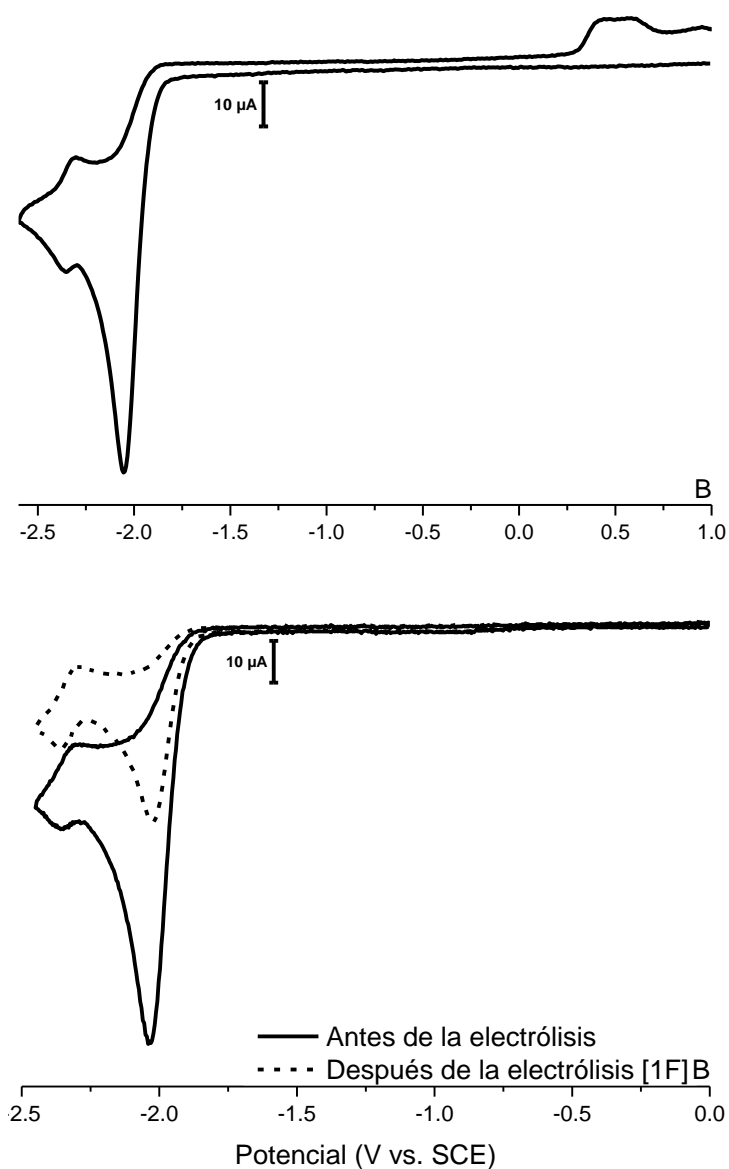


Figura 4.2.5: Voltametría cíclica de 4MsOBN 9.8 mM en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T = 10^\circ C$ bajo atmósfera inerte. Velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$, barrido: 1.00 / -2.60 / 1.00 V (A). Velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$ antes (—) y después (····) de la electrólisis, barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V, electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.15 V, 1 F, $T=10^\circ C$ bajo atmósfera inerte (B).

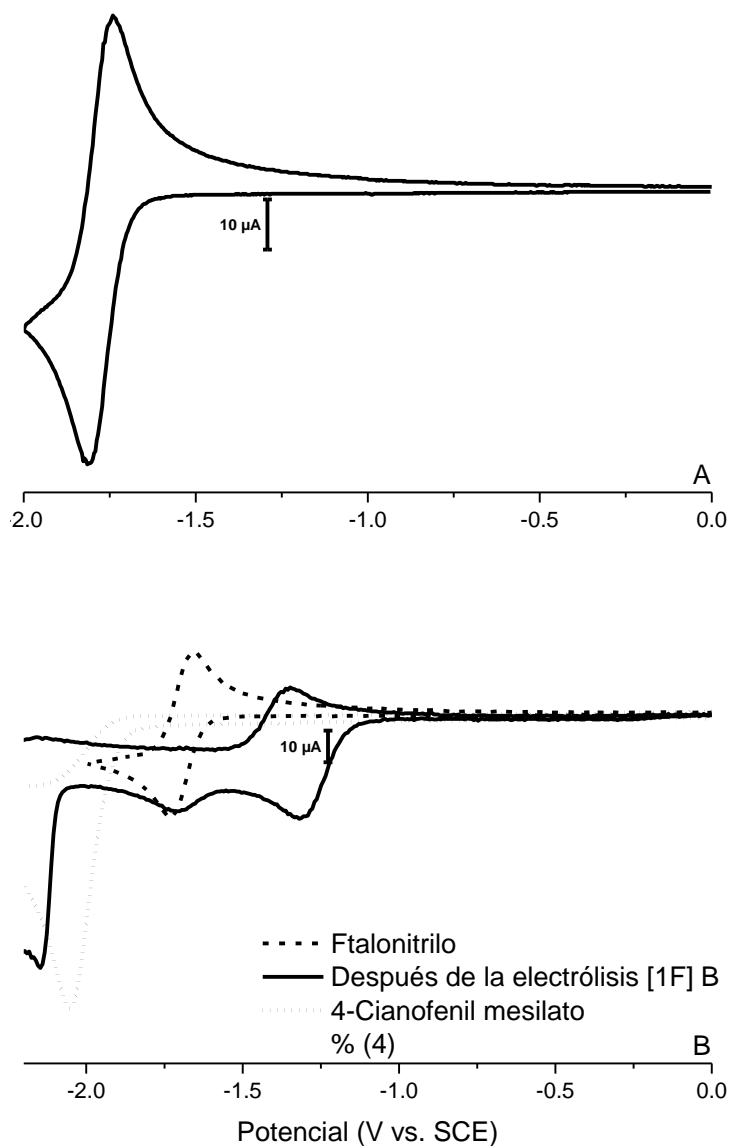


Figura 4.2.6: Voltametría cíclica de ftalonitrilo 8.3 mM en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$, barrido: 0.00 / -2.00 / 0.00 V, $T=10^\circ C$ bajo atmosfera inerte (A). Voltametría cíclica de una electrólisis de 4MsOBN 11.3 mM en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$, barrido: 0.00 / -2.20 / 0.00, $T=10^\circ C$ bajo atmosfera inerte antes (—) y después (.....) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.85 V, 1 F, utilizando ftalonitrilo como mediador, $T=10^\circ C$ bajo atmosfera inerte. Las curvas (- · -) y (- - -) corresponden a 4MsOBN 9.8 mM y ftalonitrilo 8.3 mM, respectivamente, en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$, $T=10^\circ C$ bajo atmosfera inerte (B).

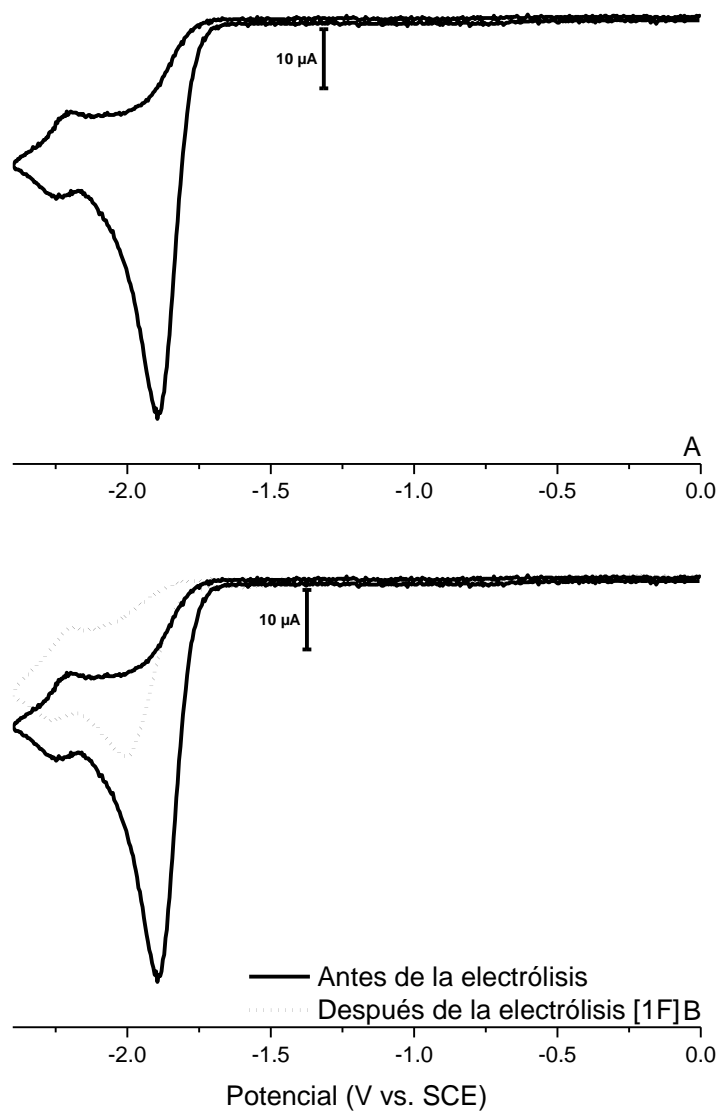


Figura 4.2.7: Voltametría cíclica de 4MsOBN 10.4 mM en ACN/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T = 10^\circ C$ bajo atmosfera inerte. velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$, barrido: 0.00 / -2.40 / 0.00 V (A). Velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$ antes (—) y después (····) de la electrólisis, barrido: 0.00 / -2.40 / 0.00 V, electrólisis realizada a un potencial controlado de -2.15 V, 1 F, $T=10^\circ C$ bajo atmosfera inerte (B).

