

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

FACULTAD DE CIENCIAS

19124867

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

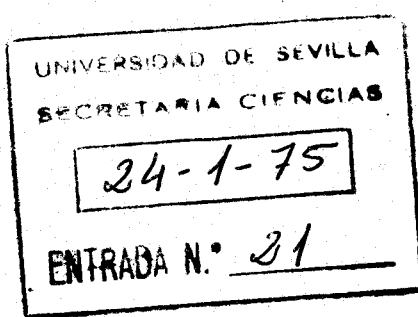
1/857

ESTUDIO DE LA OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL ACIDO D-ARABOAS-  
CORBICO SOBRE ELECTRODO DE MERCURIO

por

Manuel Domínguez Pérez

Sevilla, Septiembre 1.974



Como Padrino de esta Tesis declaro que ha sido leída y revisada por mí en Septiembre de 1.974.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'JRV', with a long horizontal stroke underneath.

Fdo. Julián Rodríguez Velasco, Catedrático Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

EL DIRECTOR DE LA TESIS

Fdo. Antonio Aldaz Riera, Profesor Agregado Numerario de Química Física.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'AAR', with a long horizontal stroke underneath.

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, sección de Química.

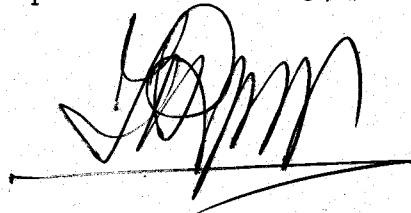
A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Dou', with a long horizontal stroke underneath.

Fdo. Manuel Domínguez Pérez

D. JULIAN RODRIGUEZ VELASCO, Catedrático-Director del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla.

CERTIFICO: Que el presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento bajo la dirección del Profesor Agregado Numerario D. Antonio Aldaz Riera y cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Sevilla, a 15 de Septiembre de 1.974

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'JRV', written over a horizontal line.

Fdo. Julian Rodríguez Velasco

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Profesor Maurice Bonnemay, director del Laboratorio de Electrolisis del C,N,R.S., por su inestimable ayuda en la realización de esta memoria.

Al Profesor Dr. D. Julian Rodriguez Velasco, por su gentileza en apadrinar esta tesis y por las facilidades encontradas en su Departamento para la realización de la misma.

Al Profesor Dr. D. Antonio Aldaz Riera, por su dirección y constante ayuda.

A los demás miembros y compañeros del Departamento por su colaboración.

Al Fondo Nacional para el Desarrollo de la Investigación Científica por su ayuda económica en la realización de esta serie de trabajos.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca para el desarrollo del Personal Investigador que he disfrutado durante el tiempo de realización de la tesis.

INDICE

SIGNIFICADO DE LOS SIMBOLOS . . . . .	1
OBJETO. . . . .	3
INTRODUCCION. . . . .	6
PARTE EXPERIMENTAL. . . . .	.18
<u>INSTRUMENTAL</u> . . . . .	.19
<u>CONDICIONES DE TRABAJO</u> . . . . .	.26
RESULTADOS. . . . .	.30
<u>CURVAS ELECTROCAPILARES</u> . . . . .	.31
<u>ESTUDIO DE LAS CURVAS i-E EN REGIMEN</u> <u>ESTACIONARIO</u> . . . . .	.33
PRIMERA ONDA . . . . .	.34
<u>Influencia del pH.</u> . . . . .	.34
<u>Influencia de la concentración de</u> <u>ácido D-araboascórbico</u> . . . . .	.36
<u>Influencia de la temperatura</u> . . . . .	.36
<u>Influencia de las características</u> <u>capilares</u> . . . . .	.37
<u>Determinación del coeficiente de</u> <u>transferencia</u> . . . . .	.41
SEGUNDA ONDA . . . . .	.38
<u>Influencia del pH.</u> . . . . .	.38

<u>Influencia de la concentración de</u> <u>ácido D-araboascórbico.</u> . . . . .	39
<u>Influencia de la temperatura</u> . . . . .	40
<u>Influencia de las características</u> <u>capilares</u> . . . . .	41
<u>Determinación del coeficiente de</u> <u>transferencia</u> . . . . .	42
<u>ESTUDIO DE LAS CURVAS i-E EN REGIMEN</u> <u>DINAMICO.</u> . . . . .	43
PRIMERA ONDA. . . . .	44
SEGUNDA ONDA. . . . .	45
<u>DETERMINACION DEL NUMERO DE ELECTRONES.</u> . . . . .	46
<u>ELECTROLISIS E IDENTIFICACION DE PRODUCTOS.</u> . . . . .	48
<u>ELECTROLISIS Y ESPECTROSCOPIA DE R.S.E.</u> . . . . .	55
DISCUSION DE LOS RESULTADOS. . . . .	114
<u>PRIMERA ONDA</u> . . . . .	116
<u>SEGUNDA ONDA</u> . . . . .	120
<u>MECANISMO DE OXIDACION DEL ACIDO D-ARABOASCOR-</u> <u>BICO EN MEDIO ACIDO ( pH = 3-4 ).</u> . . . . .	123
<u>MECANISMO DE OXIDACION DEL ACIDO D-ARABOASCOR-</u> <u>BICO EN MEDIO NEUTRO ( pH = 6-7 ).</u> . . . . .	136

<u>MECANISMO DE OXIDACION DEL ACIDO D-ARABOASCOR-</u> <u>BICO EN MEDIO BASICO ( pH = 10-11 )</u> . . . . .	140
<u>Primera onda</u> . . . . .	140
<u>Segunda onda</u> . . . . .	147
CONCLUSIONES . . . . .	151
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS . . . . .	157

SIGNIFICADO DE LOS SIMBOLOS.-

$c$  = concentración molar

$cm$  = centímetro

$C_T$  = concentración total de ácido D-araboascórbico

$E$  = potencial aplicado

$E^0$  = potencial normal

$E_{\frac{1}{2}}$  = potencial de onda media

$E_p$  = potencial de pico

$edv$  = etapa determinante de la velocidad

$F$  = Faraday

$h$  = altura de la columna de mercurio

$i, i_{max}$  = intensidad máxima

$\bar{i}$  = intensidad media

$i_l$  = intensidad límite máxima

$\bar{i}_l$  = intensidad límite media

$i_d$  = intensidad de difusión máxima

$\bar{i}_d$  = intensidad de difusión media

$I_p$  = intensidad de pico

$K_i$  = constantes de equilibrio

$k_i$  = constantes de velocidad

$m$  = velocidad de flujo de mercurio en  $mgr. seg^{-1}$

$min$  = minuto

$mA$  = miliamperio



mgr = miligramo

mm = milímetro

M = molar

mV = milivoltio

n = nº de electrones

r = nº de electrones intercambiados en la etapa determinante de la velocidad

R.S.E. = resonancia de spin electrónico

seg. = segundo

T = temperatura

t = tiempo de goteo

t<sub>d</sub> = tiempo de goteo en la zona de difusión

V = voltio

v = velocidad de barrido

$\alpha_a(1)$  = coeficiente de transferencia para la primera onda

$\alpha_a(2)$  = coeficiente de transferencia para la segunda onda

$\beta$  = factor de simetría

$\vec{\gamma}$  = nº de etapas de transferencia antes de la etapa determinante de la velocidad

$\epsilon$  = coeficiente de extinción molar

$\mu A$  = microamperio

$\nu$  = nº estequiométrico o frecuencia

OBJETO

#### OBJETO.-

Está fuera de toda duda el interés que en los últimos años está tomando la aplicación de las técnicas electródicas al conocimiento y descripción de mecanismos de reacciones electroquímicas orgánicas.

El hecho de haber experimentado un gran avance el conocimiento de los sistemas orgánicos, ha originado que la primera y temprana aplicación de la electroquímica a estos sistemas, predominantemente procesos de síntesis, haya sido superada por el interés que ha suscitado dar una explicación del curso de las reacciones orgánicas en términos mecanísticos y energéticos.

La "Química electroorgánica", denominación que últimamente se aplica a esta parte de la electroquímica intenta explicar el curso de las reacciones orgánicas elec-

trólicas en términos idénticos al tratamiento sistematizado seguido para las reacciones orgánicas homogéneas o heterogéneas del tipo que podríamos llamar "clásico".

En esta línea, nuestro trabajo intenta dilucidar el mecanismo, o posibles mecanismos, de oxidación del ácido D-araboascórbico, diastereoisómero de un compuesto tan importante como la vitamina C, que ha sido y continúa siendo en la actualidad objeto de estudio en el Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

Utilizaremos para ello técnicas en regímenes estacionarios y dinámicos como métodos electroquímicos puros, que junto con las técnicas comunes de identificación de productos, espectrometría, cromatografía, etc, nos permitirán proponer un mecanismo en completo acuerdo con los resultados experimentales.

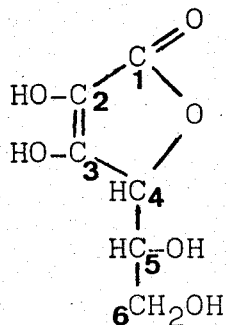
**INTRODUCCION**

=====

## INTRODUCCION.-

El ácido D-araboascórbico se presenta en forma de cristales o polvo microcristalino de color blanco muy soluble en agua. En estado seco es estable al aire, pero en disolución oxigenada se oxida, aumentando la velocidad de oxidación con el pH. Se descompone en el intervalo 189-192°C y su rotación específica es  $[\alpha]_D^{20} = -23,8^\circ$  en agua.

El ácido D-araboascórbico es la forma enólica del compuesto 3-ceto-D-gulofuranolactona, cuya estructura puede representarse por:



Su acidez se deriva del carácter enólico de los grupos hidróxilos en C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> siendo el hidroxilo en C<sub>3</sub> el más ácido. Precisamente este grupo enol en C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> es sensible a la oxidación convirtiéndose fácilmente en un grupo diceto.

En disolución alcohólica, el espectro de absorción ultravioleta del ácido D-araboascórbico muestra un máximo en 254 nm ( log  $\epsilon$  = 3,9 ).

Aunque existen numerosos trabajos que tratan sobre el mecanismo de oxidación del ácido L-ascórbico bien sea por vía electroquímica<sup>1-8</sup> o por oxidantes en fase homogénea<sup>9-12</sup>, no existe en la bibliografía ningún tratamiento sobre el mecanismo de oxidación electródico del ácido D-araboascórbico ni incluso datos sobre su comportamiento polarográfico o voltamétrico.

Así pues, nuestro trabajo en primer lugar consistirá en el estudio del comportamiento polarográfico y voltamétrico del ácido D-araboascórbico en lo que se refiere a posibles etapas de oxidación electródica consideradas en su forma global, es decir, definir las etapas que dan lugar a la aparición de ondas polarográficas o voltamétricas y estudiar la influencia de determinadas variables tales como características capilares, concentración, temperatura, pH. . .

En segundo lugar y como parte fundamental de nuestro estudio intentaremos establecer el mecanismo o posibles mecanismos de oxidación del ácido D-araboascórbico en base a las siguientes determinaciones.

### 1) Reacción global.-

En primer lugar deberemos conocer la reacción global, identificando productos, reactivos y número de electrones que se transfieren en ella.

Para ello utilizaremos métodos electroanalíticos, espectroscópicos y cromatográficos.

### 2) Productos intermedios.-

La determinación de productos intermedios es parte fundamental del desarrollo de nuestro mecanismo reaccional. En nuestro caso emplearemos la espectroscopía de resonancia de espín electrónico para la detección de posibles radicales libres, así como la electrolisis a potencial controlado, cromatografía y espectroscopía infrarroja para la determinación de diferentes especies.

### 3) Etapas o secuencias de la reacción.-

Determinar las etapas individuales consecutivas de la reacción global será el paso siguiente en la determinación del mecanismo.

Para ello propondremos varias posibles secuencias o caminos de reacción empezando por los más simples teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta este punto, es decir, propondremos mecanismos que estén de acuerdo con la información extraída de los datos polarográficos, voltamétricos, esquema global de reacción y productos intermedios.



#### 4) Cálculo de parámetros cinéticos.-

Obtendremos evidencia experimental de distintos parámetros tales como órdenes de reacción con respecto a las especies reaccionantes y al pH, coeficiente de transferencia, influencia de la temperatura, etc.

#### 5) Determinación de la etapa determinante de la velocidad.-

Una vez obtenidas todas las pruebas experimentales, efectuaremos un tratamiento teórico de los diferentes esquemas reaccionales posibles considerando sucesivamente todas las etapas como determinantes de la velocidad de reacción.

Obtendremos de esta manera una serie de ecuaciones de la forma  $i = E' ( E )$ .

#### 6) Determinación del mecanismo de oxidación.-

La aplicación de los datos experimentales obtenidos a los posibles esquemas teóricos indicará cual es el mecanismo de reacción que se adapta a nuestros datos.

En este caso propondremos nuestro mecanismo de reacción o posibles mecanismos según las condiciones de trabajo.

Puesto que la oxidación del ácido L-ascórbico, según diversos autores <sup>1-8</sup> transcurre según un mecanismo postcinético, consideramos conveniente hacer una breve

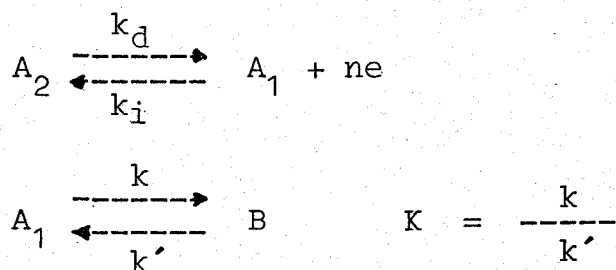
introducción teórica sobre la relación intensidad-potencial para este tipo de procesos.

Mecanismos postcinéticos.-

Las corrientes postcinéticas se originan a partir de una reacción química que inactiva el producto de la etapa de transferencia de carga. El número de corrientes postcinéticas que se encuentra descrito en la bibliografía es menor que el de las corrientes precinéticas y catalíticas.

La razón de este hecho estriba en que las reacciones químicas posteriores a la de transferencia de carga son más difíciles de detectar y su estudio es más complejo que las precinéticas o paralelas, ya que las corrientes postcinéticas bajo condiciones límites están controladas exclusivamente por la difusión del depolarizador hacia el electrodo.

El esquema para un mecanismo postcinético sería:



en donde B será la especie electroinactiva.

Como la especie  $A_2$  no interviene en ninguna reacción química, su ecuación de difusión no estará complicada por términos cinéticos. Se cumplirá:

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C_2}{\partial x}$$

donde  $C_2$  es la concentración de  $A_2$ .

Las condiciones límites serán, para  $x = 0$   $C_2 = 0$ , y las iniciales,  $\delta C_2 = C_2 \left\{ \begin{array}{l} t = 0 \\ x > 0 \end{array} \right. \delta C_2 = \text{concentración en la capa de reacción.}$

Teniendo en cuenta que:

$$\bar{i} = - n F A D_2 \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=0}$$

la solución de la ecuación de difusión da directamente la conocida ecuación de Ilkovic.

$$\bar{i} = - (12 D_2 / 7 \pi)^{1/2} n F A_0 t_d^{1/6} \delta C_2$$

Si la etapa de transferencia de carga es tan lenta que  $k_1$  puede despreciarse frente a  $k_d$ , la condición límite se transforma en:

$$D_2 \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=0} = k_d C_2$$

que como la anterior condición límite no contiene la concentración de  $A_1$ . Consecuentemente, el problema difusional se podría resolver sin tener en cuenta las ecuaciones de difusión de  $A_1$  y B que son las que contienen términos cinéticos.

En conclusión, sólo si el proceso de transferencia de carga es cuasireversible o reversible pueden detectarse reacciones subsiguientes a través de la investigación de la parte inicial de la onda polarográfica.

Para obtener el valor de la corriente polarográfica debemos tener en cuenta las siguientes consideraciones: como  $A_1$  se produce y consume en la capa de reacción, podemos admitir estado estacionario con lo que  $\partial C_1 / \partial t = 0$ .  $C_1$  = concentración de  $A_1$ . Además, como la capa de reacción es más estrecha que la de difusión podemos desprestigiar el movimiento de convección causado por el crecimiento de la gota y expresado por el término  $\frac{2x}{3t} \frac{\partial C_1}{\partial x}$ . Entonces:

$$-\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k C_1 = 0$$

$$D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = k C_1$$

en donde hemos supuesto que  $k \gg k'$ , es decir, hemos desprestigiarado la velocidad de la reacción  $B \longrightarrow A_1$ .

Integrando la expresión anterior obtenemos:

$$\left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 = \frac{k}{D_1} C_1^{\circ} C_1^{\frac{1}{2}} - r_{C_1}$$

en donde debido al carácter unidireccional de la reacción química (  $A_1 \longrightarrow B$  ),  $r_{C_1}$  es prácticamente cero, con lo que la ecuación anterior queda:

$$\left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = - \left( \frac{k}{D_1} \right)^{\frac{1}{2}} C_1^{\circ} \quad (1)$$

Si el proceso de transferencia de carga es cuasireversible, se cumplirá que:

$$- D_1 \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = k_d C_2^{\circ} - k_i C_1^{\circ} \quad (2)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (2):

$$\left( D_1 k \right)^{\frac{1}{2}} C_1^{\circ} = k_d C_2^{\circ} - k_i C_1^{\circ} \text{ y despejando } C_1^{\circ}:$$

$$C_1^{\circ} = \frac{k_d C_2^{\circ}}{k_i + \left( D_1 k \right)^{\frac{1}{2}}}$$

Es decir, se puede obtener el valor de  ${}^oC_1$  en función de  ${}^oC_2$ . Ahora bien, como a lo largo de la capa de reacción  ${}^oC_2$  no varía,  ${}^oC_2 = {}^rC_2$  y teniendo en cuenta (1):

$$\left( -\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{(k/D_1)^{\frac{1}{2}} k_d {}^oC_2}{k_i + (D_1 k)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

Admitiendo el caso de proceso de transferencia de carga completamente reversible ( $k_d$  y  $k_i \rightarrow \infty$ ) se cumplirá:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{{}^oC_1}{{}^oC_2} = \exp \left[ n F (E - E^o) / RT \right] = \theta$$

donde  $E^o$  es el potencial tipo del par redox  $A_1/A_2$ .