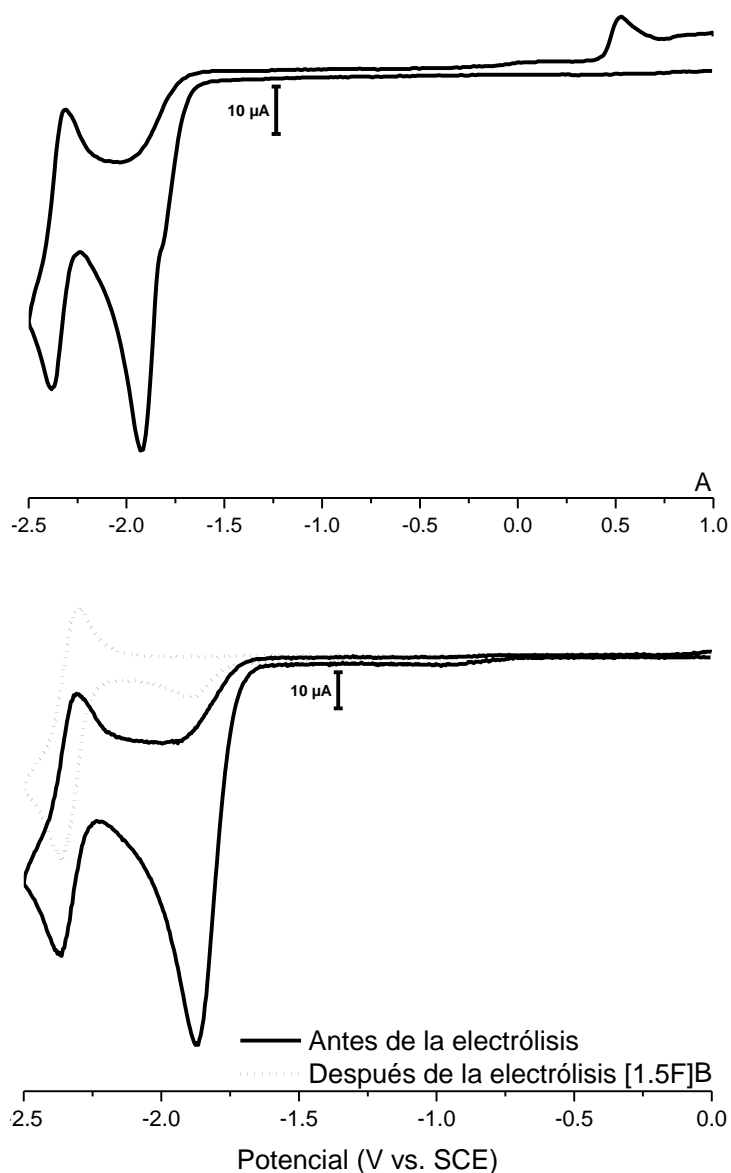


Figura 4.2.8: Voltametría cíclica de 4TfOBN 11.0 mM en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 1.00 / -2.50 / 1.00 V, $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (A). Voltametría cíclica de una electrólisis de 4TfOBN 14.6 mM en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V, $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.95 V, 1.5 F, $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (B).

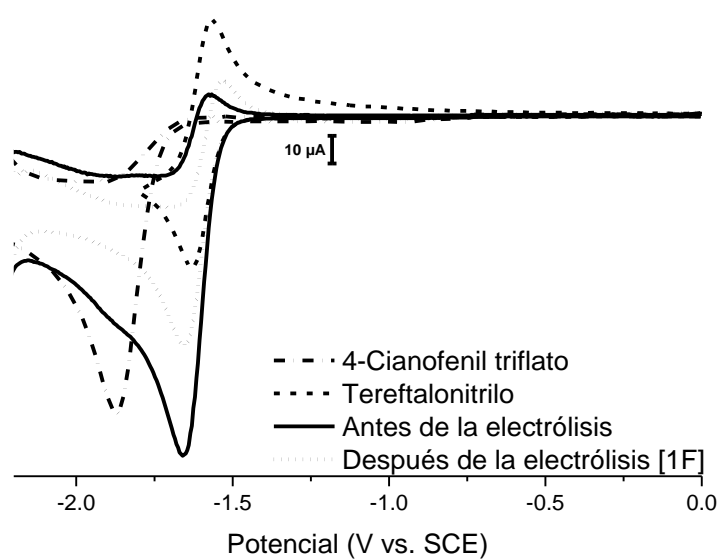


Figura 4.2.9: Voltametría cíclica de una electrólisis de 4TfOBN 11.4 mM en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , barrido: 0.00 / -2.20 / 0.00 V, $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte antes (—) y después (····) de la electrólisis. Electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.70 V, 1 F, utilizando tereftalonitrilo como mediador, bajo atmosfera inerte y a temperatura ambiente. Las curvas (- · -) y (- - -) corresponden a 4TfOBN 11.4 mM y tereftatonitrilo 9.0 mM, respectivamente, en ACN+0.1 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), velocidad de barrido de 0.5 V s^{-1} , $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmosfera inerte (B).

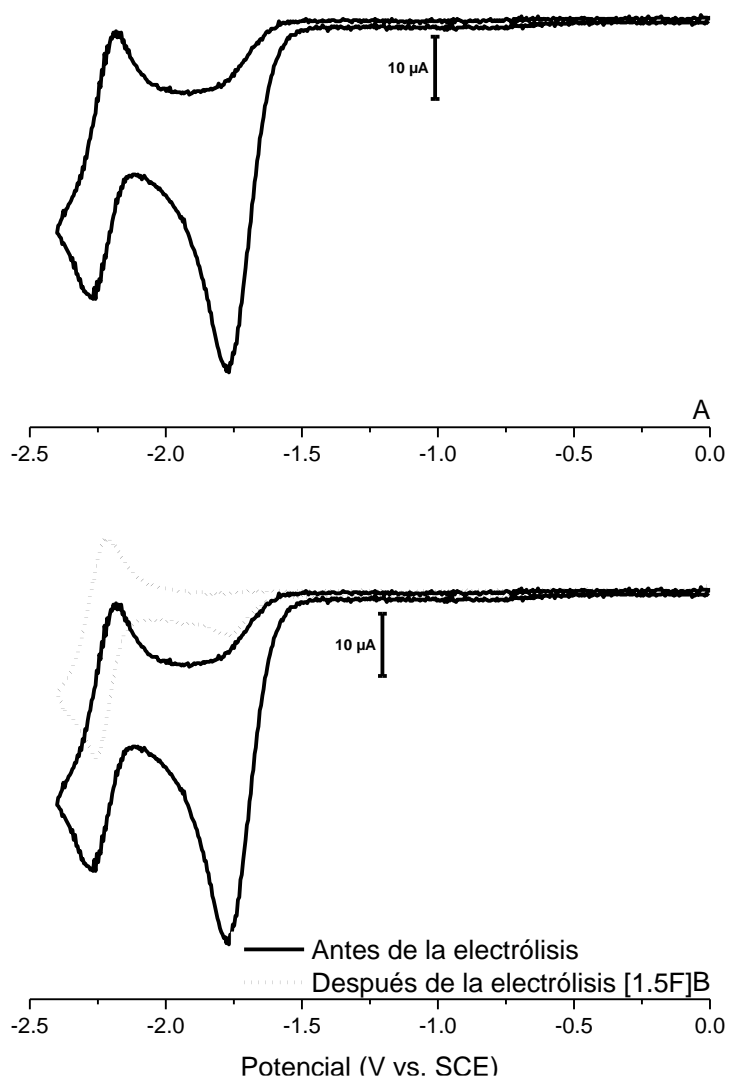


Figura 4.2.10: Voltametría cíclica de 4TfOBN 11.8 mM en ACN/benceno (20/80)+0.6 M Bu_4NBF_4 en electrodo de carbono vítreo (Φ ca. 1 mm), $T = 10^\circ C$ bajo atmosfera inerte. Velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$, barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V (A). Velocidad de barrido de $0.5 V s^{-1}$ antes (—) y después (····) de la electrólisis, barrido: 0.00 / -2.50 / 0.00 V, electrólisis realizada a un potencial controlado de -1.95 V, 1.5 F, $T=10^\circ C$ bajo atmosfera inerte (B).