Teniendo en cuenta en la expresión (3) que  $k_d$  y  $k_i$  tienden a infinito y sustituyendo  $k_d/k_i$  por  $\theta$  obtenemos:

$$- D_1 \left( -\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = (D_1 k)^{\frac{1}{2}} \theta {}^rC_2 \quad (4)$$

A partir de estas expresiones se obtiene para la corriente media<sup>13</sup>:

$$\bar{i} = -\frac{3}{5} n F 0,85 m^{2/3} t^{2/3} \left( -\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} D_1$$

6

$$\bar{i} = - (12 D_2 / 7 \pi)^{\frac{1}{2}} n F 0,85 m^{2/3} t^{1/6} ({}^oC_2 - {}^rC_2) \quad (5)$$

cuyo valor máximo será cuando  $r_{C_2} \approx 0$ , es decir, la corriente límite es directamente proporcional a  $h^{\frac{1}{2}}$  y a la concentración, de la misma manera que un proceso regido por sobrevoltaje de difusión.

Despejando  $r_{C_2}$  en la ecuación (5) y sustituyéndolo en (4) se obtiene:

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = 0,81 \left( D_1 k t_d / D_2 \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} \right) \theta$$

Esta ecuación se puede escribir en forma clásica:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} - \frac{RT}{nF} \ln 0,81 \left( D_1 k t_d / D_2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

y teniendo en cuenta que cuando  $\bar{i} = \bar{i}_d/2$ ,  $E = E_{\frac{1}{2}}$  resulta:

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln 0,81 \left( D_1 k t_d / D_2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

En esta expresión se basa una de las principales características de las corrientes postcinéticas. El potencial de semionda es más negativo que el potencial reversible y esto es debido a la eliminación de la forma oxidada  $A_1$  del equilibrio de transferencia de carga como consecuencia de la formación de B.

Otro hecho importante es que  $E_{\frac{1}{2}}$  disminuye ( se hace más catódico ) al aumentar el tiempo de goteo.

De acuerdo con el procedimiento semiriguroso, es decir, sin utilizar el concepto de capa de reacción y considerando que las diferentes concentraciones para  $x=r$  son variables con el tiempo, se llega a una expresión para el potencial muy parecida a la anterior:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} - \frac{RT}{nF} \ln 0,886 (D_1 k t_d / D_2)^{\frac{1}{2}}$$

Esto conduce a un hecho muy importante en el estudio de las ondas postcinéticas. Al igual que ocurre en los procesos irreversibles en la parte baja de la curva, ( $i/i_d < 0,1$ ), la corriente instantánea es proporcional al producto  $m^{2/3} t^{2/3}$  y no al  $m^{2/3} t^{1/6}$  como podría pensarse de su carácter reversible. Ello nos indica que la intensidad en las partes nacientes de las curvas es independiente de la altura de la columna de mercurio ( $m \propto h$ ,  $t \propto 1/h$ ), mientras que en su salida sigue las leyes de difusión en forma idéntica a la de un proceso controlado por el sobre voltaje de difusión.



PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL.-

INSTRUMENTAL.-

Proceso en estado estacionario.-

Para el registro de las curvas  $i - E$  se ha utilizado un polarógrafo P04 de Radiometer cuyo circuito Damping fué eliminado con objeto de trabajar sin amortiguación para las medidas de corriente máximas.

El electrodo de trabajo fué un capilar B400 de Radiometer cuyas características eran:  $m = 2,194$  mgrs/seg y  $t = 4,28$  seg en disolución tampón Britton-Robinson a  $pH = 3,00$  y circuito abierto,  $h = 40$  cm.

El electrodo de referencia fué de calomelanos saturado de aproximadamente 400 óhmios de resistencia que se introducía en la célula en el momento de la medida.

La célula fué Radiometer V519 de doble pared termostatzada por un ultratermostato de circulación Vep Prufgerate-Werk Nbe (  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  en célula ).

Las medidas de pH se realizaron con un pHmetro Beckman Research previamente calibrado con disolución patrón de pH próximo al de la medida.

Este aparato también fué utilizado como potenciómetro para las medidas de los potenciales iniciales en las ondas polarográficas así como para las medidas de los potenciales cuando se medían punto a punto corrientes máximas.

#### Proceso en régimen dinámico.-

Para el registro de los voltagramas se ha utilizado un sistema Amel modelo 448, que consta de dos circuitos modulares modelos 448 XA y 448 YA.

El módulo 448 XA es un generador de funciones diente de sierra y triángulo simétrico variables a voluntad en amplitud y frecuencia con un dispositivo para retardar la aplicación de barridos. Su frecuencia varía entre 0,01 V/min a 40 V/seg.

El módulo 448 YA está compuesto por un potenciostato de respuesta rápida que suministra una corriente

máxima de 20 mA ( el sistema es solo utilizable con microelectrodos ) y dotado de corrección de caída óhmica.

El sistema de registro de las curvas  $i-E$  de este conjunto está formado por un osciloscopio de alta persistencia con los mandos normales de enfoque, brillo, astigmatismo, etc.

Para velocidades de barrido lentas ( desde 0,02 V/min a 150 mV/seg ) se utilizó un registrador XY Hewlett Packard modelo 7000 AM.

La célula utilizada ha sido la de Amel modelo 494 termostizada. Esta célula posee las entradas correspondientes para los tres electrodos, entrada y salida de nitrógeno y termómetro (fig. 1). El electrodo de trabajo ha sido un electrodo de Kémula tipo B 404 de Radiometer. La razón de haber utilizado un electrodo de gota pendiente ha sido la necesidad de poder aplicar el barrido de potencial a todas las posibles velocidades con la misma superficie de gota. El electrodo de referencia empleado fué de calomelanos saturado modelo Ingold 303/NS y el electrodo auxiliar el de platino modelo Ingold 805/NS.

#### Espectroscopía de resonancia de spin electrónico.-

La electrolisis para la obtención del radical del ácido D-araboascórbico fué llevada a cabo con un potenciostato Fabelle que incluía compensación de caída óhmica <sup>14</sup> para reducir la resistencia del electrolito. La célula utilizada que fué puesta en la cavidad resonante de un espectrómetro Varian E3 ha sido diseñada por Bonnemay y Lamy <sup>15</sup>

( fig. 2 ). La electrolisis podía ser llevada a cabo dentro o fuera de la cavidad resonante; en este último caso los productos de reacción se llevaban a la cavidad por medio del movimiento del electrolito originado por burbujeo del gas inerte utilizado para eliminar el oxígeno.

Para la electrolisis, el electrodo auxiliar fué una espiral de platino platinado y el electrodo de trabajo una rejilla de oro amalgamado con mercurio de dimensiones 10 x 5 x 0,2 mm; un capilar de nylon situado cerca del electrodo de trabajo se empleó como capilar de Luggin conectado al electrodo de referencia.

#### Electrolisis.-

La electrolisis del ácido D-araboascórbico para la identificación de productos de reacción se llevó a cabo con un potenciostato Amel modelo 551 con un suministro máximo de corriente de 1 amperio.

La célula utilizada fué de tipo cilíndrico de 100 cc de capacidad y con las entradas correspondientes para los tres electrodos y entrada y salida de nitrógeno.

El electrodo de trabajo fué de pozo de mercurio y el de referencia de calomelanos saturado Ingold 303/NS. El electrodo auxiliar fué una lámina de platino de dimensiones 30 x 25 x 0,5 mm.

El potencial aplicado fué el correspondiente a la zona de difusión de la primera onda del ácido D-ara-

boascórbico a pH inicial = 4,00. El tiempo de duración de la electrolisis fué de tres días aproximadamente.

#### Espectros de absorción.-

Los espectros de infrarrojo se hicieron de las sustancias dispersas en bromuro potásico y se registraron con un espectrofotómetro Pye Unicam SP1000.

Las pastillas de 1 mm de espesor y 1 cm de diámetro, se prepararon según la técnica usual y los accesorios al efecto de Pye.

#### Cromatografía de papel.-

Para la identificación de productos en disolución hemos utilizado la técnica de Mapson y Patridge<sup>16</sup>.

El papel utilizado fué Whatman número 2, el eluyente una mezcla de butanol, ácido acético glacial, agua en las proporciones 40:10:50 en volumen. El agente revelador fué nitrato de plata amoniacal. Todos los cromatogramas se desarrollaron a temperatura ambiente.

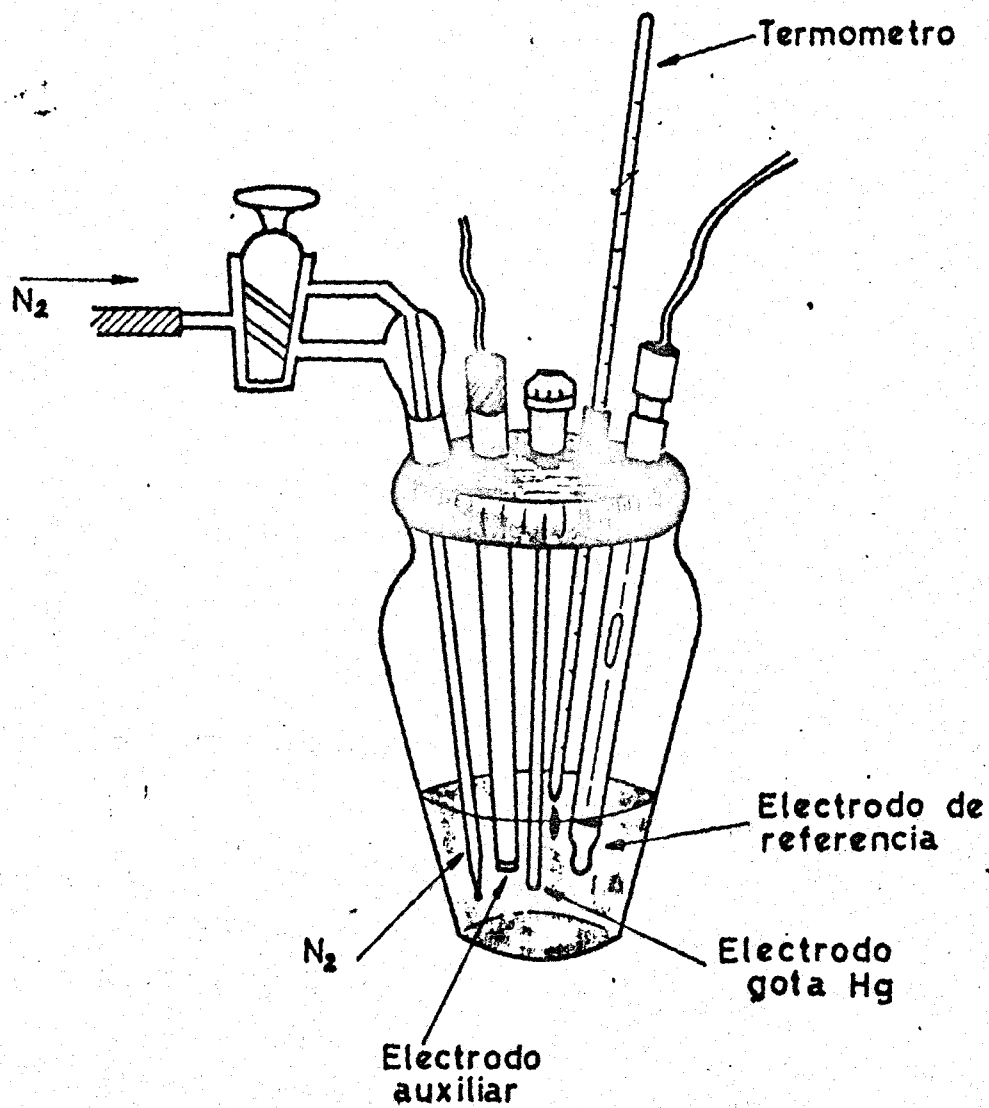


Figura 1.

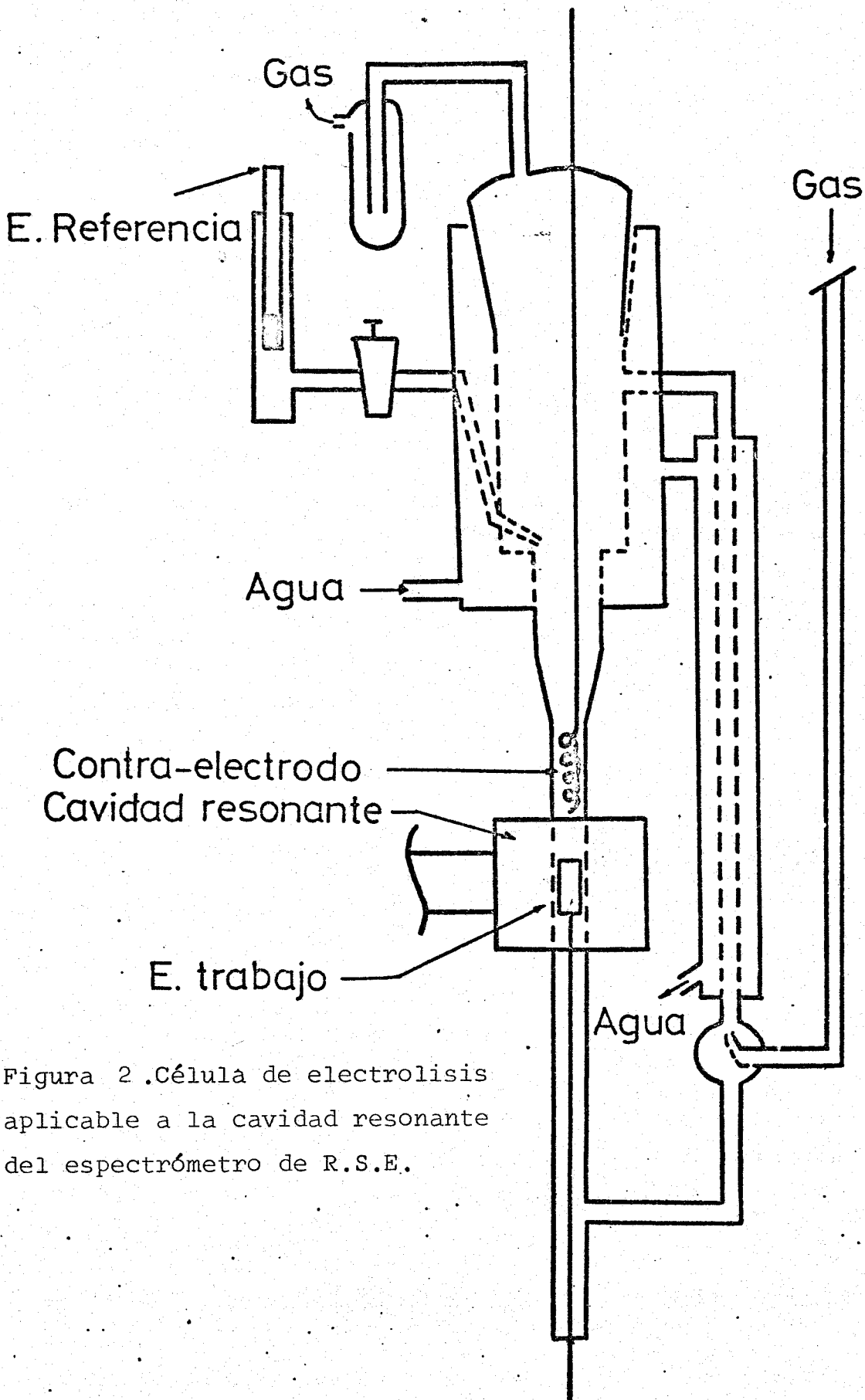


Figura 2 .Célula de electrolisis  
 aplicable a la cavidad resonante  
 del espectrómetro de R.S.E.



CONDICIONES DE TRABAJO.-

Reactivos.-

Todos los reactivos utilizados fueron Merck p.a. con excepción del ácido D-araboascórbico que fué Shuchardt p.a.

Antes de añadir el ácido D-araboascórbico a las disoluciones y para evitar la oxidación del ácido, se eliminó el oxígeno por burbujeo de nitrógeno N 28 de la S.E.O. Todas las medidas se hicieron en atmósfera de este gas.

Como disolución fondo se empleó tampón Britton-Robinson ( ácido acético, ácido fosfórico, ácido bórico y NaOH ) y la fuerza iónica de las disoluciones se ajustó a 0,12M con nitrato sódico.

El mercurio empleado en el electrodo de gotas y en el de Kémula se lavó previamente en disolución de ácido nítrico al 5% con nitrato mercurioso con paso de aire durante tres días. A continuación se lavó con agua destilada, se secó, se filtró y se destiló tres veces.

En los casos en que fué necesario, se empleó como supresor de máximos el rojo de metilo en forma de sal sódica, concentración  $2 \cdot 10^{-6} M$ .

En la electrolisis para la obtención del radical libre se utilizó como disolución fondo fosfato dipotásico; En las medidas polarográficas y voltamétricas tampón Britton-Robinson y no se utilizó tampón para la electrolisis del ácido D-araboascórbico para mayor facilidad en la identificación del producto de oxidación. En este caso se ajustó el pH de trabajo con NaOH.