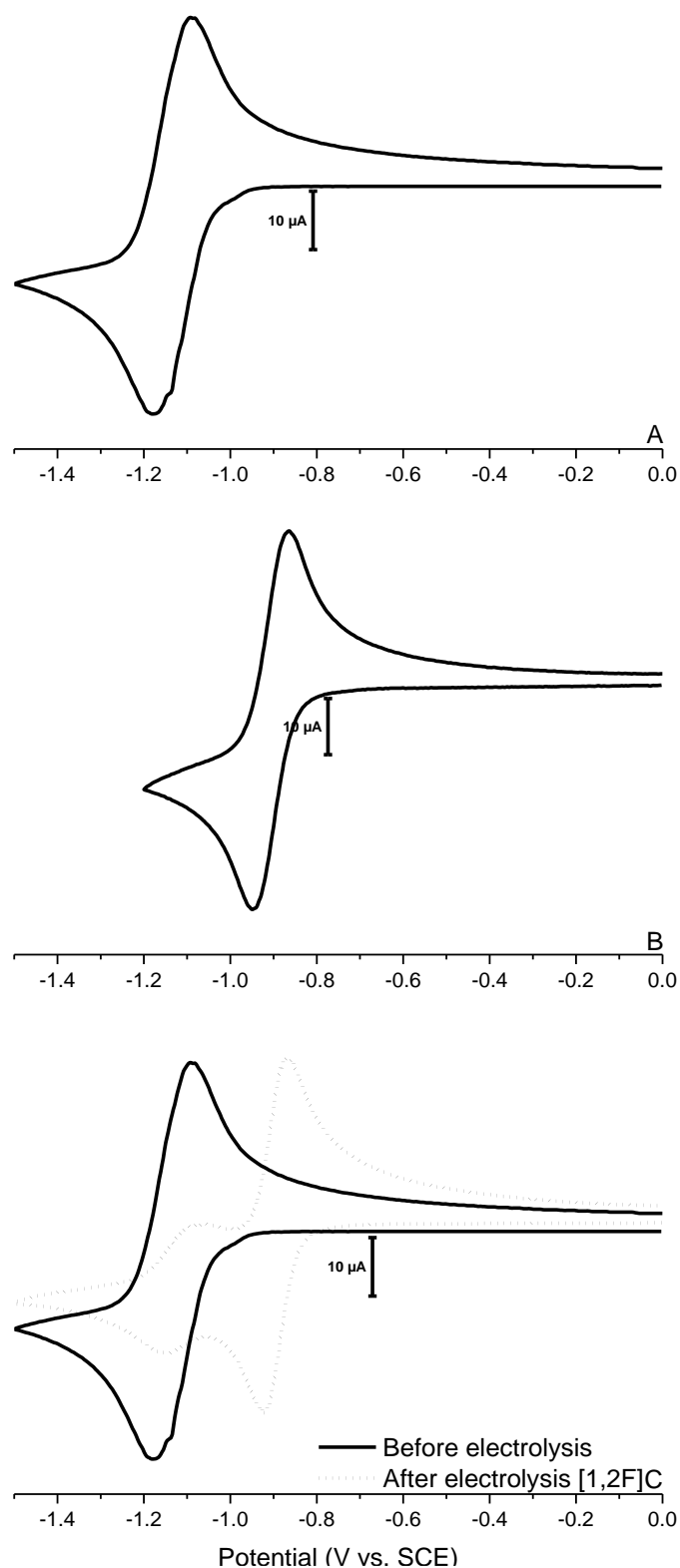


Figure 5.2.1: Cyclic voltammetry in DM+0.1 M Bu_4NBF_4 at glassy carbon electrode (Φ ca. 1 mm), scan rate 0.50 V s^{-1} , under inert atmosphere and at room temperature. DNB 10 mM, scan: 0.00 / -1.50 / 0.00 V (A). tDNS 10 mM, scan: 0.00 / -1.20 / 0.00 V (B). DNB 10 mM, scan: 0.00 / -1.50 / 0.00 V, under inert atmosphere and at room temperature before (—) and after (····) electrolysis. Electrolysis at controlled potential of -1.30 V, 1.2F under inert atmosphere and at room temperature (C).

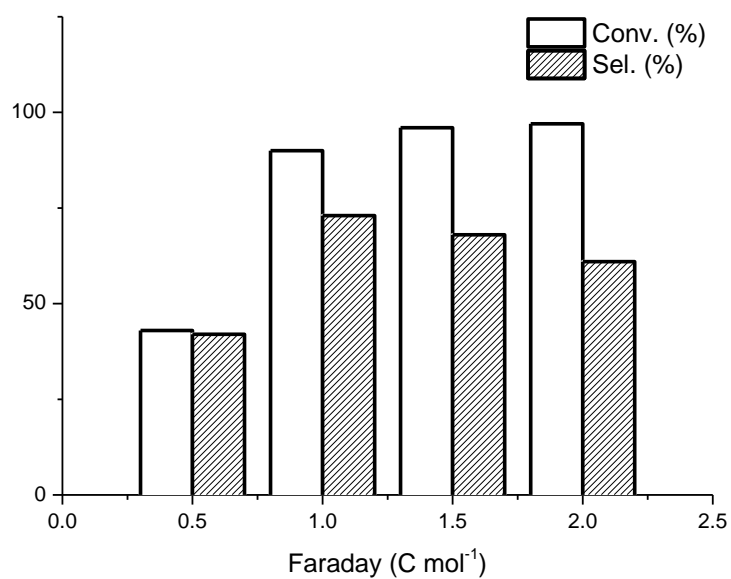


Figure 5.2.2: Conversion and selectivity of the divided batch electroreduction of DNB 10 mM in DMF+0.1 M Bu₄NBF₄ at a controlled potential of -1.30 V, 0 - 2 F, under inert atmosphere at room temperature.

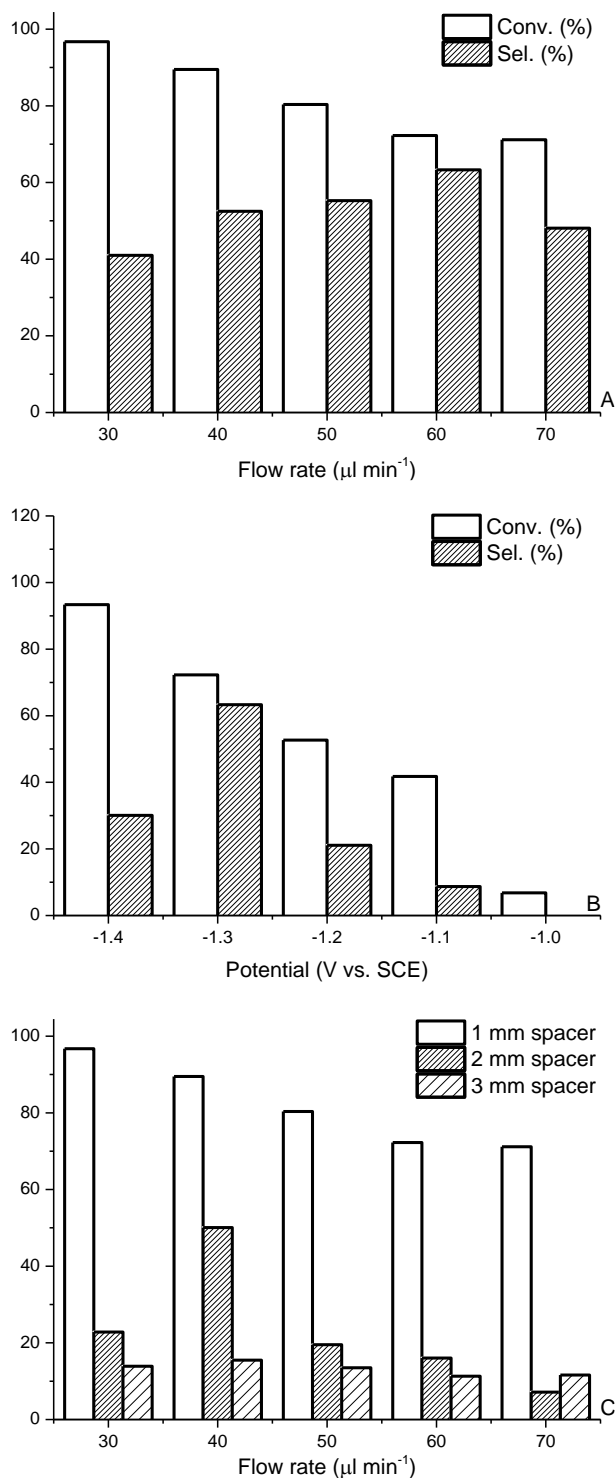


Figure 5.3.1: Conversion and selectivity of flow cell electroreduction of DNB 10 mM in DMF+0.1 M Bu_4NBF_4 at room temperature. Controlled potential of -1.30 V and flow rate: 30 – 70 $\mu\text{l min}^{-1}$ (A). Controlled potential between -1.00 and -1.40 V and flow rate: 60 $\mu\text{l min}^{-1}$ (B). Conversion of electrolysis at controlled potential of -1.30 V and flow rate: 30 – 70 $\mu\text{l min}^{-1}$ using different spacer thickness (C).

PUBLICACIONES

10. PUBLICACIONES

A continuación, se presenta la publicación derivada del trabajo realizado durante la presente tesis doctoral titulada **Electrochemically promoted arylation of iodoaromatics**.

Por otra parte, se espera la publicación de otros dos artículos durante los próximos meses. Uno trata el comportamiento electroquímico de diferentes dinitrobencenos y el otro la síntesis electroquímica en continuo del *trans*-4,4'-dinitroestilbeno, cubriendo la estancia en el grupo de investigación 'Advanced Reactor Technology' en la University of Antwerp.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jelechem

Electrochemically promoted arylation of iodoaromatics



Illuminada Gallardo*, Sergio Soler

Laboratori d'Electroquímica Molecular, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra, Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Cross-coupling reaction
Electrochemistry
Iodoarenes
Benzene

ABSTRACT

The electrochemical reduction of iodobenzene, 4-iodobenzonitrile and 4-iodonitrobenzene in DMF:benzene (2:8), in one-pot reaction and at room temperature, leads to cross-coupling products, biphenyl, 4-phenylbenzonitrile and 4-phenylnitrobenzene in low to moderate yields. The proposed mechanism involves the formation of the aryl anion that is consistent with the number electrons transferred. The aryl anion reacts with benzene to form a σ^H -complex that is oxidized to the cross-coupling product in the reaction conditions. In identical conditions, 4-iodotoluene and 4-iodoanisole forms toluene and anisole, showing that electron donating groups in the iodoarene disfavour cross-coupling reaction.