#### Procedimiento.-

Debido a la inestabilidad de las disoluciones de ácido D-araboascórbico, sobre todo en medio alcalino, éstas se preparaban inmediatamente antes de cada experiencia. A continuación se desoxigenaba la disolución fondo mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos, se añadía el ácido D-araboascórbico y se mantenía corriente de nitrógeno por encima de la disolución. En estas condiciones no se detectó autooxidación del ácido en el tiempo de realización de la medida.

La temperatura fué de  $25 \pm 0,05^{\circ}C$  durante las experiencias, excepción hecha, evidentemente, de los ca-

tos en que se estudiaba la influencia de la temperatura.

Las alturas de la columna de mercurio fueron medidas con un catetómetro por lo que éstas son proporcionadas con un error inferior a  $\pm 1$  mm.

Los polarogramas han sido corregidos para la corriente residual y la caída  $iR$ .

Para la medida de corrientes máximas registrábamos en primer lugar el polarograma para fijar el intervalo de potencial de descarga del ácido D-araboascórbico en cada disolución. A continuación fijábamos un potencial con el potenciómetro del polarógrafo y lo mediamos exactamente con el potenciómetro Beckman-Research. Dejábamos caer varias gotas en circuito abierto para evitar efectos de agotamiento y en el momento que una gota determinada empezaba a crecer cerrábamos manualmente el circuito y registrábamos la intensidad de corriente de la primera gota. Se hacían varias medidas de esta forma a diferentes potenciales de descarga con intervalo de 5 mV aproximadamente. Para determinar la corriente residual se seguía el mismo procedimiento con solo disolución fondo.

El damping utilizado en todas las experiencias fué cero excepto en el registro culombimétrico que para mayor comodidad se utilizó Damping 6. La velocidad de registro de los polarogramas fué de 200 mV/min.

Para estudiar la variación de potenciales e intensidades de pico con la velocidad de barrido con el electrodo de Kémula, se utilizó un agitador magnético para restablecer las condiciones iniciales entre cada medida.

Todos los potenciales están referidos al electrodo de calomelanos saturado excepto en las medidas de microculombimetría y de electrolisis para la obtención del radical.

En microculombimetría, el electrodo de referencia fué de pozo de mercurio y en la electrolisis para la obtención del radical  $\text{Hg}_2\text{SO}_4/0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ . Todas las alturas consignadas en el trabajo están corregidas en la presión de retroceso.

Las curvas electrocapilares se obtuvieron representando el tiempo de goteo del electrodo frente al potencial aplicado. El tiempo de goteo se determinó registrando la vida de un número determinado de gotas en el registrador del polarógrafo cuya fuente de tensión aplicaba al potencial.

Midiendo el tiempo total en caer un número determinado de gotas o por la longitud del papel se obtenía fácilmente el tipo <sup>en</sup> de goteo medio.

Este sistema tenía la ventaja de poder calcular con buena aproximación el potencial del máximo electrocapilar ya que al pasar por él cambia el sentido de la corriente capacitativa de la interfase al cambiar la carga del electrodo.

RESULTADOS

RESULTADOS.-

CURVAS ELECTROCAPILARES.-

Con el fin de determinar, en primer lugar, si el proceso de oxidación del ácido D-araboascórbico transcurre en sus primeras etapas por medio de un mecanismo homogéneo o por el contrario se pueden detectar fenómenos de adsorción de este ácido sobre el electrodo, en cuyo caso el proceso seguiría un mecanismo heterogéneo, hemos realizado un estudio de adsorción basado en la construcción de curvas electrocapilares.

A este objeto hemos construido tales curvas a tres valores de pH, ácido, neutro y básico, tomando como curva patrón, es decir, característica de una especie no adsorbida(o muy débilmente adsorbida) la de  $\text{ClO}_4\text{Na}$ .

En todos los casos, la concentración de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  ha sido 0,12 M y la concentración de ácido D-araboascórbico utilizada ha sido  $10^{-2}$  M, muy superior a la que hemos utilizado en nuestro trabajo.

Los resultados se expresan en la figura, 3,4 y 5, correspondientes a los pH 2,14, 7,52 y 12,00 respectivamente. En ellas se pone de manifiesto que no existe, al menos a las concentraciones de ácido D-araboascórbico utilizadas en nuestro trabajo, apreciable adsorción de este ácido sobre el mercurio, lo que en otras palabras equivale a afirmar que el proceso de oxidación transcurre sin apreciable presencia de un proceso heterogéneo de adsorción del ácido D-araboascórbico.

## ESTUDIO DE LAS CURVAS i-E EN REGIMEN ESTACIONARIO.-

### Introducción.-

Hemos estudiado el comportamiento polarográfico del ácido D-araboascórbico en medio tampón Britton-Robinson en el intervalo de pH de 2 a 12 aproximadamente.

En todo este intervalo aparece una onda bien definida cuya intensidad límite es independiente del pH. fig. 6. Esta onda, sobre todo en medios básicos, posee un máximo que desaparece por la adición de rojo de metilo.

A partir de  $\text{pH} = 8$ , aproximadamente, aparece una segunda onda también bien definida pero que a valores de pH inferiores a  $\text{pH} = 8$  es prácticamente inobservable. La intensidad límite de esta segunda onda, en el intervalo donde se encuentra bien definida, es independiente del pH. fig. 7.



Como el ácido D-araboascórbico se oxida fácilmente por el oxígeno disuelto en el agua, sobre todo en medios básicos, las disoluciones fondo se desoxigenaron antes de añadir el ácido, manteniéndose después atmósfera inerte. En estas condiciones, la altura de las ondas se mantuvieron invariables durante aproximadamente 3 horas, tiempo suficiente para la realización de nuestras medidas.

Dado que existían dos ondas polarográficas, hicimos un estudio por separado de cada una de ellas.

PRIMERA ONDA.

#### Influencia del pH.-

En primer lugar se ha estudiado la variación en las características de la onda con el pH, encontrándose que la onda se desplaza hacia valores de potenciales más catódicos cuando aumenta el pH.

El potencial de onda media varía con el pH según la representación de la fig. 8, observándose tres tramos de pendientes - 0,059V - 0,029V y - 0,084V correspondientes a los intervalos de pH 2-5,5, 5,5-9 y 9-12 respectivamente.

En análisis logarítmico de esta primera onda (fig. 9) muestra que la representación de  $\log \bar{i}/\bar{i}_d - \bar{i}$  frente al potencial es lineal. El valor de la pendiente de E vs  $\log \bar{i}/\bar{i}_d - \bar{i}$  (indicado en las tablas con la expresión "pendiente") es de 0,030V de valor medio para prácticamen-

todas las representaciones que se han hecho en el presente trabajo. En medios básicos el valor de la pendiente es ligeramente superior. Estos valores están de acuerdo en principio, con un proceso de transferencia reversible en el que se intercambian dos electrones.

En la tabla I se expresan las variaciones de  $E_{\frac{1}{2}}$ ,  $\bar{i}_1$  y pendiente con el pH.

A continuación de este estudio sobre las características de la onda, hemos realizado un estudio de corrientes máximas a los potenciales correspondientes al pie de la onda polarográfica para comprobar el cumplimiento de la ley de Tafel y determinar los órdenes de reacción respecto al pH.

La representación de la ley de Tafel nos muestra que la pendiente  $\partial E / \partial \log i$  es prácticamente independiente del pH en los intervalos estudiados, es decir, en medios ácidos ( fig. 10), neutro (fig. 11) y básicos (fig. 12). Los órdenes de reacción electroquímicos tomados a partir de la representación de Tafel, valen: 2,0 en el intervalo ácido ( pH = 3-4 ), 1,1 en medio neutro ( pH = 6,7 ) y 2,1 en medios básicos ( pH = 10-11 ) siendo independiente del valor del potencial escogido dentro del pie de la onda polarográfica como muestran las figuras 13,14 y 15.

En la tabla II se expresa la variación de la pendiente de Tafel y órdenes de reacción electroquímicos respecto al pH.

Influencia de la concentración de ácido D-araboascórbico.-

Se ha estudiado el comportamiento de la curva i-E frente a una variación en la concentración de ácido D-araboascórbico de  $10^{-3}$  M a  $10^{-4}$  M.

El potencial de onda media es independiente de la concentración, mientras que la corriente límite aumenta linealmente con ella por lo que se puede utilizar para la determinación cuantitativa de este ácido. Como muestra la Tabla III este estudio se ha realizado en medios ácidos, neutros y básicos.

Del estudio de corrientes máximas a los potenciales correspondientes al pie de la onda polarográfica se infiere que la ley de Tafel se cumple para todas las concentraciones y pHs tal como se expresa en las figuras 16, 17 y 18. El orden de reacción electroquímico respecto a la concentración de ácido D-araboascórbico es 1 e independiente del pH tal como se deduce de las gráficas 19, 20 y 21.

Influencia de la temperatura.-

La influencia de la temperatura sobre las características de la onda se indica en la tabla V. Se observa un aumento de la corriente límite con la temperatura, siendo su coeficiente de variación de 1,1% por grado centígrado.

37

Los valores de la pendiente de las representaciones de E vs.  $\log \bar{i}/\bar{i}_d - \bar{i}$  aumentan ligeramente con la temperatura cosa previsible teóricamente.

El estudio de corrientes máximas en el pie de la onda polarográfica, nos indica un ligero aumento de la pendiente de Tafel con la temperatura según se aprecia en la figura 22, 23 y 24 y se expresa en la tabla VI.

#### Influencia de las características capilares.-

Se ha realizado un estudio de la influencia de la columna de mercurio sobre el valor de las corrientes máximas determinadas a diferentes potenciales, correspondientes a las tres zonas de la onda, pié de la onda, zona intermedia y zona de difusión.

Los potenciales de las zonas extremas, es decir, al pié de la onda y zona de difusión se han elegido siguiendo el criterio siguiente: para el pié de la onda, potenciales a los que  $i_{\max}/i_d < 0,2$  y para la salida de la onda  $i_{\max}/i_d > 0,8$  <sup>17</sup>.

Como ejemplo, en las tablas VII y VIII se expresan a pH = 3,00, las variaciones de intensidades máximas y tiempo de goteo a diferentes alturas de mercurio y a diferentes potenciales escogidos según ya hemos indicado.

En las figuras 25, 26 y 27 se observan la variación de  $i$  con  $h^{\frac{1}{2}}$  en medios ácidos, neutros y básicos

respectivamente, a diferentes potenciales correspondientes a las tres zonas de la onda. Las rectas con mayor pendiente de todas las representaciones corresponden a la variación de  $i_d$  con  $h^{\frac{1}{2}}$ .

Hemos efectuado también un estudio de la variación del potencial de onda media con el tiempo de goteo en la zona de difusión en medios ácidos, neutros y básicos. En la tabla IX se expresan estas variaciones. En la figura 28 se indica la variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  con  $\log t_d$  a pH = 3,00. Se observa que la representación es una recta de pendiente 16 mV aproximadamente.

#### SEGUNDA ONDA.-

La segunda onda, como ya hemos indicado anteriormente empieza a ser observable a partir de pH = 8. Su tamaño y forma son parecidos a los de la primera y hemos realizado también un estudio de la influencia que poseen el pH, concentración de ácido D-araboascórbico, temperatura y altura de la columna de Hg sobre las características de la onda.

#### Influencia del pH.-

Del estudio de la influencia del pH sobre las características de la onda, observamos que el potencial de onda media se desplaza a potenciales más catódicos al aumentar el pH.

El potencial de onda media varía con el pH según la representación de la figura 29, observándose una variación lineal de pendiente  $-0,106$  voltios.

El análisis logarítmico de esta onda muestra que la representación de  $\log \bar{i}/\bar{i}_d - \bar{i}$  frente al potencial es lineal y el valor de la pendiente ( tabla X ) es ligeramente superior al teórico para un proceso bieléctrico reversible, lo que nos indica un cierto grado de irreversibilidad en esta segunda transferencia.

El estudio de corrientes máximas a potenciales correspondientes al pié de la onda nos muestra el cumplimiento de la ley de Tafel, siendo la pendiente independiente del pH. (fig. 30).

El orden electroquímico determinado a partir de la representación  $\log i$  vs. pH (fig. 31) vale 2,1 y es independiente del potencial escogido en el pié de la onda.

#### Influencia de la concentración de ácido D-araboascórbico.-

Se ha realizado un estudio del comportamiento de esta segunda onda frente a una variación en la concentración de ácido D-araboascórbico desde  $10^{-3}$  M a  $10^{-4}$  M.

El potencial de onda media se desplaza hacia valores más anódicos al aumentar la concentración de ácido D-araboascórbico mientras que la corriente límite varía linealmente con la concentración. Tabla XI.

Los valores de las pendientes de las representaciones  $E$  vs.  $\log \bar{i}/\bar{i}_d - \bar{i}$  se mantienen prácticamente constantes en el intervalo de concentraciones.

La pendiente de Tafel, trazada a partir de valores de corrientes máximas en el pié de la onda, (fig. 32) se mantiene prácticamente constante e independiente de la concentración. El orden electroquímico respecto a la concentración del ácido D-araboascórbico es prácticamente 1 e independiente del potencial escogido en el pié de la onda como muestra la fig. 33.

#### Influencia de la temperatura.-

En la tabla XII se indica la influencia de la temperatura sobre las características de la onda. Se observa que hay un aumento de la corriente límite con la temperatura siendo su coeficiente de variación análogo al de la primera onda 1,2% por grado centigrado. El potencial de onda media se desplaza hacia valores catódicos al aumentar la temperatura.

Del estudio de corrientes máximas, observamos un ligero aumento de la pendiente de Tafel con la temperatura como muestra la fig. 34.

En la tabla XIII se resumen los datos de pendiente de Tafel y órdenes electroquímicos respecto al pH, concentración de ácido D-araboascórbico y temperatura.

### Influencia de las características capilares.-

En el caso de esta segunda onda no tiene sentido hacer un estudio de la influencia de la altura de mercurio sobre el valor de las corrientes máximas a diferentes potenciales, ya que el carácter irreversible de la onda nos impide averiguar la existencia de algún proceso secundario.

Lo que sí hemos podido determinar es la variación de la intensidad límite con  $h^{\frac{1}{2}}$ . El valor de la pendiente de la representación  $\log i$  frente a  $\log h$  es 0,51 (fig. 35) lo que nos indica que, a sobrevoltaje elevado, el proceso origen de la segunda onda está regido por difusión.

### Determinación de los coeficientes de transferencia.-

Los valores de la pendiente de Tafel nos permiten calcular los coeficientes de transferencia anódicos correspondientes a las dos transferencias electrónicas orígenes de la primera y segunda onda.

Para la primera onda, el valor medio de la pendiente de Tafel en medios ácidos, neutros y básicos es de 0,038 V, es decir:

$$\frac{\partial E}{\partial \log i} = \frac{2,3 RT}{\alpha_a (1) F} = 0,038 V$$

de donde  $\alpha_a (1)$  para la primera transferencia resulta ser 1,5.



Para la segunda onda, el valor medio de la pendiente de Tafel es de 0,044 V, es decir:

$$\frac{\partial E}{\partial \log i} = \frac{2,3 RT}{\alpha_a(2) F} = 0,044 \text{ V.}$$

de donde  $\alpha_a(2) = \underline{1,4}$ .

## ESTUDIO DE LAS CURVAS i-E EN REGIMEN DINAMICO.-

### Introducción.-

Como complemento de nuestro estudio polarográfico, hemos realizado un estudio voltamétrico del ácido D-araboascórbico en medio tampón Britton-Robinson.

El objeto de nuestro estudio ha sido observar la influencia que sobre los potenciales e intensidades de pico tiene la velocidad de barrido de potencial a diferentes valores de pH.

En todos los casos hemos aplicado un barrido triangular a un electrodo de mercurio de área constante, como ya hemos indicado en la parte experimental, con el fin

de poder comparar valores de intensidades de pico a diferentes velocidades de barrido.

#### PRIMERA ONDA.-

La influencia de la velocidad de barrido sobre la forma de las curvas  $i-E$  se expresa en las figuras 36, 37 y 38 a pH igual a 3,00, 7,00 y 11,00 respectivamente.

Se observa que el potencial de pico se desplaza hacia valores más anódicos al aumentar la velocidad de barrido. Por esta razón, a velocidades de barrido elevadas, la primera onda se confunde con la de disolución de mercurio dependiendo del pH. En las figuras 36, 37 y 38 solo hemos indicado las curvas  $i-E$  de velocidades de barrido accesibles con registrador XY. A velocidades de barrido superiores hemos utilizado la pantalla oscilográfica del sistema Amel.

En la fig. 39 se expresa la variación del potencial de pico con  $\log v$  a pH = 7,00. Como se observa en las tablas XIV, XV y XVI, esta variación es análoga en medios ácidos, neutros y básicos.

El proceso de oxidación, a sobrevoltajes elevados, origen de esta primera onda parece estar regido por difusión como indica la variación lineal<sup>18-24</sup> de la intensidad de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido que se expresa en la fig. 40.

SEGUNDA ONDA.-

La segunda onda que aparece en medios básicos tiene como característica principal la variación de su forma de meseta a pico al aumentar la velocidad de barrido, tal como se observa en la fig. 38. Este importante hecho, que discutiremos más adelante, hace imposible la medida de los potenciales de pico a velocidades lentas. De todas formas, el potencial de pico a velocidades accesibles se desplaza hacia valores más anódicos al aumentar la velocidad de barrido; la variación del potencial de pico frente a  $\log v$  se expresa en la fig. 41.

#### DETERMINACION DEL NUMERO DE ELECTRONES.-

La determinación del número de electrones que toman parte en la reacción global de oxidación del ácido D-araboascórbico en disoluciones ácidas, es decir, oxidación origen de la primera onda, se hizo por análisis de la disminución de la corriente límite con el tiempo.

La electrolisis fué llevada a cabo utilizando un cátodo de pozo de mercurio como electrodo de referencia y un electrodo de gota de mercurio como electrodo de trabajo. El potencial fué fijado a 0,3 voltios con la fuente de tensión del polarógrafo P04, valor correspondiente a la corriente de difusión de la primera onda. Se agitó la disolución pasando por ella nitrógeno y se siguió la disminución de la corriente límite con el tiempo. Los resultados se expresan en la tabla XVII.

El número de electrones "n" que participan en la reacción global se obtuvo de la representación semi-logarítmica, de acuerdo con la ecuación <sup>12</sup>:

$$d \log i_d / dt = i_d (t=0) / 2,3 n F V C (t=0)$$

donde V es el volumen de la disolución,  $i_d (t=0)$  y  $C (t=0)$  son la corriente de difusión y la concentración en la disolución antes de la electrolisis e  $i_d$  es el valor dependiente del tiempo de la corriente de difusión.

La media de varias experiencias dió para esta primera onda  $n = 1,9 \pm 0,1$ .

Para determinar el número de electrones que se intercambian en la segunda transferencia no nos fué posible utilizar este método microculombimétrico ya que la corriente de difusión de la segunda onda se confundía con la oxidación del mercurio. Por esta razón, y aprovechando el hecho de que dos electrones se transfieren en la primera onda, y que las corrientes de difusión de la primera y segunda ondas son prácticamente iguales y además teniendo en cuenta, como veremos más adelante, que no se detecta ruptura de cadena, podemos admitir coeficientes de difusión prácticamente iguales y por tanto, número de electrones intercambiados 2 para las dos ondas.

ELECTROLISIS E IDENTIFICACION DE PRODUCTOS.-

La bibliografía existente sobre el proceso de oxidación del ácido L-ascórbico parece dejar fuera de toda duda el hecho de que el primer producto de oxidación electroquímica sobre electrodo de mercurio de este ácido es el ácido dehidroascórbico. Sin embargo, no existe en la mencionada literatura una prueba directa de este hecho que además puede complicarse por la existencia de reacciones químicas posteriores a la etapa de transferencia.

Para establecer si el primer producto de oxidación del ácido D-araboascórbico es el dehidro-D-araboascórbico, hemos realizado una electrolisis de una disolución 0,1M de ácido D-araboascórbico a pH = 4,00 ajustado con NaOH. El hecho de haber elegido este pH de trabajo se debe a que por los datos electroquímicos obtenidos pare-

ce deducirse que el producto de oxidación del ácido D-araboascórbico experimenta en disolución una serie de reacciones químicas que son muy rápidas en medio más básicos y podríamos obtener productos distintos en el tiempo de duración de la electrolisis.

La electrolisis fué llevada a cabo en la célula y con los electrodos descritos en la parte experimental, con un agitador magnético para evitar sobrevoltajes de concentración y paso de nitrógeno por la disolución durante todo el tiempo de electrolisis. El punto final, oxidación del 90% del ácido D-araboascórbico, fué determinado por la disminución de la onda anódica de oxidación sobre electrodo de gota de mercurio del ácido D-araboascórbico.

Una vez realizada la electrolisis y debido al hecho de que el aislamiento del ácido dehidroascórbico en disoluciones acuosas conduce a formación de sirupos no facilmente tratables,<sup>26-27</sup> identificamos el producto de oxidación por medio de la técnica de Mapson y Patridge<sup>11</sup> sobre cromatografía de papel descrita en la parte experimental.

En la primera experiencia pusimos tres muestras: ácido D-araboascórbico reactivo análisis. Acido dehidroascórbico comercial y producto de electrolisis. Los  $R_f$  obtenidos fueron:

Acido D-araboascórbico  $R_f = 0,44$  color negro

Acido dehidroascórbico  $R_f = 0,49$  color marrón oscuro

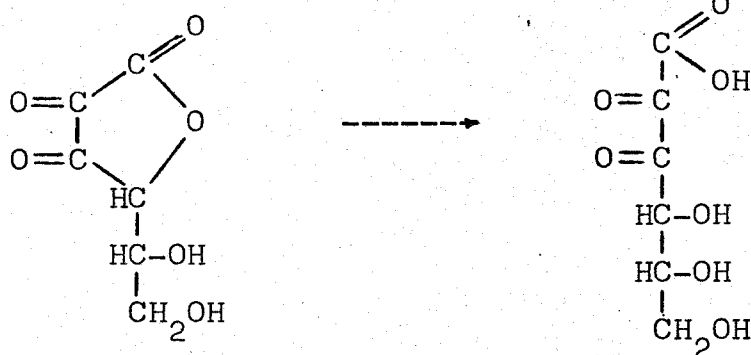
$R_f = 0,08$  color marrón oscuro  
forma elíptica y muy débil.



Producto de electrolisis  $R_f = 0,44$  color negro débil  
 $R_f = 0,08$  color marrón oscuro, elíptica.  
 $R_f = 0,49$  color marrón oscuro débil.

El hecho de obtener dos manchas para el ácido dehidroascórbico esta de acuerdo con los autores anteriormente citados<sup>11</sup> que observan que la mancha debida al ácido dehidroascórbico está frecuentemente acompañada por una segunda mancha más pequeña y débil de  $R_f$  variable ( 0,04-0,07 ).

Puesto que esta mancha secundaria coincide aproximadamente con la dada para la sal sódica del ácido 2,3 dicetogulónico, estos autores expresan que su presencia puede ser debida a abertura del anillo de lactona del ácido dehidroascórbico durante el desarrollo de la cromatografía, según el esquema;



ácido dehidroascórbico

ácido 2-3 diceto gulónico

El producto de electrolisis dió tres manchas, la de  $R_f = 0,44$  puede atribuirse al ácido D-araboascórbico sin reaccionar y las  $R_f$  0,08 y 0,49 al ácido dehidroascórbico, con la particularidad que debido al mayor

tiempo de duración de la electrolisis casi todo el ácido dehidroascórbico se encuentra en la forma de 2-3 dicetogulónico.

Para obtener más pruebas sobre este último punto, hicimos otra cromatografía con las siguientes disoluciones:

ácido dehidroascórbico llevado a pH = 10 con NaOH. Dió una mancha elíptica intensa de  $R_f$  variable ( 0,04-0,09 ).

Producto de electrolisis llevado a pH=10 con NaOH. Dió una mancha idéntica a la anterior.

Disolución a pH = 10 de la sal sódica del ácido 2-3 dicetogulónico obtenida sólida a partir de la técnica descrita por Kenyon y Munro<sup>28</sup>. Dió una mancha idéntica a la anterior.

Estas experiencias parecen no dejar lugar a duda respecto a nuestras anteriores afirmaciones.

Determinado ya que el producto de oxidación del ácido D-araboascórbico sobre electrodo de mercurio es el ácido dehidro-D-araboascórbico, es evidente que este último experimenta, sobre todo en medios básicos, una serie de reacciones químicas con abertura del anillo de lactona.

Por otra parte, según nuestros datos electroquímicos, parece deducirse que el compuesto que origina la segunda onda polarográfica proviene del producto de oxidación del ácido D-araboascórbico, es decir, del ácido dehidroascórbico. Euler y Hasselquist<sup>29</sup> por su parte encuentran que se forma algún compuesto tipo endiol en la descomposición del ácido dehidroascórbico en medio alcalino.

Con objeto de determinar si el producto de oxidación del ácido D-araboascórbico en medio básico da lugar a una forma endiol producida a partir del ácido 2-3 dicetogulónico, hemos realizado una comparación entre los espectros infrarrojos del ácido D-araboascórbico, ácido dehidroascórbico y sal disódica obtenida sólida en disolución de ácido dehidroascórbico en medio básico. Las principales bandas de absorción se expresan en las tablas siguientes

PRINCIPALES BANDAS DE ABSORCIÓN EN IR DEL ÁCIDO D-ARABOASCORBICO EN BROMURO POTASICO

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
3480	mf	$\nu$ OH
3340	mf	$\nu$ OH
3040	mf	$\nu$ CH
1765	mf	$\nu$ C=O $\gamma$ lactona $\alpha$ $\beta$ insat.
1670	f	$\nu$ C=C
1480	m	deformación C-H
1330	m	deformación O-H varias bandas
1135	m	$\nu$ C-O en lactonas
1085	m	$\nu$ C-OH
1040	m	$\nu$ C-OH

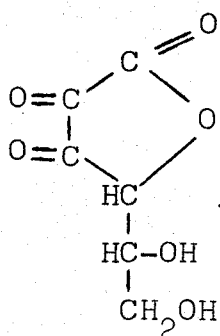
PRINCIPALES BANDAS DE ABSORCIÓN EN IR DEL ACIDO DEHIDROASCORBICO  
EN BROMURO POTASICO

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
3510	m	$\nu$ OH
3300	m	$\nu$ OH
3000	d	$\nu$ CH
1785	f	$\nu$ C=O $\gamma$ lactonas
1480	d	deformación C-H
1370	m	deformación O-H varias bandas
1160	mf	$\nu$ C-O en lactonas
1100	m	$\nu$ C-OH
1035	f	$\nu$ C-OH

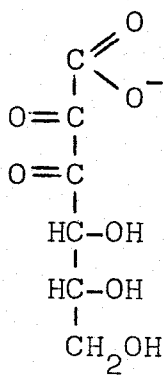
PRINCIPALES BANDAS DE ABSORCIÓN EN IR DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO  
2-3 DICETOGULONICO, FORMA ENOLICA, EN BROMURO POTASICO

(cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
3360	f	$\nu$ OH
2965	m	$\nu$ CH
1730	m	$\nu$ C=O
1640	f	$\nu$ C=C
1415	m	deformación C-H
1340	m	deformación O-H
1265	m	deformación O-H
1100	m	$\nu$ C-OH
1030	m	$\nu$ C-OH

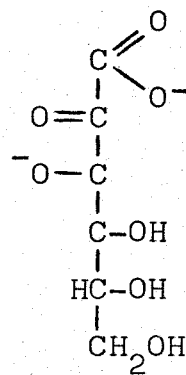
De todo lo anteriormente expuesto parece deducirse que el ácido dehidroascórbico en disolución alcalina abre su anillo de lactona y posterior enolización según la secuencia I, II, III.



I



II



III

ELECTROLISIS Y ESPECTROSCOPIA DE R.S.E.-

Ya hemos indicado anteriormente que en disoluciones ácidas y neutras, el ácido D-araboascórbico se oxida detectándose una sola onda polarográfica bien definida que corresponde a un proceso global bielectrónico.

A partir de pH = 8 aproximadamente aparece una segunda onda en la que también se transfieren dos electrones. Sin embargo, dadas las características de los compuestos que suponemos toman parte en las reacciones de transferencia y admitiendo que la probabilidad de transferencia simultánea de dos electrones es prácticamente despreciable, es lógico admitir que realmente las etapas bielectrónicas están constituidas por dos etapas monoeléctricas con formación en las primeras de ellas de un radical libre que en principio podría ser detectado por la espectroscopía de R.S.E.

Para demostrar esta hipótesis hemos efectuado una electrolisis de ácido D-araboascórbico 0,1M a pH = 6 (disolución de ácido D-araboascórbico y fosfato dipotásico) utilizando electrodo de Au amalgamado. La electrolisis se ha llevado a cabo bajo agitación y a un potencial de 200 mV frente al electrodo de referencia, con un valor de intensidad de aproximadamente 6 mA.

De esta forma hemos encontrado un radical relativamente estable en el pH estudiado, tanto si se efectúa la electrolisis dentro de la cavidad resonante como fuera de ella.

El espectro ( primera derivada ) del radical que se expresa en la figura 42, es similar al del radical del ácido L-ascórbico<sup>30-31</sup> y está formado por un doblete ( $a_{H4} = 1,84G$ ) cuyas componentes son triplete de  $a_{H6} = 0,17G$ . El valor medio de g es 2,0050.

La diferencia entre las constantes hiperfinas de  $a_{H6}$ , dadas por Laroff y colaboradores<sup>32</sup> no la pudimos obtener debido a que nuestro nivel de ruido nos obligaba a utilizar una modulación de amplitud relativamente alta (0,2G).

En cualquier caso, es evidente que la estructura del radical se puede representar en general por la fig. 43 en la cual el electrón desapareado se deslocaliza sobre el sistema conjugado.

Por todo ello, podemos establecer que la oxidación del ácido D-araboascórbico transcurre por medio de cuando menos un mecanismo homogéneo en formación de un radical relativamente estable.

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$ 

1ª onda

T = 25°C

altura = 40 cm.

rojo de metilo  $2 \cdot 10^{-6} M$ 

TABLA I

Variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  e  $i_1$  con el pH

pH	$E_{\frac{1}{2}}/V$	$i_1/\mu A$	pendiente/V
2,147	0,183	3,25	0,030
3,000	0,129	3,27	0,030
3,250	0,114	3,24	0,030
3,500	0,097	3,24	0,030
3,750	0,076	3,24	0,029
4,079	0,065	3,28	0,029
5,040	0,016	3,24	0,030
5,312	0,009	3,23	0,030
5,795	-0,014	3,24	0,029
6,000	-0,023	3,23	0,030
6,250	-0,030	3,25	0,030
6,335*	-0,035	3,24	0,030
6,500	-0,044	3,24	0,030
6,750	-0,053	3,22	0,030
7,000	-0,066	3,24	0,030
7,043	-0,067	3,23	0,030
7,149*	-0,068	3,27	0,030
8,083*	-0,094	3,27	0,029
8,845*	-0,120	3,24	0,033
8,857	-0,127	3,25	0,036
9,767*	-0,185	3,24	0,035
10,000	-0,207	3,23	0,037
10,250	-0,233	3,25	0,037
10,500	-0,248	3,24	0,037
10,632*	-0,256	3,26	0,036
10,750	-0,276	3,22	0,037
11,000	-0,291	3,25	0,037
11,421*	-0,327	3,23	0,037
11,738*	-0,355	3,24	0,036



ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

1ª onda

T = 25°C

altura = 40 cm.

TABLA II

Variación de la pendiente de Tafel y orden electroquímico con el pH

pH	$\frac{\partial E}{\partial \log i} / mV$	$(\frac{\partial \log i}{\partial pH})_{E, C_{i \neq j}}$
3,00	37	
3,25	38	
3,50	36	2,0
3,75	37	
6,00	37	
6,25	37	
6,50	37	1,1
6,75	36	
10,00	39	
10,25	38	
10,50	37	2,1
10,75	37	

T = 25°C

altura = 40 cm.

TABLA III

Variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  e  $\bar{i}_1$  con la concentración

pH	conc. Acido D-araboascórbico $\times 10^3 M$	$E_{\frac{1}{2}}/V$	$\bar{i}_1/\mu A$	pendiente/V
3,00	0,10	0,130	0,63	0,030
3,00	0,25	0,130	1,62	0,029
3,00	0,50	0,129	3,27	0,029
3,00	1,00	0,130	6,50	0,029
7,00	0,10	-0,066	0,61	0,030
7,00	0,25	-0,067	1,58	0,030
7,00	0,50	-0,066	3,24	0,029
7,00	1,00	-0,066	6,48	0,029
11,00	0,10	-0,290	0,64	0,037
11,00	0,25	-0,290	1,63	0,036
11,00	0,50	-0,291	3,25	0,037
11,00	1,00	-0,291	6,52	0,036

ACIDO D-ARABOASCORBICO

1ª onda

T = 25°C

altura = 40 cm.

TABLA IV

Variación de la pendiente de Tafel y orden electroquímico con la concentración de ácido D-Araboascórbico.

pH	conc. Acido D-araboascórbico $\times 10^3$ M	$\frac{\partial E}{\partial \log i}$ /mV	$(\frac{\partial \log i}{\partial \log c})_{E, \epsilon_i}$
3,00	0,10	37	1,0
3,00	0,25	38	
3,00	0,50	37	
3,00	1,00	36	
7,00	0,10	39	1,1
7,00	0,25	39	
7,00	0,50	38	
7,00	1,00	37	
11,00	0,10	39	1,0
11,00	0,25	38	
11,00	0,50	38	
11,00	1,00	38	

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

1ª onda

altura = 40 cm.

TABLA V

Variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  e  $\bar{i}_1$  con la temperatura

pH	Temperatura °C	$E_{\frac{1}{2}}/V$	$\bar{i}_1/\mu A$	pendiente/V
3,00	20	0,134	3,06	0,030
3,00	25	0,129	3,27	0,030
3,00	30	0,123	3,44	0,030
3,00	35	0,119	3,66	0,031
3,00	40	0,111	3,84	0,031
7,00	20	-0,061	3,04	0,029
7,00	25	-0,066	3,24	0,030
7,00	30	-0,069	3,40	0,031
7,00	35	-0,074	3,61	0,030
7,00	40	-0,081	3,86	0,031
1,00	20	-0,284	3,00	0,037
1,00	25	-0,291	3,25	0,037
1,00	30	-0,295	3,42	0,036
1,00	35	-0,300	3,64	0,038
1,00	40	-0,305	3,85	0,038

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

1ª onda

altura = 40 cm.