1. Introduction

The synthesis of biaryls by homo- or cross-coupling reactions has been known for a long time [1–3]. Currently, the most efficient and best established approach for this reaction is the coupling of an aryl halide with an organometallic reagent promoted by transition metal catalysts [4,5], although high temperature homocoupling can be also achieved from an aryl halide and the use of a stoichiometric amount of a metal (*i.e.* copper), this acting as a reducing agent, Scheme 1 [6]. However, both strategies show a poor atom economy, with the amount of salts produced as side products, as well as the price of the reagents, being a limitation for the scale-up of the reaction, except for the synthesis of very high added value products.

An attractive alternative to overcome the drawbacks of the reactions above described is to consider the aryl C–H bond as a functional group, playing the role of the carbon-metal bond, Scheme 2 [7,8].

Along this line, a recent report showed that *t*-BuOK promotes the biaryl coupling of electron-deficient nitrogen heterocycles and haloarenes, under microwave radiation, at moderated temperatures, without the addition of any exogenous transition metal species [9]. Furthermore, another recent report describes that *N,N*-dimethylethylenediamine plus *t*-BuOK catalyses the arylation of benzene with iodoarenes at moderate temperatures [10]. In a related reaction, the room temperature photo-induced coupling of iodoarenes and benzene, also in the presence of *t*-BuOK, was also reported [11]. In both reactions the authors propose aryl radical anion and aryl radical as intermediates. If this proposal is true, electrochemistry could be a useful tool to promote this reaction. It should be mentioned, that the electrochemical homocoupling of haloarenes is a well-established process [12]. Moreover,

examples of haloaryl heterocoupling reactions, involving a transition metal catalyst, in addition to electrons have been reported [13–17]. An efficient method for C–H/C–H cross-coupling of two unactivated aromatic compounds has been developed using “radical-cation pools” accumulated by low temperature electrolysis [18]. However, to best of our knowledge, the cathodic promoted arylation of an aryl C–H bond has been never reported. For this reason, we decided to investigate the electrochemically promoted cross-coupling reaction between a series of iodoaromatics and benzene, Scheme 3.

2. Experimental part

2.1. Chemicals

N,N-dimethylformamide (DMF) and tetrahydrofuran (THF) were purchased with the highest quality available, and stored with molecular sieves, under inert atmosphere. The rest of reagents were also purchased with the highest quality available, and they were used as received.

2.2. Electrochemical cell

Voltammetry and electrolysis experiments were carried out in a jacketed five neck conical cell. Three of the necks were used for the working, counter, and reference electrodes, while the other two necks were used for the argon inlet and outlet. Voltammetry and electrolysis in mixtures of DMF and benzene as solvent were performed at 10 °C, using a HAAKE F3 circulation system in order to avoid the evaporation of benzene. The rest of electrochemical experiments were run at 20 °C.

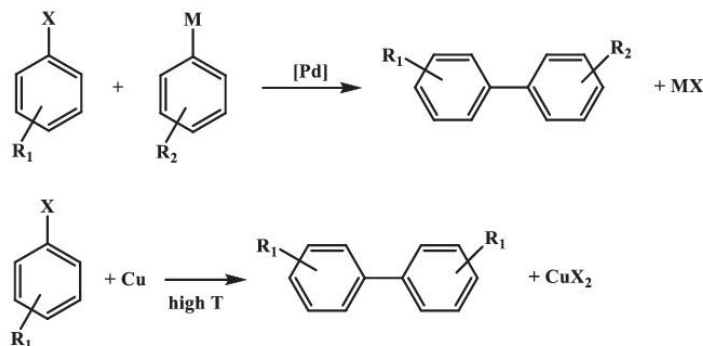
* Corresponding author.

E-mail address: iluminada.gallardo@uab.cat (I. Gallardo).<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.034>

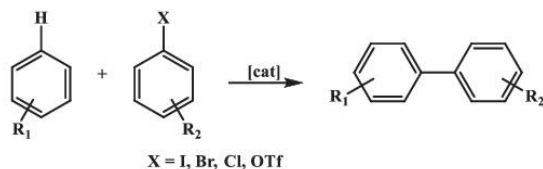
Received 24 February 2017; Received in revised form 4 May 2017; Accepted 18 May 2017

Available online 20 May 2017

1572-6657/ © 2017 Published by Elsevier B.V.



Scheme 1. Examples of homo- and cross-coupling reactions.



Scheme 2. Cross-coupling reaction of C-H Bonds.

2.3. Cyclic voltammetry experiments

For cyclic voltammetry experiments a glassy carbon disk with a 1 mm diameter was used as working electrode, with the counter electrode being a 1 mm diameter Pt disk. The reference electrode is a saturated calomel electrode (SCE), separated from the working electrode compartment by a salt bridge with a ceramic frit. Electrochemical characterisation of 9-fluorenone was used as an electrochemical standard in DMF and in DMF/benzene solvent mixtures. 9-Fluorenone shows a one-electron transfer. The current values were standardised with respect to concentration and scan rate square-root, in order to determine the number of electrons associated with an unknown electronic transfer.

2.4. Bulk electrolysis experiments

Electrolysis of iodoarenes were performed at controlled potential (ca. 100 mV more negative than peak potential) using a carbon graphite rod as a working electrode (8.0 cm² of surface), a Pt rod as a counter electrode, and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode. The counter electrode and the SCE were isolated from the working electrode compartment by a salt bridge, with a glass frit for the counter electrode, and a ceramic frit for the reference electrode. The electrolysed solution was extracted with water/toluene, and the organic phase was dried with Na₂SO₄ and carefully evaporated in vacuum, leaving a residue that was analysed using GC, GC-MS and/or NMR.

2.5. Reaction of PhLi with benzene

110 μ L of a dibutyl-ether solution of PhLi (ca. 1.9 M) were dissolved in 20 mL of a mixture of THF:benzene (2:8) under Ar atmosphere. The

mixture was stirred for 1 h at room temperature and the resulting solution was analysed using GC and, after adding 0.60 M Bu₄NBF₄, the solution was also analysed using cyclic voltammetry (CV).

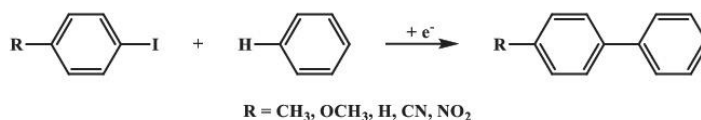
2.6. Instrumentation

Cyclic voltammetry experiments were performed using a homemade potentiostat [19], whereas controlled potential electrolysis was performed using a PAR 273A potentiostat. GC and GC/MS analyses were carried out using an Agilent Technology 6890 and a Hewlett-Packard 5973 MS apparatus, respectively.

3. Results and discussion

Iodobenzene (PhI), 4-iodotoluene (CH₃C₆H₄I), 4-iodoanisole (CH₃OC₆H₄I), 4-iodobenzonitrile (NCC₆H₄I), and 4-iodonitrobenzene (O₂NC₆H₄I) were chosen to study the cross-coupling reaction of the iodoarenes with benzene, promoted by cathodic reduction. This electrochemical study was performed in DMF:benzene (2:8 v/v) (+ 0.60 M Bu₄NBF₄). The mixture of solvents and the background electrolyte concentration was optimized for the best electrochemical response and yield of the cross-coupling products. In addition to the experiments in DMF:benzene, for comparative purposes the CV and bulk electrolysis were carried out in DMF (+ 0.10 M Bu₄NBF₄).

Cyclic voltammetry experiments were performed in the range of 0.05–10 V s⁻¹. Some I-E curves were recorded at scan rates (v) below 0.05 and above 10 V s⁻¹ to highlight the qualitative effects. In order to measure the products of the electrochemical cross-coupling, the following products were previously analysed by CV: the cross-coupling products, namely biphenyl (Ph-Ph), 4-phenyltoluene (CH₃C₆H₄Ph), 4-phenylanisole (CH₃OC₆H₄Ph), 4-phenylbenzonitrile (NCC₆H₄Ph) and 4-phenylnitrobenzene (O₂NC₆H₄Ph); the reduction products of the iodoarenes, namely benzene (PhH), toluene (PhCH₃), anisole (PhOCH₃), nitrobenzene (PhNO₂) and benzonitrile (PhCN), and the homocoupling products, namely 4,4'-dimethylbiphenyl (CH₃C₆H₄-C₆H₄CH₃), 4,4'-dimethoxybiphenyl (CH₃OC₆H₄-C₆H₄OCH₃), 4,4'-dicyanobiphenyl (NCC₆H₄-C₆H₄CN) and 4,4'-dinitrobiphenyl (O₂NC₆H₄-C₆H₄NO₂). All these products were also characterised using GC and GC-MS.



Scheme 3. Direct arylation of C-H bonds electrochemically promoted.