TABLA VI

Variación de la pendiente de Tafel con la temperatura

pH	T/°C	$\frac{\partial E}{\partial \log i}$ /mV
3,00	20	38
3,00	25	37
3,00	30	38
3,00	35	39
3,00	40	40
7,00	20	39
7,00	25	38
7,00	30	39
7,00	35	40
7,00	40	40
11,00	20	37
11,00	25	38
11,00	30	38
11,00	35	39
11,00	40	41

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

1ª onda

T = 25°C

pH = 3,00

TABLA VII

Variación de  $i_{max}$  con la altura de Hg

potencial aplicado = 0,085 V

altura/cm	t/seg	$i_{max}/\mu A$
18,74	9,150	0,32
28,72	5,838	0,32
38,73	4,288	0,33
48,74	3,407	0,34
58,71	2,756	0,34

potencial aplicado = 0,090 V

altura/cm	t/seg	$i_{max}/\mu A$
18,74	9,142	0,39
28,72	5,830	0,39
38,73	4,281	0,40
48,74	3,400	0,41
58,71	2,755	0,42

potencial aplicado = 0,095 V

altura/cm	t/seg	$i_{max}/\mu A$
18,74	9,137	0,57
28,72	5,830	0,58
38,73	4,280	0,59
48,74	3,399	0,60
58,71	2,753	0,60

potencial aplicado = 0,115 V

altura/cm	t/seg	$i_{max}/\mu A$
18,74	9,135	1,52
28,72	5,827	1,54
38,73	4,276	1,54
48,74	3,390	1,61
58,71	2,750	1,65

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

1ª onda

T = 25°C

pH = 3,00

TABLA VIII

Variación de  $i_{\max}$  con la altura de Hg

potencial aplicado = 0,145 V

---

altura/cm	t/seg	$i_{\max}/\mu A$
8,74	9,135	2,54
28,72	5,829	3,01
38,73	4,280	3,57
48,74	3,397	3,87
58,71	2,751	4,28

---

potencial aplicado = 0,150 V

---

altura/cm	t/seg	$i_{\max}/\mu A$
18,74	9,134	2,64
28,72	5,827	3,18
38,73	4,275	3,83
48,74	3,394	4,17
58,71	2,748	4,68

---

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

1ª onda

T = 25°C

TABLA IX

Variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  y  $t_d$  con la altura de Hg

pH	altura/cm	$E_{\frac{1}{2}}/V$	$t_d/seg$	pendiente/V
3,00	18,74	0,124	9,550	0,030
3,00	28,72	0,128	5,826	0,029
3,00	33,72	0,129	4,948	0,030
3,00	38,73	0,130	4,302	0,030
3,00	48,74	0,132	3,395	0,030
7,00	18,78	-0,071	9,705	0,029
7,00	28,78	-0,068	6,250	0,031
7,00	38,79	-0,066	4,584	0,030
7,00	48,79	-0,065	3,608	0,030
7,00	58,79	-0,063	2,984	0,030
11,00	18,78	-0,296	10,107	0,037
11,00	28,78	-0,293	6,514	0,037
11,00	38,79	-0,291	4,809	0,037
11,00	48,79	-0,289	3,814	0,036
11,00	58,79	-0,288	3,158	0,037



ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

2ª onda

T = 25°C

altura = 40 cm.

TABLA X

Variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  e  $\bar{i}_1$  con el pH

pH	$E_{\frac{1}{2}}/V$	$\bar{i}_1/\mu A$	pendiente/V
8,857	0,126	2,85	0,046
9,767	0,024	2,91	0,046
10,000	0,000	3,01	0,049
10,250	-0,025	3,10	0,044
10,500	-0,043	3,10	0,050
10,523	-0,045	3,12	0,051
10,632	-0,062	3,14	0,049
10,750	-0,080	3,17	0,041
11,000	-0,114	3,20	0,046
11,060	-0,116	3,20	0,046
11,421	-0,151	3,20	0,050
11,738	-0,180	3,20	0,048

ACIDO D-ARABOASCORBICO

T = 25°C

2ª onda

altura = 40 cm.

pH = 11,00

TABLA XI

Variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  e  $\bar{i}_1$  con la concentración

conc. Acido araboascórbico $\times 10^3$ M	$E_{\frac{1}{2}}/V$	$\bar{i}_1/\mu A$	pendiente/V
0,10	-0,149	0,59	0,046
0,25	-0,130	1,60	0,044
0,50	-0,114	3,20	0,046
1,00	-0,073	6,30	0,050

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4}$  M

2ª onda

altura = 40 cm.

pH = 11,00

TABLA XII

Variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  e  $\bar{i}_1$  con la temperatura

T/°C	$E_{\frac{1}{2}}/V$	$\bar{i}_1/\mu A$	pendiente/V
20	-0,110	3,00	0,041
25	-0,114	3,20	0,046
30	-0,124	3,39	0,048
35	-0,133	3,60	0,050
40	-0,139	3,80	0,049

TABLA XIII

Variación de la pendiente de Tafel y orden electroquímico con el pH, concentración de ácido D-araboascórbico y temperatura

pH	conc. Acido D-araboascórbico x 10 <sup>3</sup> M	T/°C	$\frac{\partial E}{\partial \log i}$ /mV	$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_E = 2,1$
10,00	0,50	25	41	
10,25	0,50	25	45	
10,50	0,50	25	45	
10,75	0,50	25	43	
11,00	0,10	25	45	
11,00	0,25	25	44	$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log c}\right)_E = 1,0$
11,00	0,50	25	44	
11,00	1,00	25	46	
11,00	0,50	20	43	
11,00	0,50	25	44	
11,00	0,50	30	45	
11,00	0,50	35	46	
11,00	0,50	40	47	

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

1ª onda

T = 25°C

pH = 3,00

TABLA XIV

Variación de  $E_p$  e  $I_p$  con la velocidad de barrido

$v/mV \cdot \text{seg}^{-1}$	$E_p/V$	$I_p/\mu A$	$v^{1/2}/(mV \cdot \text{seg}^{-1})^{1/2}$	$\log v$
0,333	0,143	1,27	0,577	-0,479
0,833	0,149	1,69	0,912	-0,093
1,666	0,153	1,98	1,290	0,220
3,333	0,156	2,56	1,820	0,521
8,333	0,161	3,70	2,880	0,907
16,66	0,165	5,10	4,080	1,220
33,33	0,169	7,00	5,780	1,521
40	0,170	7,40	6,310	1,602
60	0,172	9,50	7,720	1,815
100	0,174	12,10	10,000	2,000
150	0,177	15,00	12,210	2,176
250	0,180	20,00	15,800	2,397
400	0,182	25,00	20,000	2,602
600	0,184	31,00	24,500	2,778
1000	0,188	41,00	31,600	3,000
1500	0,192	50,00	38,60	3,176

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

1ª onda

T = 25°C

pH = 7,00

TABLA XV

Variación de  $E_p$  e  $I_p$  con la velocidad de barrido

$v / mV \cdot seg^{-1}$	$E_p / V$	$I_p / \mu A$	$v^{1/2} / (mV \cdot seg^{-1})^{1/2}$	$\log v$
0,333	-0,038	1,30	0,577	-0,479
0,833	-0,035	1,70	0,912	-0,093
1,666	-0,031	2,00	1,290	0,220
3,333	-0,029	2,55	1,820	0,521
8,333	-0,025	3,69	2,880	0,907
16,66	-0,022	5,10	4,080	1,220
33,33	-0,018	6,90	5,780	1,521
40	-0,017	7,50	6,310	1,602
60	-0,015	9,48	7,720	1,815
100	-0,013	12,07	10,00	2,000
150	-0,009	15,7	12,21	2,176
250	-0,005	21,9	15,80	2,397
400	-0,001	25,5	20,00	2,602
600	0,003	31,0	24,50	2,778
1000	0,007	40,80	31,60	3,000
1500	0,013	49,6	38,60	3,176
2500	0,019	67,6	50,00	3,397
4000	0,027	78,0	63,24	3,602

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4}$  M

pH = 11,00

T = 25°C

TABLA XVI

Variación de  $E_p$  e  $I_p$  con la velocidad de barrido

$v$ / $\text{mV} \cdot \text{seg}^{-1}$	$E_{p1}$ / V	$E_{p2}$ / V	$I_{p1}$ / $\mu\text{A}$	$v^{1/2}$ / $(\text{mV} \cdot \text{seg}^{-1})^{1/2}$	$\log v$
0,333	-0,205	---	1,29	0,577	-0,47
0,833	-0,198	---	1,66	0,912	-0,09
1,666	-0,195	---	2,02	1,290	0,22
3,33	-0,192	---	2,60	1,820	0,52
8,33	-0,186	---	3,62	2,880	0,90
16,66	-0,182	---	5,00	4,080	1,22
33,33	-0,177	---	6,80	5,780	1,52
40	-0,175	---	7,00	6,310	1,60
60	-0,173	-0,062	9,60	7,720	1,81
100	-0,171	-0,061	12,10	10,000	2,00
150	-0,167	-0,055	15,80	12,210	2,17
250	-0,159	-0,047	21,90	15,800	2,39
400	-0,151	-0,039	25,40	20,000	2,60
600	-0,145	-0,033	31,00	24,500	2,77
1000	-0,139	-0,024	41,00	31,600	3,00
1500	-0,133	-0,017	49,50	38,600	3,17
2500	-0,133	---	68,00	50,000	3,39
4000	-0,123	---	78,00	63,240	3,60
6000	-0,119	---	90,00	77,200	3,81

ACIDO D-ARABOASCORBICO  $5 \cdot 10^{-4} M$

T = 25°C

potencial aplicado + 0,3 V (frente a  
pozo de Hg )

1ª onda

altura = 40 cm.

pH = 5,00

TABLA XVII

MICROCULOMBIMETRIA

t/seg.	$\bar{i}_1 / A$	$\log \bar{i}_1$
0	3,26	0,513
900	3,20	0,505
1100	3,16	0,499
2700	3,10	0,491
3600	3,06	0,485
4500	3,01	0,478
5400	2,96	0,471
7900	2,82	0,451
8800	2,78	0,444
9700	2,74	0,437
10600	2,69	0,430
11500	2,64	0,422
12400	2,60	0,415
13300	2,57	0,409
14200	2,53	0,403
15100	2,49	0,396
16000	2,43	0,386
16900	2,40	0,380

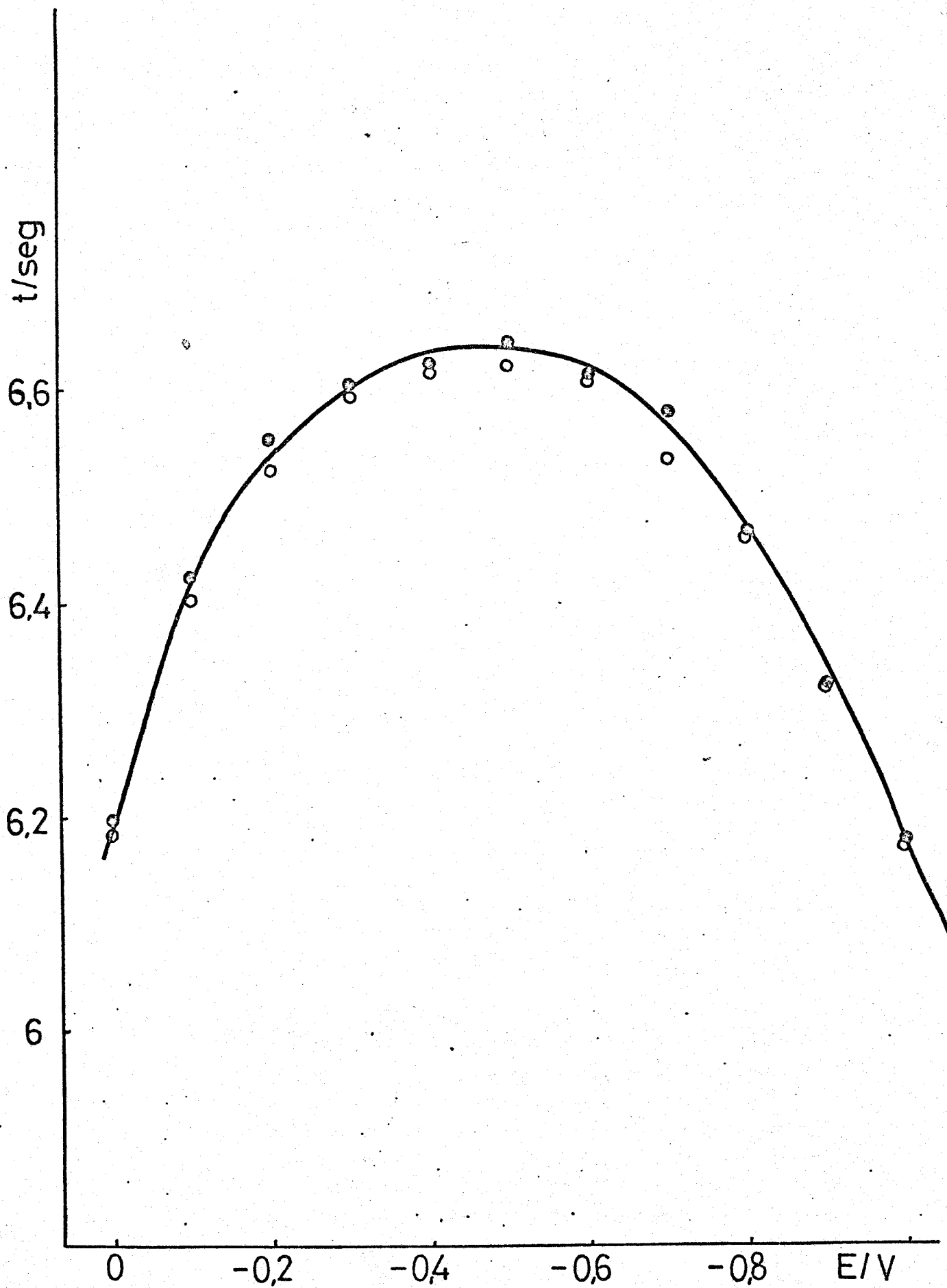


Figura 3. Curvas electrocapilares. pH = 2,14. ●  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,12 M.  
○  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,12 M más ácido D-araboascórbico  $10^{-2}$  M.



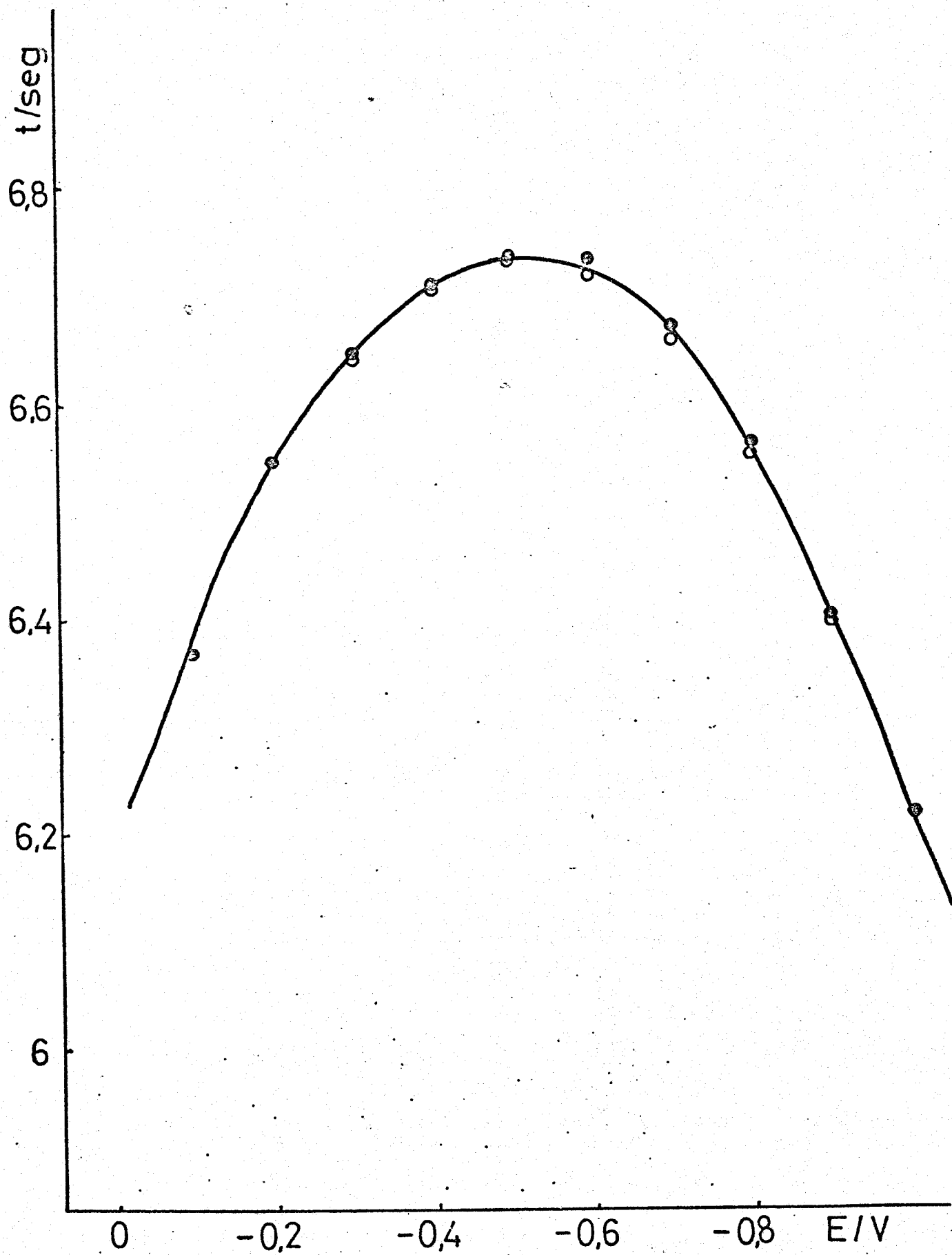


Figura 4 . Curvas electrocapilares. pH = 7,52. ●  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,12 M.  
 ○  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,12M más ácido D-araboascórbico  $10^{-2}$  M.

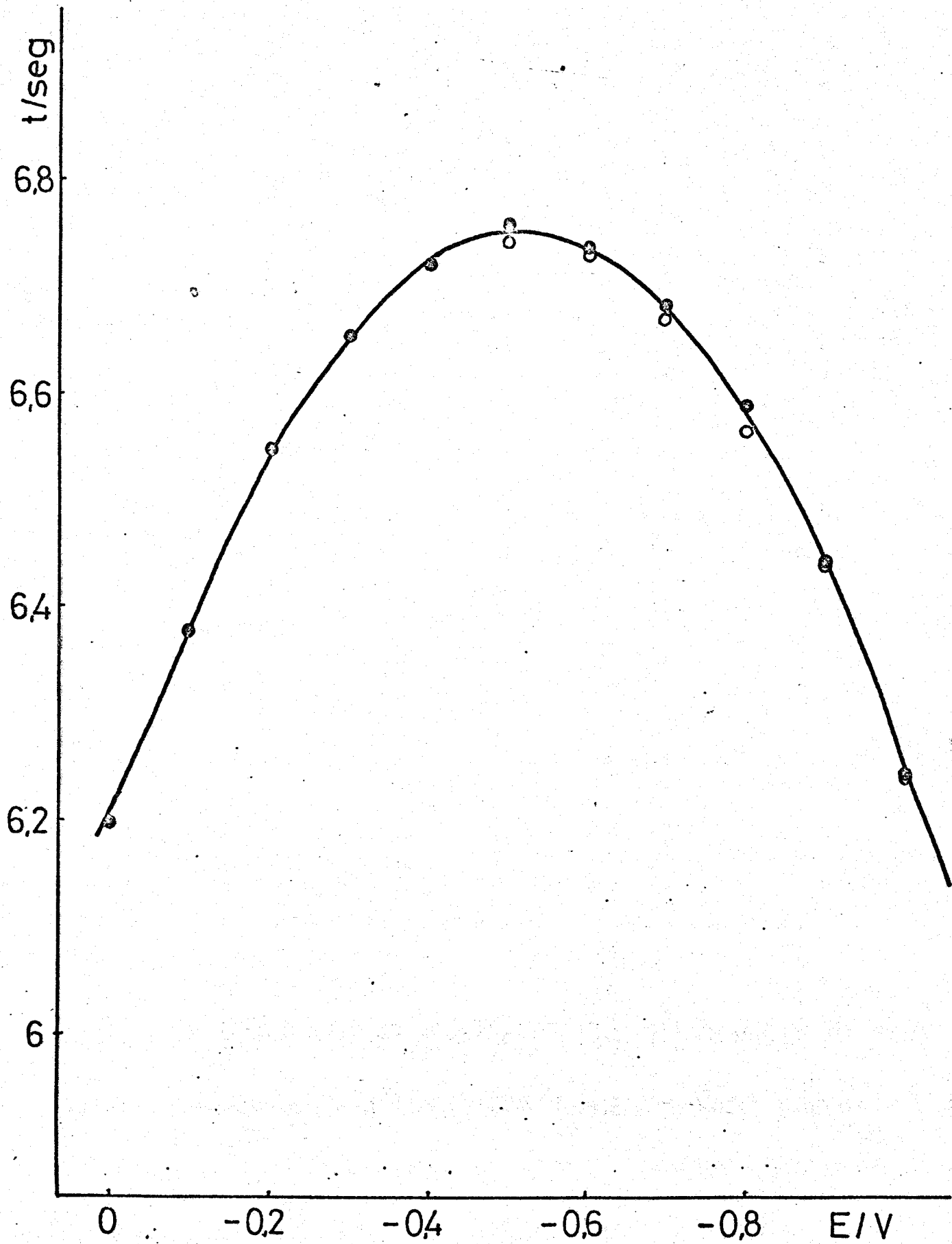
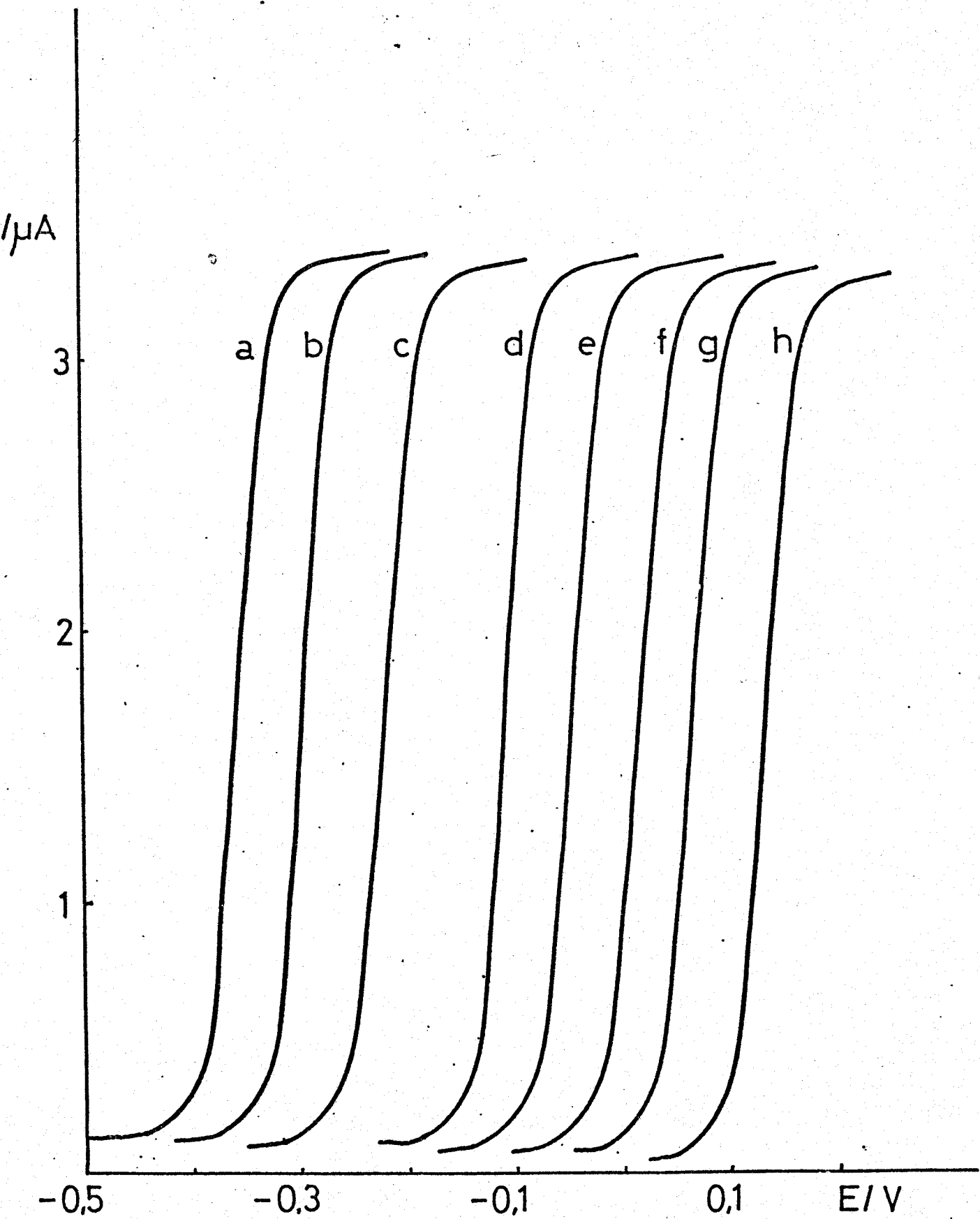


Figura 5 . Curvas electrocapilares. pH = 12,00. ●  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,12 M.  
 ○  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,12 M más ácido D-araboscórbico  $10^{-2}$  M.



Figuras 6. Polarogramas variación con el pH. 1ª onda. pH: a) 11,42  
b) 10,523. c) 9,767. d) 8,083. e) 6,561. f) 5,040.  
h) 3,000. Concentración de ácido D-araboascórbico  $5 \cdot 10^{-5}$

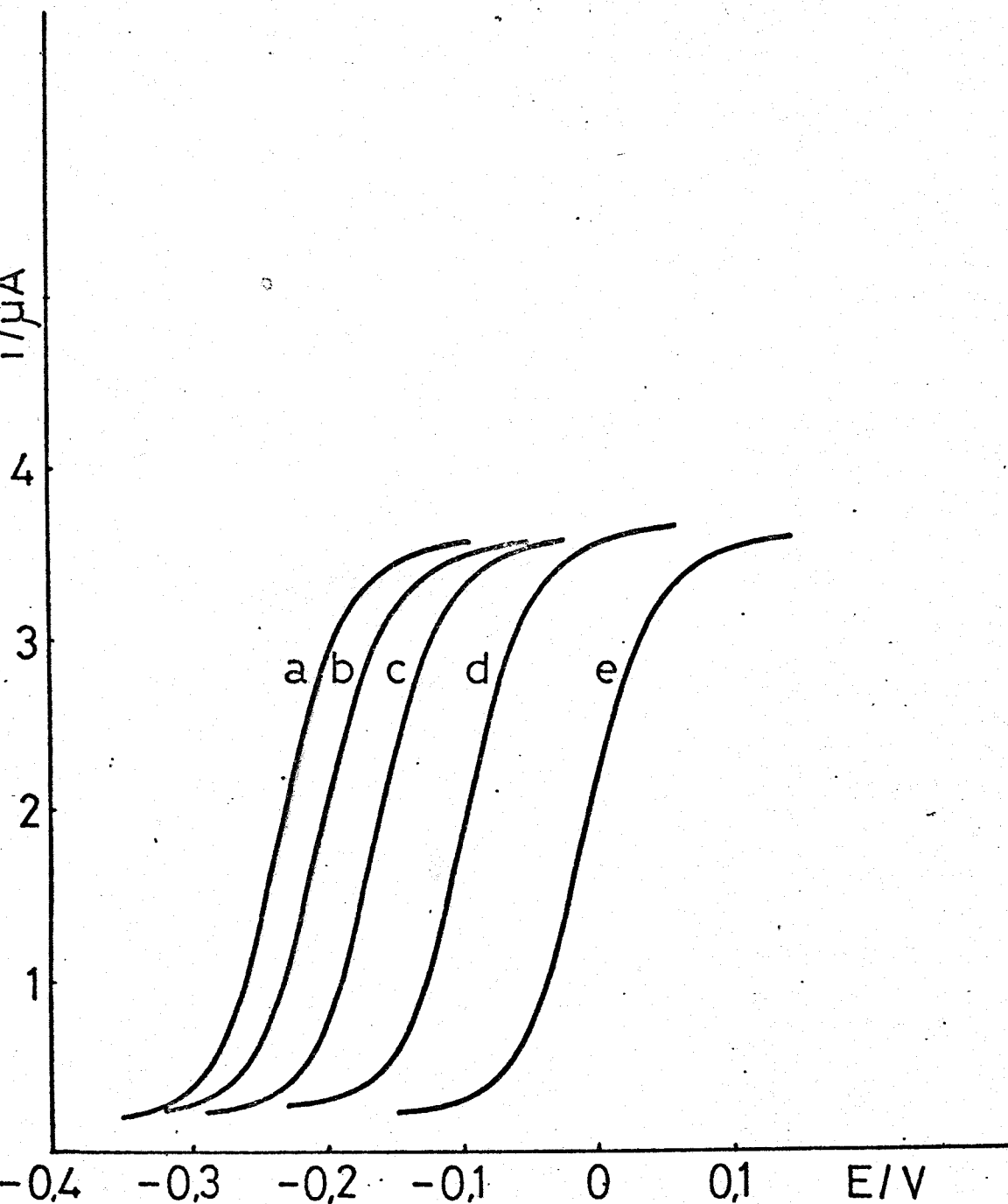


Figura 7 . Polarogramas variación con el pH. 2ª onda. pH: 'a) 11,738.  
b) 11,421. c) 11,000. d) 10,523. e) 9,767. Concentración  
de ácido D-araboascórbico  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

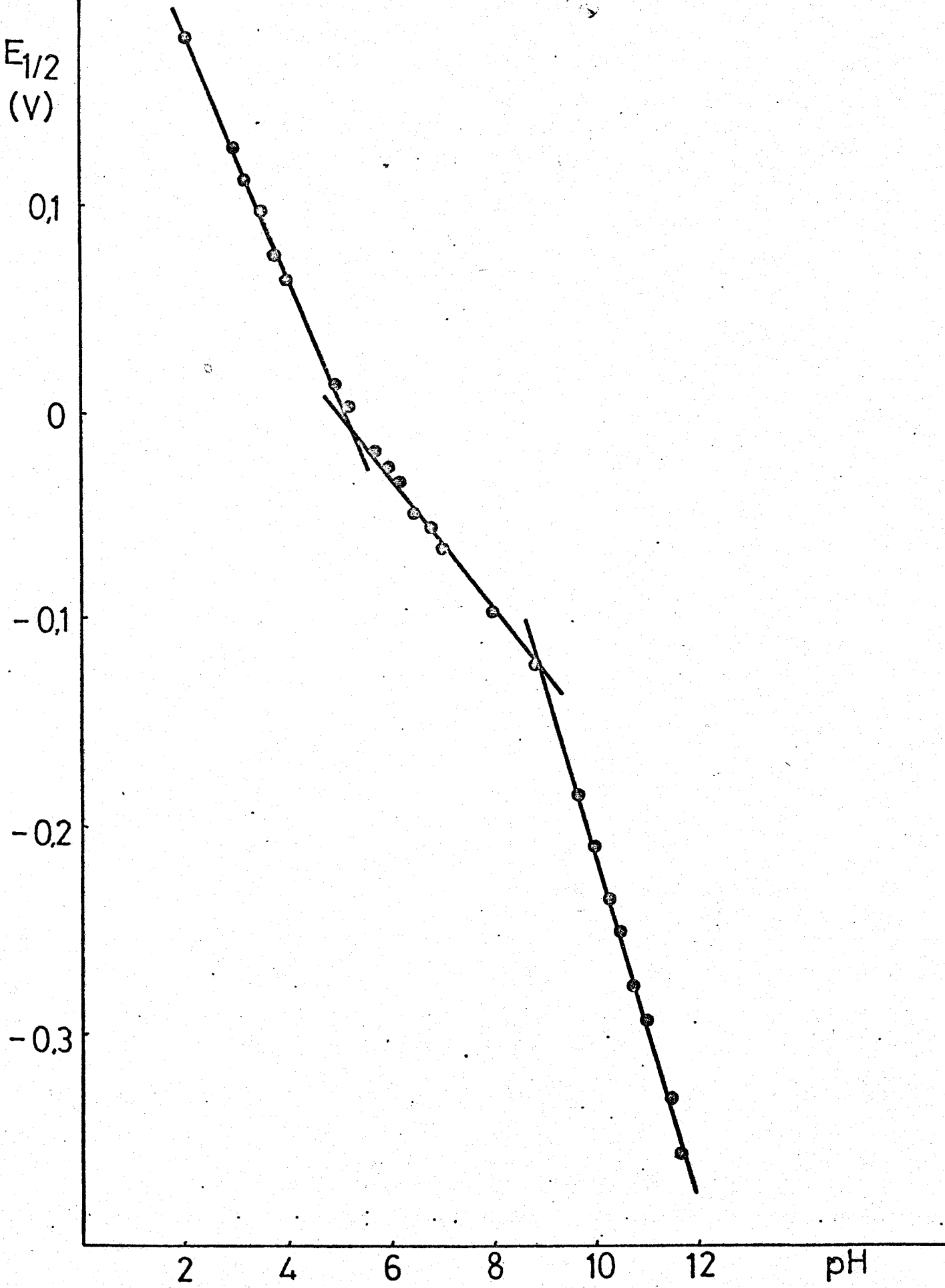


Figura 8 . Variación de  $E_{1/2}$  con el pH. 1ª onda.