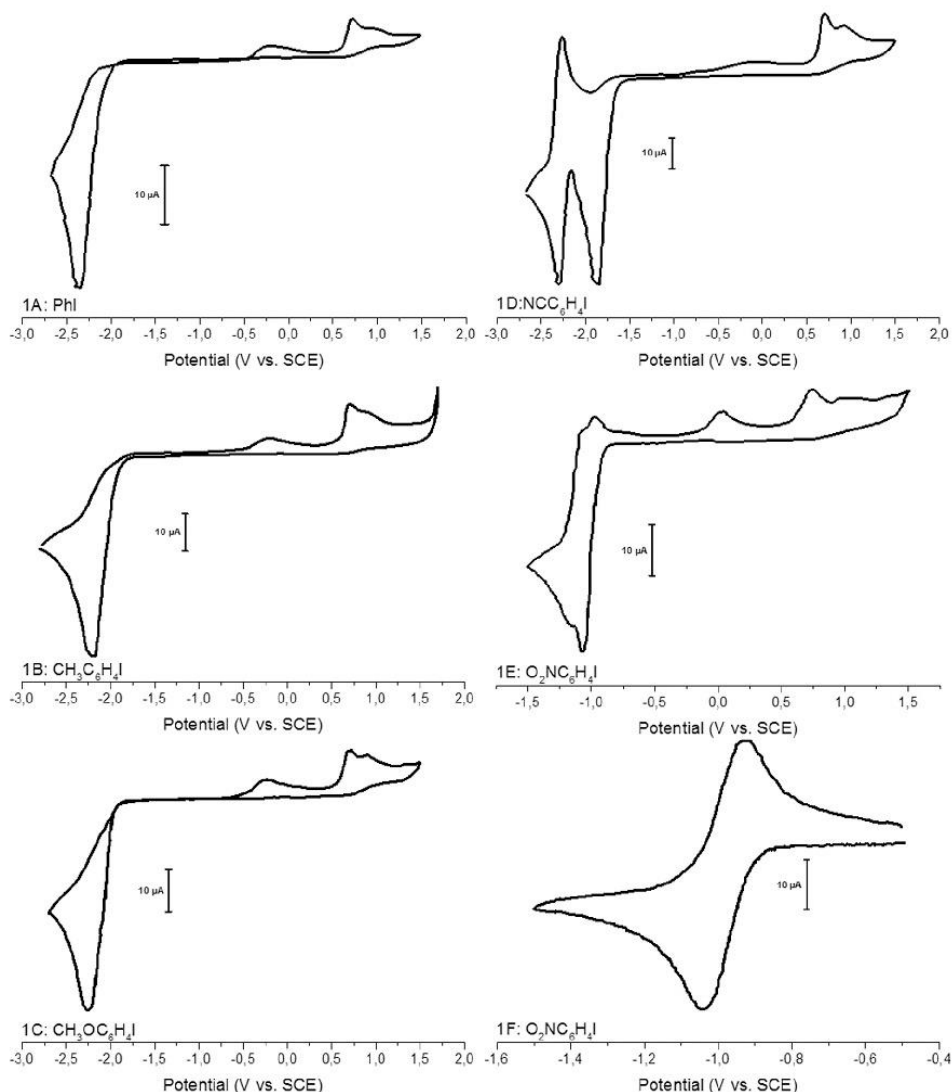


Fig. 1. CV of iodoaromatics (10 mM) in DMF + 0.10 M Bu₄NBF₄ at glassy carbon electrode. Scan rate 0.50 V s⁻¹; temperature 20 °C; Ar atmosphere. 1A: PhI, 1B: CH₃C₆H₄I, 1C: CH₃OC₆H₄I, 1D: NCC₆H₄I, 1E: O₂NC₆H₄I, and 1F: O₂NC₆H₄I (10 V s⁻¹).

Table 1

Cathodic peak potential, E_{pc}; peak widths, ΔE_{pc} = E_{pc} - E_{pc} / 2 and number of electrons, z for the first reduction peak. Standard potential, E⁰, for the second reversible cathodic peak. All compounds in DMF + 0.10 M Bu₄NBF₄ at glassy carbon working electrode at a scan rate of 0.50 V s⁻¹. Temperature 20 °C.

	E _{pc} (V) ^a	ΔE _{pc} (mV)	z	E ⁰ (V) ^d
PhI ^b	-2.37	178	1.9	-
CH ₃ C ₆ H ₄ I ^b	-2.19	178	1.9	-
CH ₃ OC ₆ H ₄ I ^b	-2.31	178	1.9	-
NCC ₆ H ₄ I ^b	-1.86	118	2	-2.31
O ₂ NC ₆ H ₄ I ^c	-1.04	59	1.1	-1.12

^a vs. SCE.

^b Remains irreversible at v = 1000 V s⁻¹.

^c Becomes reversible at v = 10 V s⁻¹.

3.1. Electrochemical behaviour in DMF + 0.10 M Bu₄NBF₄

At v < 1.0 V s⁻¹, CVs of all iodoarenes show a first irreversible reduction wave corresponding to a number of electrons between 1 and 2. A second one-electron reversible wave was observed for NCC₆H₄I and O₂NCC₆H₄I. The oxidation waves at 0.70 V and 0.92 V, due to the iodide [20], appear in all CVs after the first reduction wave, and in the consecutive oxidation scan. A small anodic peak at 0.0 V, corresponding to an uncharacterised species, was also observed in the CV of all the iodoaromatics. The CVs of the products are shown in Fig. 1.

At v ≥ 10 V s⁻¹, O₂NCC₆H₄I shows a reversible wave in the first cathodic scan corresponding to the reversible formation of the anion radical. Under these conditions, no second reduction wave, neither oxidation waves were observed. For the rest of the iodoarenes

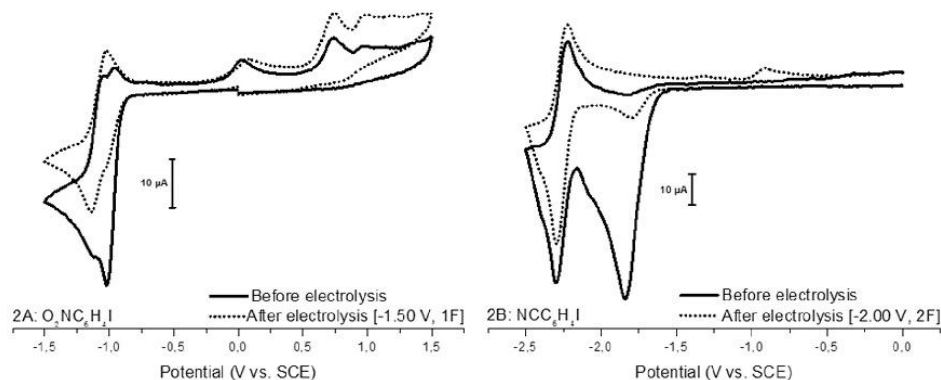
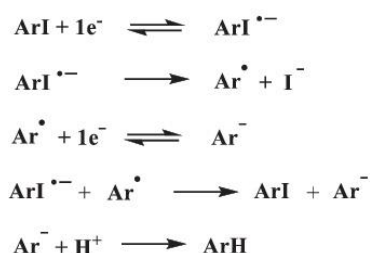
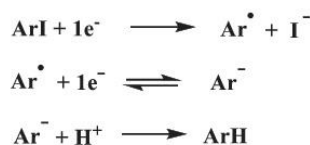


Fig. 2. CV of $O_2NC_6H_4I$ (10 mM), 2A, and NCC_6H_4I (10 mM), 2B, in DMF + 0.10 M Bu_4NBF_4 at glassy carbon electrode. Scan rate 0.50 V s^{-1} ; temperature $20\text{ }^\circ\text{C}$; Ar atmosphere. Before (—) and after (···) electrolysis.

Stepwise mechanism



Concerted mechanism



Scheme 4. Proposed mechanisms by electrochemical reduction of ArI in DMF + 0.10 Bu_4NBF_4 .

Table 2
Standard potential, E^0 , values by CV in DMF + 0.10 M Bu_4NBF_4 at glassy carbon electrode at glassy carbon electrode. Temperature $20\text{ }^\circ\text{C}$.

	E^0 (V) ^{a,b}
PhNO ₂	-1.05
PhCN	-2.26
$O_2NC_6H_4Ph$	-1.03
$NCC_6H_4Ph^c$	-1.94
Ph-Ph	-2.54
$O_2NC_6H_4-C_6H_4NO_2$	-0.94
$NCC_6H_4-C_6H_4CN^d$	-1.57

^a vs. SCE.

^b PhH, PhCH₃, PhOCH₃, CH₃C₆H₄Ph, CH₃OC₆H₄Ph, CH₂C₆H₄-C₆H₄CH₃ and CH₃OC₆H₄-C₆H₄OCH₃ are not electroactive in the range of potential, between +2.0 and -3.0 V vs. SCE.

^c Exhibits a second irreversible wave at -2.55 V vs. SCE.