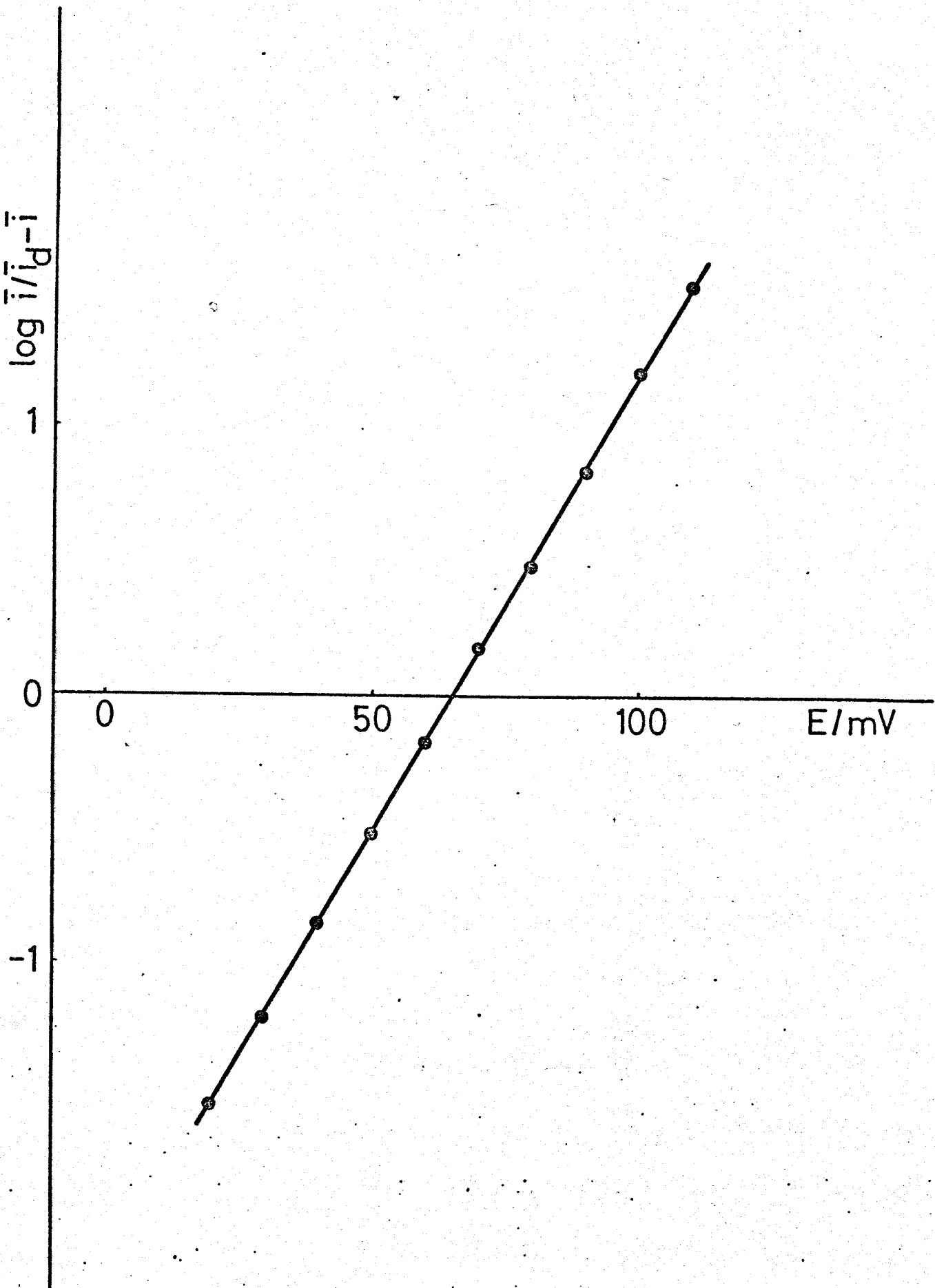


Figura 9 . Análisis logarítmico. 1ª onda. pH = 4,079.

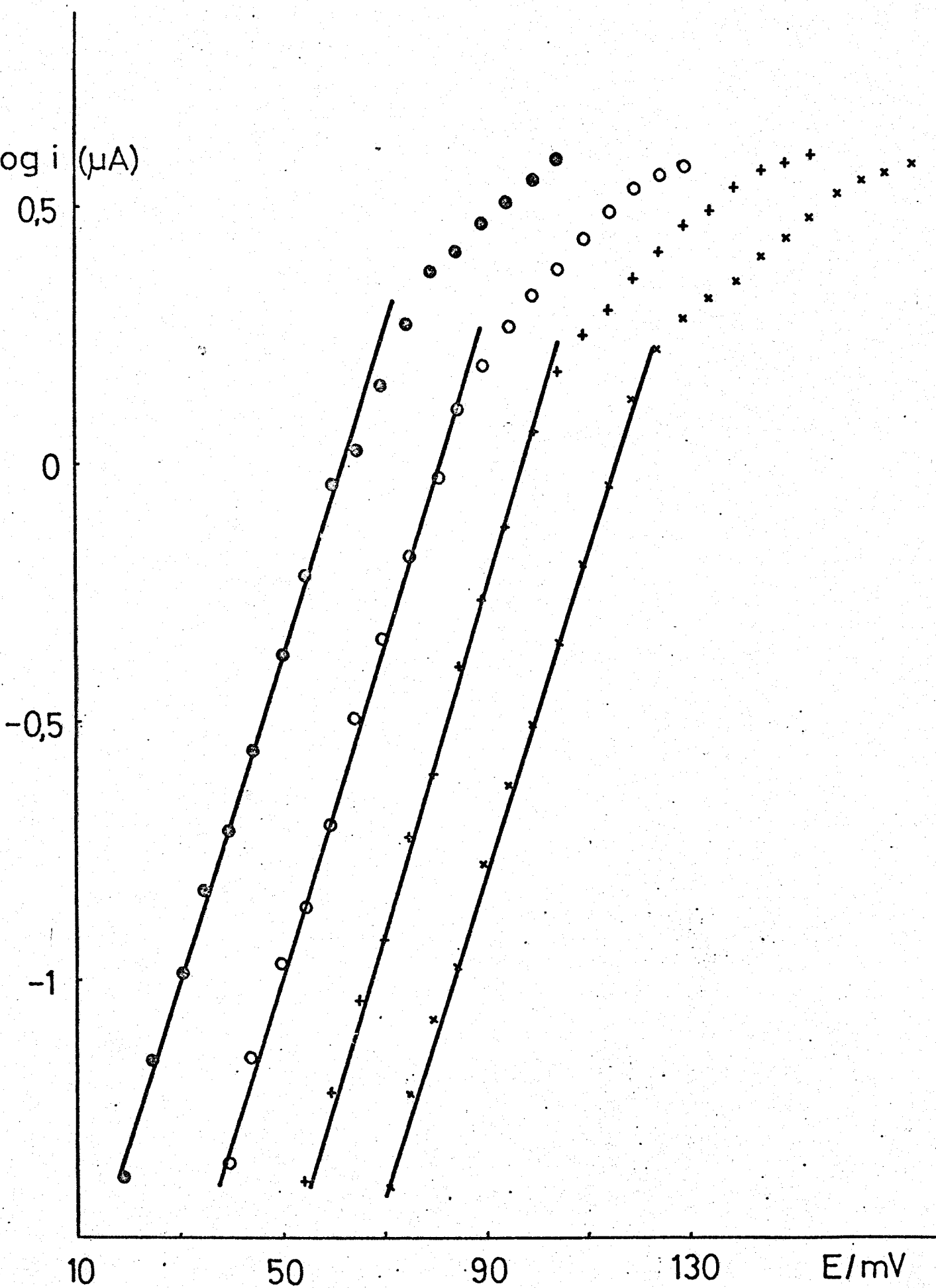


Figura 10 . Representación de la Ley de Tafel.  $\times$  pH = 3,00.  
 $+$  pH = 3,25.  $\circ$  pH = 3,50.  $\bullet$  pH = 3,75. 1ª onda.

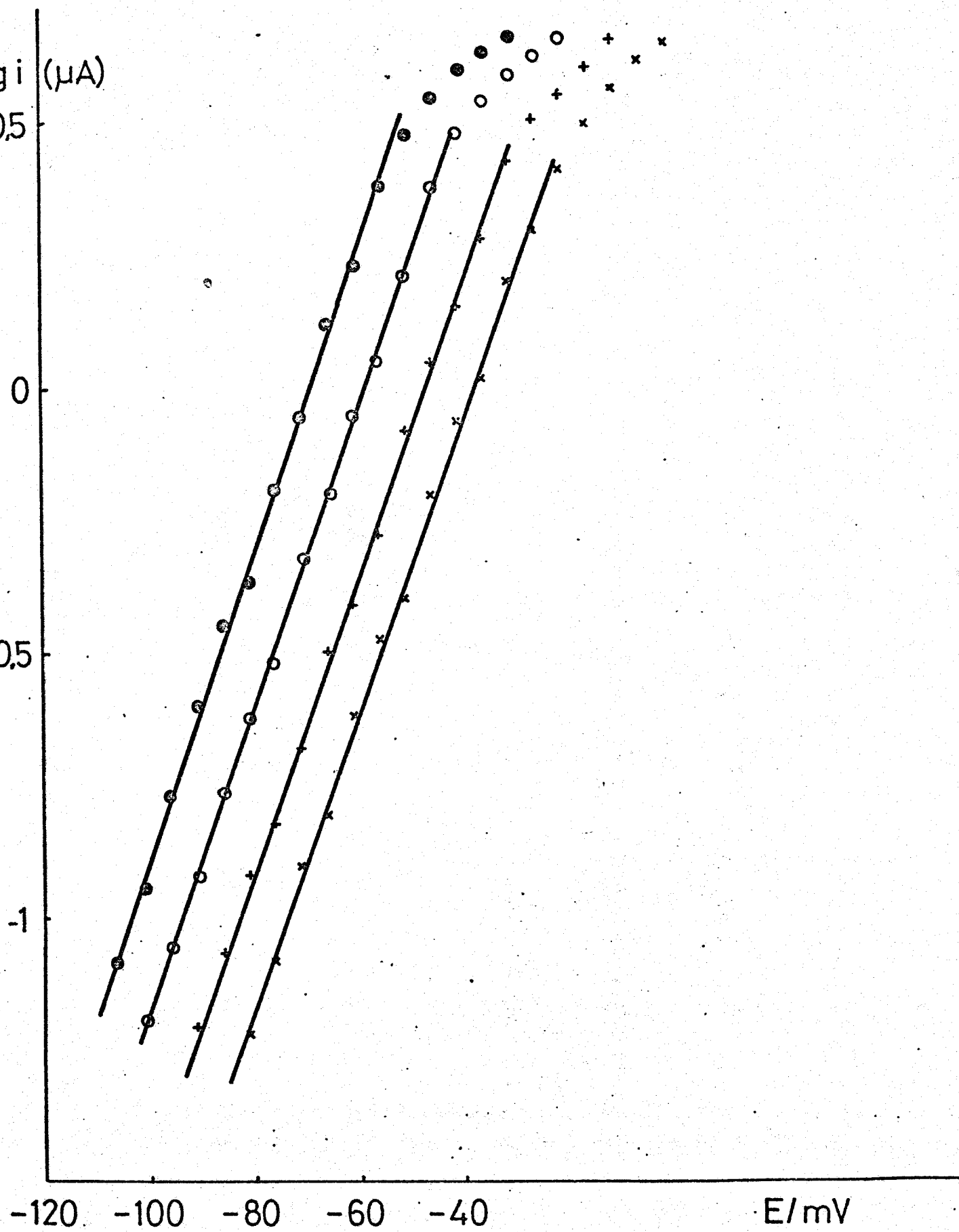


Figura 11. Representación de la ley de Tafel. 1ª onda.  $\times$  pH = 6,00.  
 $+$  pH = 6,25.  $\circ$  pH = 6,50.  $\bullet$  pH = 6,75.



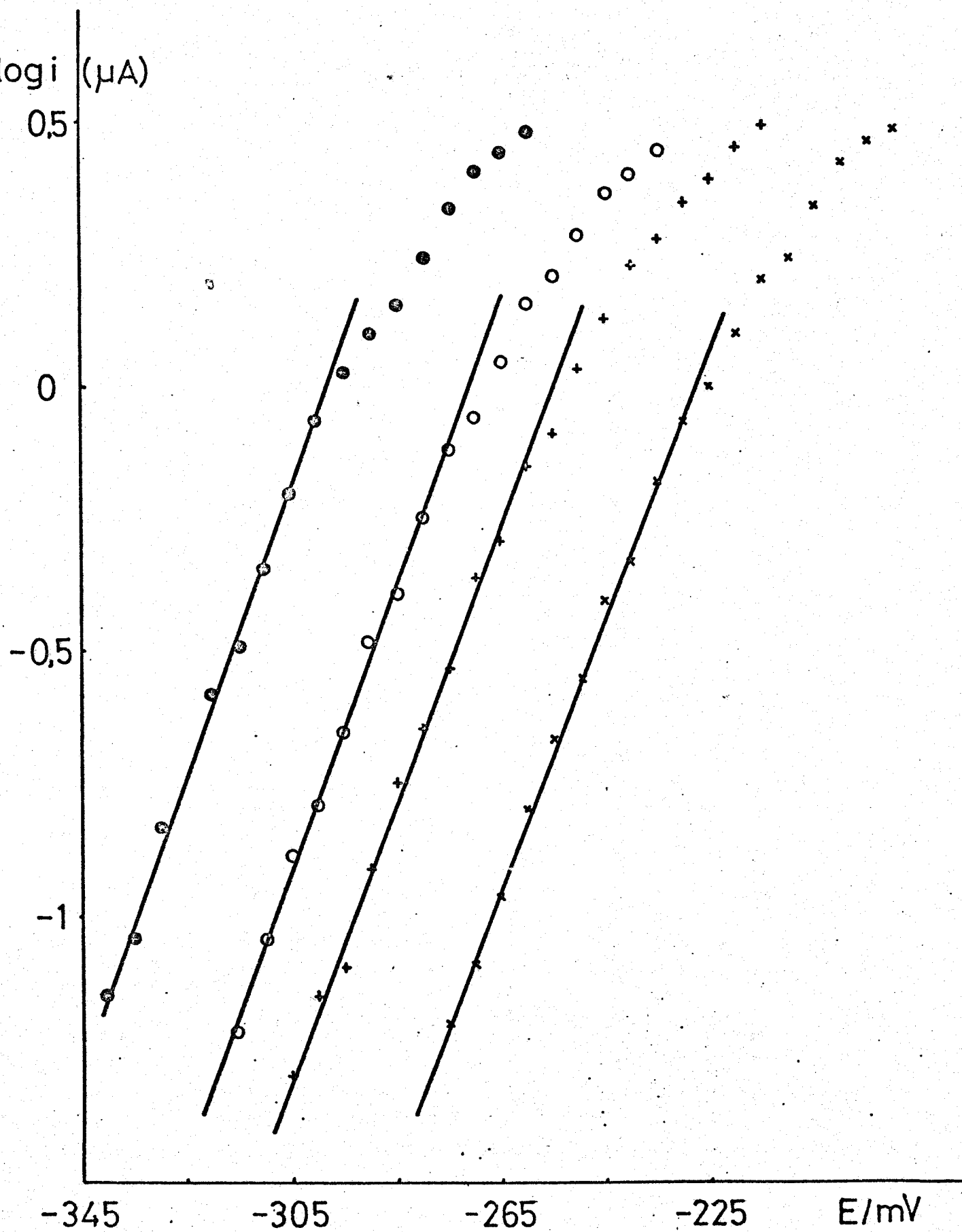


Figura 12. Representación de la ley de Tafel. 1ª onda.  $\times$  pH = 10,0  
 $+$  pH = 10,25.  $\circ$  pH = 10,50.  $\bullet$  pH = 10,75.

$\log i$  ( $\mu\text{A}$ )

0.5  
0  
-0.5  
-1

3

3.5

4

pH

Figura 13 . Orden electroquímico respecto al pH. 1ª onda. Potencial aplicado:  $\blacktriangle$  65 mV.  $\times$  70 mV.  $+$  75 mV.  $\circ$  80 mV.  $\bullet$  85 mV.

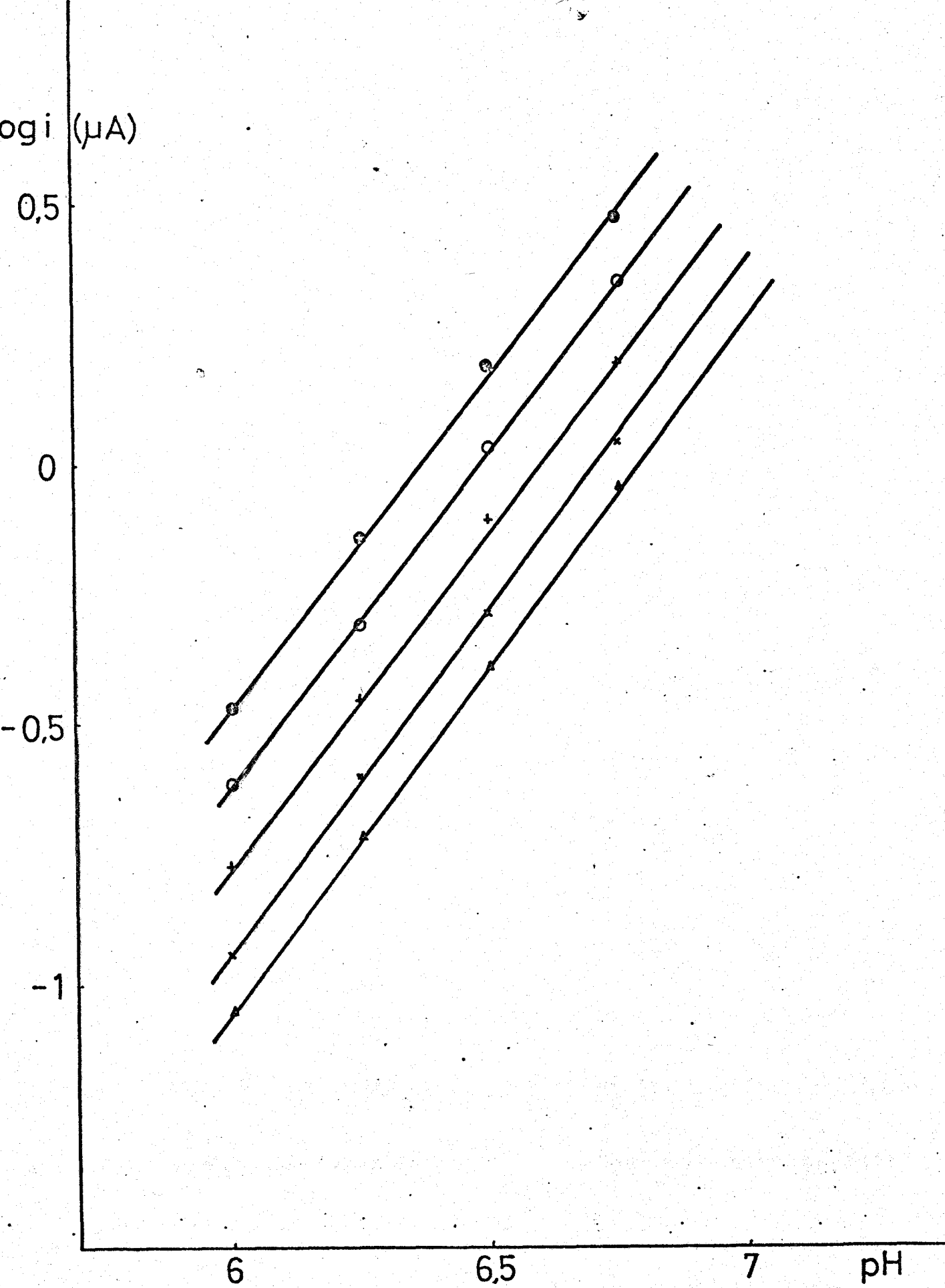


Figura 14. Orden electroquímico respecto al pH. 1ª onda. Potencial aplicado:  $\blacktriangle$ -55 mV.  $\times$ -50 mV.  $+$ -45 mV.  $\circ$ -40 mV.  $\bullet$ -35