^d Exhibits a second reversible wave at $E^0 = -2.02\text{ V}$ vs. SCE.

investigated, the first reduction wave was irreversible until high scan rates (1000 V s^{-1}). Table 1 summarises the cathodic peak potentials, E_{pc} , peak widths, ΔE_{pc} , and number of electrons, z , for first irreversible cathodic wave, and the E^0 for the products showing a second reversible wave. As expected, PhI, CH₃C₆H₄I, and CH₃OC₆H₄I are reduced at a very negative potential. The presence of the nitro and cyano electron

withdrawing groups in $O_2NC_6H_4I$ and NCC_6H_4I shifts the peak potential to more positive values. There is a clear difference between the ΔE_{pc} and z values of these iodoarenes. $O_2NC_6H_4I$ shows the smallest ΔE_{pc} value (59 mV), and z values slightly above 1, while PhI, CH₃C₆H₄I, and CH₃OC₆H₄I show values of z close to 2, and large ΔE_{pc} values (ca.180 mV) in good agreement with an EC concerted mechanism [21–23]. Finally, NCC_6H_4I has an intermediate behaviour.

Bulk electrolysis in DMF was carried out for $O_2NC_6H_4I$ and NCC_6H_4I . Electrolysed solutions for the first at -1.50 V (1F) and analysed using CV before any treatment, and by GC-MS after the work-up described in the experimental part, showing that nitrobenzene is the only product (75% conversion, 100% selectivity). When solutions resulting from the electrolysis of NCC_6H_4I at -2.00 V (2F) were analysed, benzonitrile was the only product of the reaction (86% conversion, 100% selectivity). Fig. 2 shows the CV of the two electrolytic solutions.

Considering the data set collected, and the literature reports in the field [24–32], two mechanisms can be envisaged for the electroreduction of the iodoarenes, a stepwise one that would be followed by mechanisms by $O_2NC_6H_4I$, and a concerted mechanism followed by PhI, CH₃C₆H₄I and CH₃OC₆H₄I, Scheme 4. Finally, NCC_6H_4I would follow an intermediate mechanism between these two paths.

In the stepwise mechanism, the first step is an electron transfer reaction with formation of anion radical, $ArI^{\bullet-}$. The second step corresponds to a C–I bond break with concomitant formation of the radical aryl and iodide. The radical formed evolves to Ar^- through an

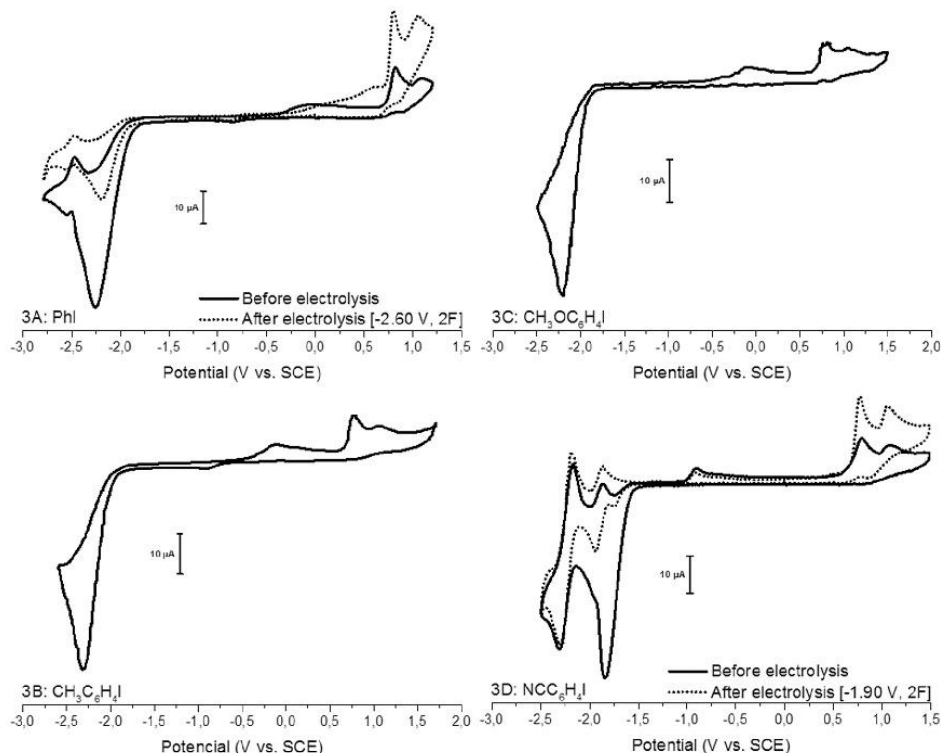


Fig. 3. CV of iodoarenes (10 mM) in DMF:benzene (2:8) + 0.60 M Bu_4NBF_4 at glassy carbon electrode. Temperature 10 °C. Ar atmosphere. Scan rate 0.50 V s^{-1} . 3A: PhI, 3B: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$, 3C: $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}$, 3D: $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{I}$. Before (—) and after (···) electrolysis.

electron transfer heterogeneous or homogeneous reaction. The anion is protonated during the work-up the electrolysis or extracts a H^+ from the Bu_4N^+ of the background electrolyte in the CV experiment. Therefore, at $v \geq 10 \text{ V s}^{-1}$ the first wave of $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{I}$ becomes reversible and iodide is not detected in the CV. Furthermore, for $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{I}$, nitrobenzene is detected in the CV before and after the electrolysis. Also, in the case of $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{I}$, in which its first wave does not show reversibility up to the highest rate essayed (1000 V s^{-1}), iodide and benzonitrile are detected in both CV experiments. No dimers derived from the homocoupling reactions were formed in the electrolysis of $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{I}$ or $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{I}$, Table 2.

In the concerted mechanism, the first electron transfer and the C–I bond breaking are simultaneous, forming the radical aryl and iodide in one step. After this point, the reaction follows the path of the previous mechanism, but in this case the electron transfer to the aryl radical can be only heterogeneous. Therefore, for the iodoarenes reduced through this mechanism, PhI, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$ and $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}$, the CV shows the iodide waves regardless of the scan rate used. However, since the corresponding arenes, benzene, toluene, and anisole are not detected because they are reduced at potentials more negative than the reduction of Bu_4NBF_4 in DMF.

3.2. Electrochemical behaviour in DMF:benzene (2:8) + 0.60 M Bu_4NBF_4

The CVs of $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$ and $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}$, run in the presence of benzene, show similar waves than those registered in pure DMF (Figs. 3, 4, and Table 3). That is to say, both iodoarenes show large irreversible bielectronic waves at -2.25 V (178 mV), corresponding to the one-step electroreductive cleavage of the C–I bond. No other

reduction waves were observed, but a small anodic wave corresponding to iodide appears in the subsequent oxidation scan. Analysis by GC–MS of the electrolysed solutions of these iodoarenes does not show the formation of the cross-coupled product, namely $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$ or $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Ph}$.

The CVs of PhI and $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{I}$, in the presence of benzene, show new waves compatible with corresponding cross-coupling products, Ph-Ph and $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{Ph}$ (Table 2). Bulk-electrolysis of both iodoarenes, carried out at -2.60 V (2F) and -1.90 V (2F), respectively, consistently show the formation of both cross-coupling products, either by the CV of the untreated solutions, as well as GC–MS analysis of the reaction mixture after their work-up. A low selectivity of Ph-Ph was achieved (13%) at 62% conversion, with benzene being the major reaction product (87%). For $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{I}$, a moderate selectivity of $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{Ph}$ was obtained (50%) at 67% conversion, with the rest of the converted product being benzonitrile.

The CV of 4-iodonitrobenzene in the presence of benzene shows a reversible one-electron wave at lower rates (0.05 V s^{-1}) than those that makes the wave reversible in pure DMF (10 V s^{-1}). Only a $v \leq 0.005 \text{ V s}^{-1}$ one irreversible wave followed by a reversible wave was observed in DMF:benzene (2:8). This implies that the bond-breaking reaction become slower ($k = 0.2 \text{ s}^{-1}$ vs. 40 s^{-1}) in the mixed solvent. The reversible wave might correspond either to nitrobenzene or 4-phenylnitrobenzene (Table 2). After bulk-electrolysis (at -1.10 V , 1F) and treatment of electrolysed solution, the analysis by GC–MS reveals a 25% selectivity of the converted material in the cross-coupled product at 80% conversion of the iodoarene, the rest being of the converted material nitrobenzene.

It should be mentioned that low to moderate selectivity of the cross-

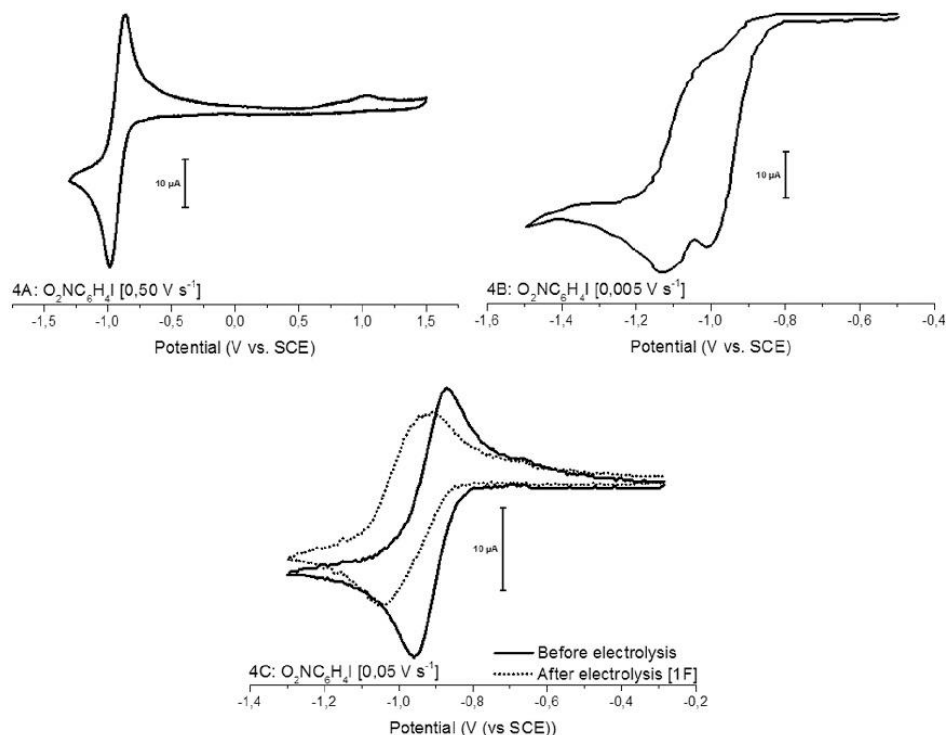


Fig. 4. CV of $O_2NC_6H_4I$ (1.0 mM) in DMF:benzene (2:8) + 0.60 M Bu_4NBF_4 at glassy carbon electrode. Temperature 10 °C; Ar atmosphere. 4A: 0.50 $V s^{-1}$, 4B: at 0.005 $V s^{-1}$ and 4C: at 0.05 $V s^{-1}$. Before (—) and after (···) electrolysis.

Table 3

Cathodic peak potential, E_{pc} ; peak widths, $\Delta E_{pc} = E_{pc} - E_{pc} / 2$ and number of electrons, z for the first peak. Standard potential, E^0 for the second reversible cathodic peak. All compounds in DMF:benzene + 0.60 M Bu_4NBF_4 at glassy carbon working electrode. Temperature 10 °C.

	E_{pc} (V)	ΔE_{pc} (mV)	z	E^0 (V) ^a
PhI	-2.31	178	1.9	—
$CH_3C_6H_4I$ ^b	-2.25	178	1.9	—
$CH_3OC_6H_4I$ ^b	-2.25	178	1.7	—
NCC_6H_4I ^b	-1.75	118	1.7	-2.21
$O_2NC_6H_4I$ ^c	-0.96	72	1.9	-1.07

^a vs. SCE.

^b Scan rate = 0.5 $V s^{-1}$.

^c Scan rate = 0.005 $V s^{-1}$.

Table 4

Optimization of the cross-coupling reaction between 4-iodobenzonitrile^a and benzene.

F (C mol ⁻¹)	-1.90 V F $NCC_6H_4I \xrightarrow[Ar\ atmosphere, 10\ ^\circ C]{DMF:benzene\ (2:8) + 0.60\ M\ Bu_4NBF_4} NCC_6H_4Ph$		
	Conversion ^b (%) NCC_6H_4I	Selectivity ^b (%) NCC_6H_4Ph	Yield ^c (%) NCC_6H_4Ph
0.5	38	5	2
1.0	54	15	7
1.5	58	35	19
2.0	67	50	34
2.5	88	8	7

^a Reaction conditions: 10 mM of NCC_6H_4I in 10 mL of DMF:benzene (2:8) + 0.60 M Bu_4NBF_4 .

^b Determined by CV and GC.

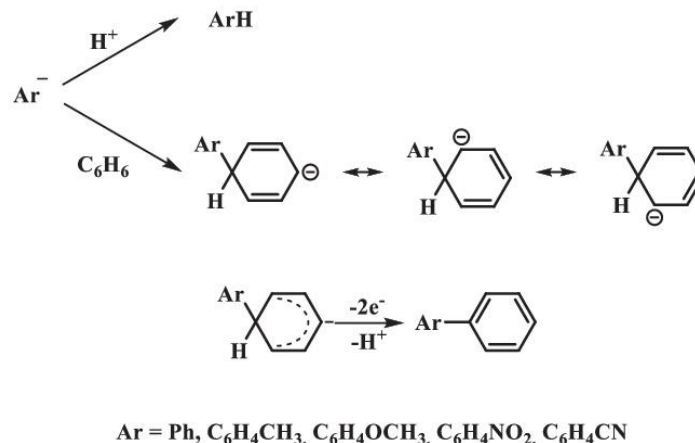
^c Corresponds to product of conversion by selectivity.

coupling products biphenyl (13%), 4-phenylnitrobenzene (25%), and 4-phenylbenzonitrile (50%) were achieved at conversions ranging from 60 to 80%. Electrolysis could not be exhaustive because the products formed are also reduced at the working potentials, diminishing the overall yield. Therefore, all electrosyntheses were optimized to obtain the highest possible yields and these are values reported. As an example, Table 4 shows the effect of the Faradays consumed on the conversion, the selectivity and yield of the cross-coupling reaction between 4-iodobenzonitrile and benzene.

The CV and electrolysis results suggest that the aryl anion, formed through the stepwise or concerted mechanism, is the key product of the reaction. This is consistent with the fact that the CV of the iodoarenes also shows a two electron transfer in this mixed media. Once formed, the aryl anion can follow two different paths (Scheme 5).

The aryl anion can be protonated during the electrolysis, with Bu_4N^+ being the source of H^+ , or during the working-up, or in a competitive reaction, Ar^- reacts with benzene forming a σ^{H1} -complex. Since the cross-coupling species are detected in the electrolysed solutions (by CV) that are carried out under Ar atmosphere, the σ^{H1} -complexes $Ar-C_6H_5^-$ must be oxidized to the cross-coupling products $Ar-C_6H_5$ plus H^+ in the electrode at the working potential used in the electrolysis [20,33,34]. Alternatively, the oxidant could be the iodoaromatic in a homogenous electron transfer process [35]. Like the cross-coupling products of $CH_3C_6H_4I$ and $CH_3OC_6H_4I$ were not observed, it can be induced that electron donating groups favour the protonation path vs. σ^{H1} -complex leading to the cross-coupling product.

In order to corroborate the nucleophilic attack of the aryl anions on the benzene molecule, the reaction of PhLi in THF:benzene (2:8) was investigated. The resulting solution was analysed using GC and CV, both showing the unequivocal presence of biphenyl.

Scheme 5. Proposed mechanism by electrochemical reduction of ArI in DMF:benzene (2:8) + 0.60 Bu₄NBF₄.

4. Conclusion

The electroreduction of iodoarenes containing electron withdrawing groups, as well as iodobenzene, evolve to an aryl anion intermediate. This then reacts with benzene forming the cross-coupling products in moderate yields in a competitive reaction with the protonation of the anion. The yield in the cross-coupling products is also limited, as these are further reduced at the potential used. When iodoarenes containing electron donating groups were assayed, only the protonated product was detected in the reaction mixture. These results pave the way to a new electrochemical approach to prepare cross-coupling products.

Acknowledgment

We gratefully acknowledge the financial support of the Ministerio de Economía y Competitividad of Spain through projects CTQ2012-30853 and CTQ2015-65439.

We gratefully acknowledge the financial support of Universitat Autònoma de Barcelona through doctoral scholarship of Sergio Soler.

We gratefully acknowledge the support during the realization and redaction of manuscript to Prof. J.C. Bayón.

References

- [1] F. Ullmann, Ueber Synthesen in der Carbazolgruppe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34 (1901) 2174–2185, <http://dx.doi.org/10.1002/cber.18980310266>.
- [2] L. Anastasia, E. Negishi, Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2002, <http://dx.doi.org/10.1002/0471212466>.
- [3] D. Alberico, M.E. Scott, M. Lautens, Aryl-aryl bond formation by transition-metal-catalyzed direct arylation, Chem. Rev. 107 (2007) 174–238, <http://dx.doi.org/10.1021/cr0509760>.
- [4] J.-P. Corbet, G. Mignani, Selected patented cross-coupling reaction technologies, Chem. Rev. 106 (2006) 2651–2710, <http://dx.doi.org/10.1021/cr0505268>.
- [5] R. Jana, T.P. Pathak, M.S. Sigman, Advances in transition metal (Pd, Ni, Fe)-catalyzed cross-coupling reactions using alkyl-organometallics as reaction partners, Chem. Rev. 111 (2011) 1417–1492, <http://dx.doi.org/10.1021/cr100327p>.
- [6] T.D. Nelson, R.D. Crouch, Cu, Ni, and Pd mediated homocoupling reactions in biaryl syntheses: the Ullmann reaction, Org. React. (2004) 265, <http://dx.doi.org/10.1002/0471264180.or063.03>.
- [7] M. de Armin, F. Diederich, Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions, second ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2004, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527619535>.
- [8] G. Dyker, Handbook of C-H Transformations, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2005, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527619450>.
- [9] S. Yanagisawa, K. Ueda, T. Taniguchi, K. Itami, Potassium *t*-butoxide alone can promote the biaryl coupling of electron-deficient nitrogen heterocycles and haloarenes, Org. Lett. 10 (2008) 4673–4676, <http://dx.doi.org/10.1021/ol8019764>.
- [10] W. Liu, H. Cao, H. Zhang, H. Zhang, K.H. Chung, C. He, H. Wang, F.Y. Kwong, A. Lei, Organocatalysis in cross-coupling: DMEDA-catalyzed direct C-H arylation of unactivated benzene, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 16737–16740, <http://dx.doi.org/10.1021/ja103050x>.
- [11] M.E. Budén, J.F. Guastavino, R.A. Rossi, Room-temperature photoinduced direct C-H arylation via base-promoted homolytic aromatic substitution, Org. Lett. 15 (2013) 1174–1177, <http://dx.doi.org/10.1021/ol3034687>.
- [12] I. Gallardo, G. Guirado, J. Marquet, Mechanistic studies on the reactivity of halodinitrobenzene radical-anion, J. Electroanal. Chem. 488 (2000) 64–72, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00189-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00189-3).
- [13] N. Alam, C. Amatore, C. Combellas, A. Thiébaud, J.N. Verpeaux, Electrochemical synthesis of unsymmetrical biaryls using a SRN1 type reaction, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 6171–6174, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)61838-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(00)61838-5).
- [14] C. Combellas, H. Gautier, J. Simon, A. Thiébaud, F. Tournilhac, M. Barzoukas, D. Josse, I. Ledoux, C. Amatore, J.-N. Verpeaux, Selective electrochemical and photochemical syntheses of unsymmetrical biaryls and their non-linear optical properties, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 203 (1988), <http://dx.doi.org/10.1039/c39880000203>.
- [15] P. Gomes, H. Fillon, C. Gosmini, E. Labbé, J. Périchon, Synthesis of unsymmetrical biaryls by electroreductive cobalt-catalyzed cross-coupling of aryl halides, Tetrahedron 58 (2002) 8417–8424, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)01030-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(02)01030-X).
- [16] K. Urgin, R. Barhdadi, S. Condon, E. Léonel, M. Pipelier, V. Blot, C. Thobie-Gautier, D. Dubreuil, Some mechanistic aspects of a nickel-catalyzed electrochemical cross-coupling between aryl halides and substituted chloropyridazines, Electrochim. Acta 55 (2010) 4495–4500, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.092>.
- [17] A. Jutand, Contribution of electrochemistry to organometallic catalysis, Chem. Rev. 108 (2008) 2300–2347, <http://dx.doi.org/10.1021/cr068072h>.
- [18] T. Morofuji, A. Shimizu, J.I. Yoshida, Metal- and chemical-oxidant-free C-H/C-H cross-coupling of aromatic compounds: the use of radical-cation pools, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 7259–7262, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201202788>.
- [19] D. Garreau, J.M. Savéant, Linear sweep voltammetry—compensation of cell resistance and stability, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 35 (1972) 309–331, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80317-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80317-6).
- [20] I. Gallardo, G. Guirado, J. Marquet, Nucleophilic aromatic substitution of hydrogen: a novel electrochemical approach to the cyanoation of nitroarenes, Chem. Eur. J. 7 (2001) 1759–1765, [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3765\(20010417\)7:8<1759::AID-CHEM17590>3.0.CO;2-F](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3765(20010417)7:8<1759::AID-CHEM17590>3.0.CO;2-F).
- [21] C.P. Andrieux, I. Gallardo, J.M. Savéant, Outer-sphere electron-transfer reduction of alkyl halides. A source of alkyl radicals or of carbanions? Reduction of alkyl radicals, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 1620–1626, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00187a014>.
- [22] C.P. Andrieux, A. Le Gorandé, J.M. Savéant, Electron transfer and bond breaking. Examples of passage from a sequential to a concerted mechanism in the electrochemical reductive cleavage of arylmethyl halides, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 6892–6904, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00043a039>.
- [23] C.P. Andrieux, J.M. Savéant, Investigations of rates and mechanisms of reactions, in: C.F. Bernasconi (Ed.), Investig. Rates Mech. React, fourth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986, pp. 305–390.
- [24] D.E. Bartak, K.J. Houser, B.C. Rudy, M.D. Hawley, Electrochemical studies of the formation and decomposition of halogenated benzonitrile anion radicals, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 7526–7530, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00776a040>.
- [25] J.R. Cockrell, R.W. Murray, Deuterium labeling by electrochemical reactions, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 849, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2404353>.
- [26] E.L. Colichman, S.K. Liu, Effect of structure on the polarographic reduction of iodo compounds, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 913–915, <http://dx.doi.org/10.1021/ja01632a086>.
- [27] W.C. Danen, T.T. Kensler, J.G. Lawless, M.F. Marcus, M.D. Hawley, Steric effects in

- the decomposition of halogenated nitrobenzene anion radicals, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 4389–4391, <http://dx.doi.org/10.1021/j100846a069>.
- [28] J.G. Lawless, M.D. Hawley, Mechanistic studies of the decomposition of halonitrobenzene anion radicals, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 21 (1969) 365–375, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(69\)80104-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(69)80104-X).
- [29] A.R. Metcalfe, W.A. Waters, Some reactions of the nitrobenzene radical-anion and of its halogenated derivatives, *J. Chem. Soc. B* 918 (1969), <http://dx.doi.org/10.1039/j29690000918>.
- [30] M.S. Mubarak, L.L. Karras, N.S. Murcia, J.C. Bart, J.Z. Stemple, D.G. Peters, Electrochemical reduction of 4-iodo- and 4-bromoanisole at mercury and carbon cathodes in dimethylformamide, *J. Organomet. Chem.* 55 (1990) 1065–1070, <http://dx.doi.org/10.1021/jo00290a047>.
- [31] R.F. Nelson, A.K. Carpenter, E.T. Seo, Cathodic reduction pathways of haloaromatics, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 206, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2403421>.
- [32] I.M. Sosonkin, G.N. Strogov, Characteristics of the decomposition of para-iodonitrobenzene anion radicals in aprotic-solvents, *Sov. Electrochem.* 20 (1984) 453–457.
- [33] E.V. Panteleeva, L.N. Shegoleva, V.P. Vysotsky, L.M. Pokrovsky, V.D. Shteingarts, Cyanophenylation of aromatic nitriles by terephthalonitrile dianion: is the charge-transfer complex a key intermediate? *Eur. J. Org. Chem.* (2005) 2558–2565, <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.200400851>.
- [34] As a model reaction and to support this hypothesis, it should be observed that the σ^H -complex $[C_6H_5-C_6H_6]^-$ is $13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than the biphenyl plus a hydride anion, while the radical anion $[C_6H_5-C_6H_6]^{-\cdot}$ is $38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than the biphenyl plus one electron. Therefore, since it is known that $E^0(C_6H_5-C_6H_5/C_6H_5-C_6H_5^{\cdot-}) = -2.54 \text{ V vs. SCE}$ (Table 2), then $E^0(Ar-C_6H_5^-/Ar-C_6H_5^{\cdot-})$ must be more negative than -2.54 V .
- [35] J. Grimshaw, Chapter 4 - Reductive Bond Cleavage Processes - I Bt - Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000, pp. 89–157, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-044472007-8/50004-5>.

CURRICULUM VITAE

11. CURRICULUM VITAE

Formación académica

Licenciatura en Química – Universitat Autònoma de Barcelona (Barcelona): septiembre de 2007 - febrero de 2012.

Máster Interuniversitario en Electroquímica. Ciencia y Tecnología – Universidad de Alicante (Alicante): setiembre de 2012 – julio de 2013.

Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología – Universitat Autònoma de Barcelona (Barcelona): octubre de 2013 – cursando.

Cursos:

Inglés para Químicos – Universitat Autònoma de Barcelona (Barcelona): del 17 de febrero al 5 de mayo de 2014.

Microscopía electrónica de transmisión y rastreo – Universitat Autònoma de Barcelona (Barcelona): 4 de marzo de 2014.

Espectroscopia de masas – Universitat Autònoma de Barcelona (Barcelona): 6 de marzo de 2014.

Cristalografía y difracción de rayos X – Universitat Autònoma de Barcelona (Barcelona): 19 de marzo de 2014.

Congresos

XXXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química y XV Encontro Ibérico de Electroquímica – Valencia: 15 al 17 de julio de 2013.

- Póster: Reactividad Electrquímica de Compuestos Cianoaromáticos.

XXXV MEETING OF ELECTROCHEMISTRY OF SPANISH ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY AND 1ST E3 MEDITERRANEAN SYMPSIUM: ELECTROCHEMISTRY FOR ENVIRONMENT AND ENERGY – Burgos: 14 al 16 de julio de 2014.

- Presentación oral: Electrochemically Promoted Arylation Reactions.
- Póster: C-C Bond Formation: Homocoupling vs. Cross-Coupling.

XXXVI Reunión del GE-RSEQ / XVII ENCONTRO IBÉRICO DE ELECTROQUÍMICA – Vigo: 13 al 15 de julio de 2015.

- Póster: Rotura de Enlace vs. Dimerización: 4-Cianofenil Mesilato, 4-Cianofenil Tosilato y 4-Cianofenil Triflato en Reacciones Iniciadas por Transferencia Electrónica.

E3 2016 – II MEDITERRANEAN SYMPOSIUM: ELECTROCHEMISTRY FOR ENVIRONMENT AND ENERGY – Gargnano (Italia): 14 al 16 de setiembre de 2016.

- Presentación oral: Room-Temperature Electrochemical Induced Direct C-H Arylation

10th World Congress of Engineering Chemistry – Barcelona: 1 al 5 de octubre de 2017.

- Póster: Electrosynthesis of *trans*-4,4'-dinitrostilbene by continuous flow technology

Estancia en Grupos de Investigación:

Estancia de investigación en el grupo de 'Advanced Reactor Technology' – Univesiteit Antwerpen (Amberes, Bélgica): 28 de agosto al 30 de noviembre de 2016.

Publicaciones

Electrochemically promoted arylation of iodoaromatics – I. Gallardo, S. Soler, *J. Electroanal. Chem.* **2017**.