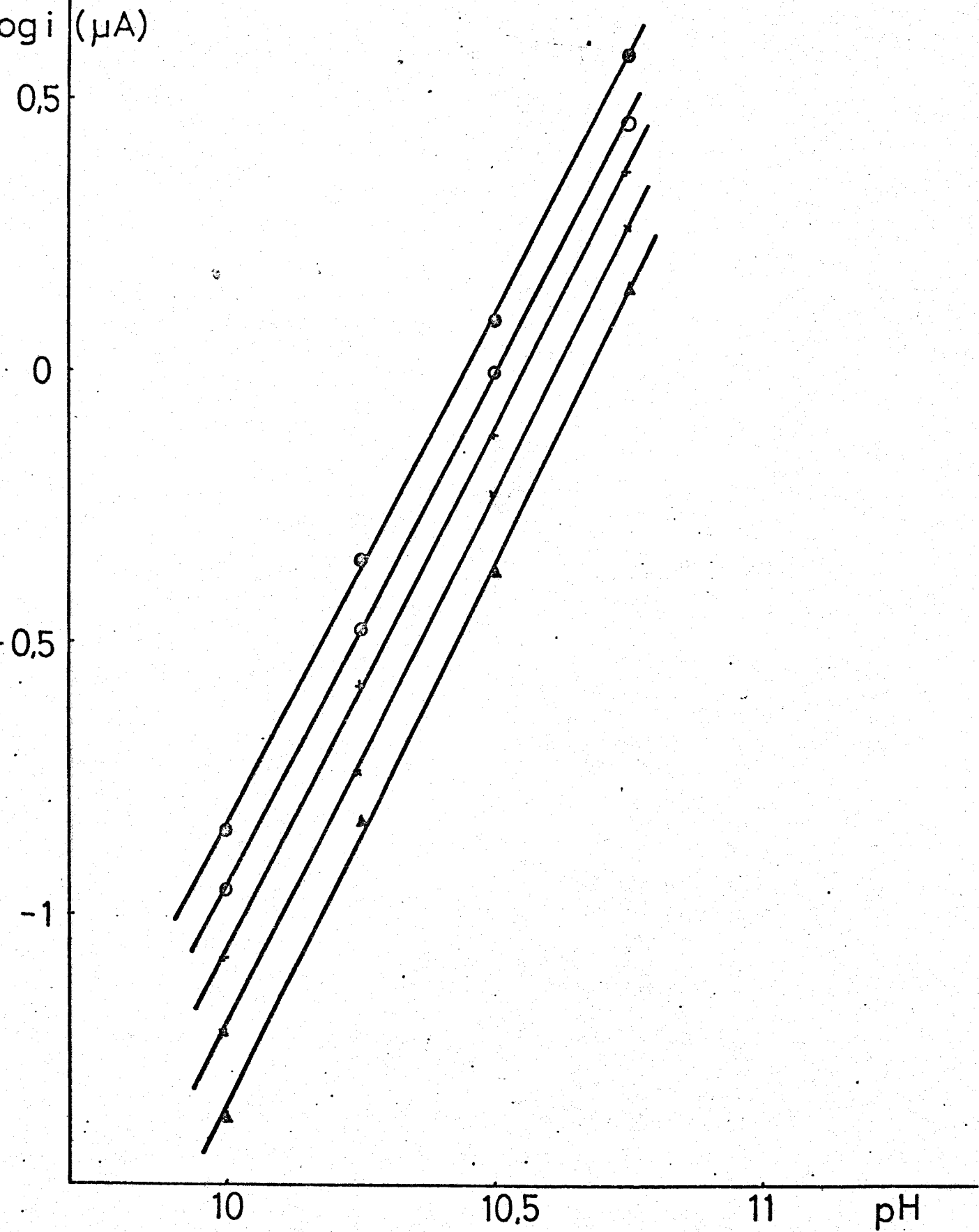


Figura 15. Orden electroquímico respecto al pH. 1ª onda. Potencial aplicado:  $\Delta$ -285 mV.  $\times$ -280 mV.  $+$ -275 mV.  $\circ$ -270 mV.  $\bullet$ -265 mV.

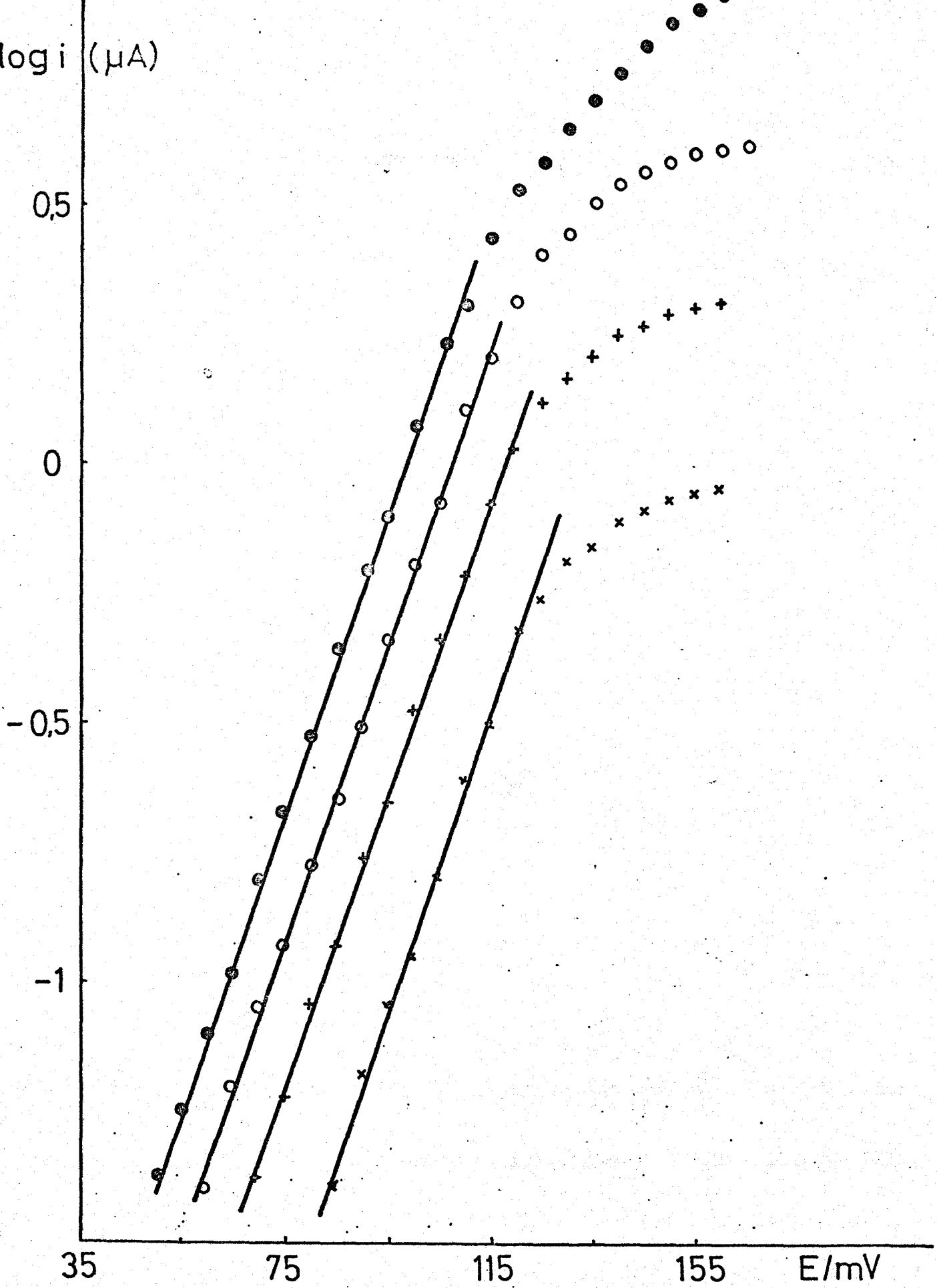


Figura 16. Representación de la ley de Tafel. 1ª onda. pH = 3,00.

Concentración de ácido D-araboascórbico:  $\times 10^{-4} \text{ M}$ .

$\circ 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .  $\bullet 10^{-3} \text{ M}$ .  $+ 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

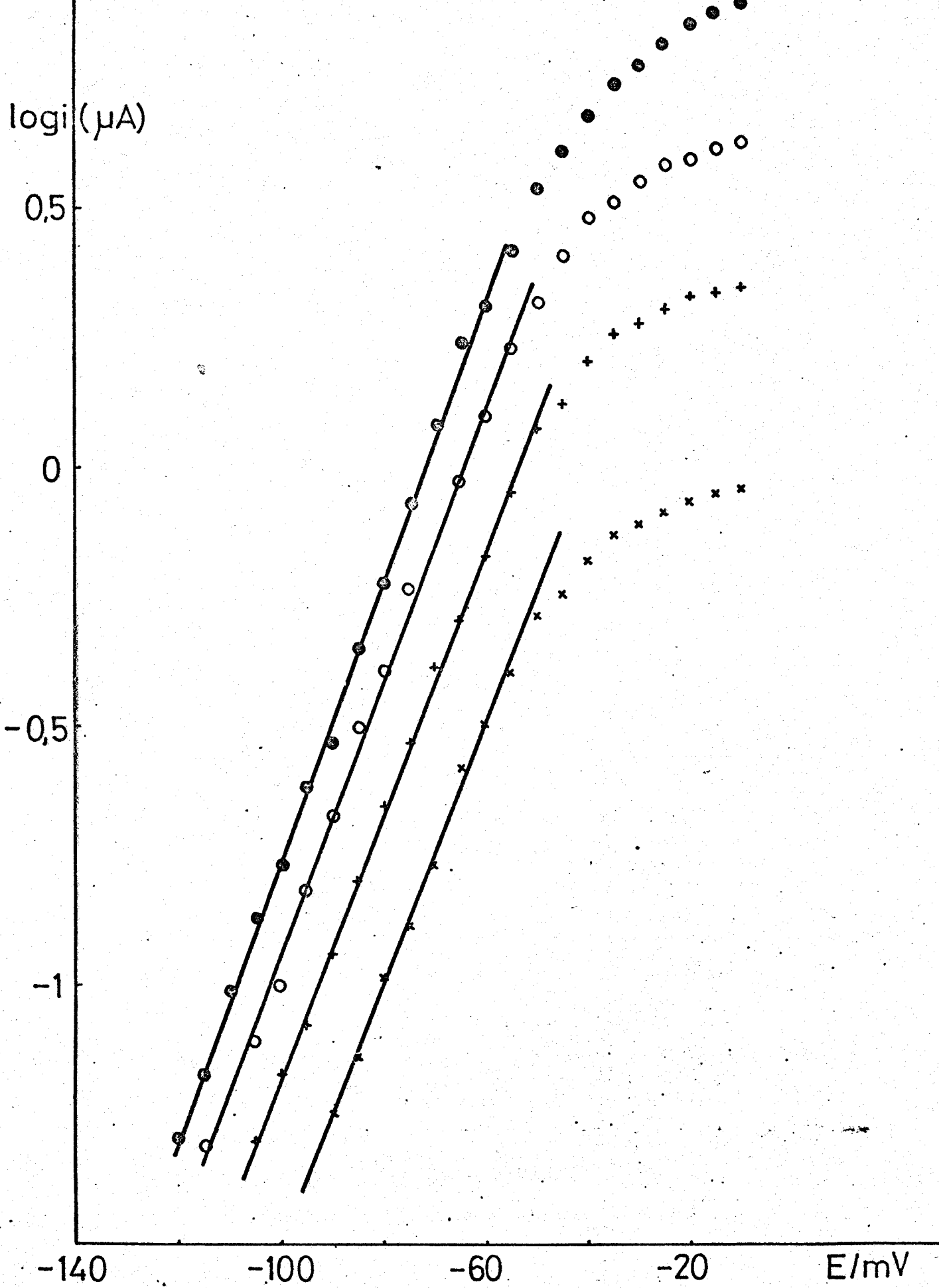


Figura 17 .Representación de la ley de Tafel. 1ª onda. pH = 7,00.  
 Concentración de ácido D-araboascórbico:  $\times 10^{-4} M$ . + 2,5.10<sup>-4</sup>  
 $o$  5.10<sup>-4</sup> M.  $\bullet$  10<sup>-3</sup> M.

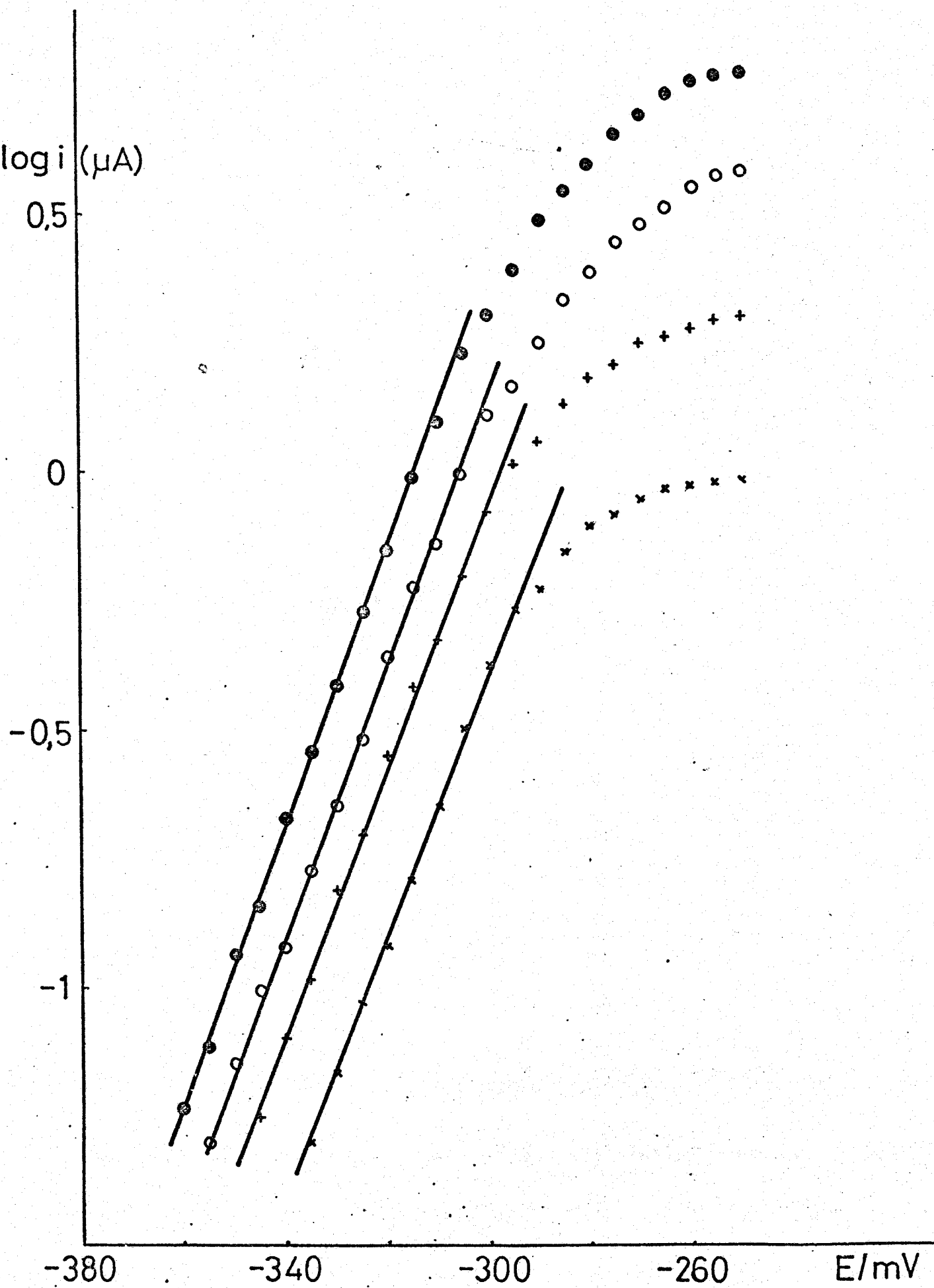


Figura 18. Representación de la ley de Tafel. 1ª onda. pH = 11,00.

- Concentración de ácido D-araboascórbico:  $\times 10^{-4} M$ .

+  $2,5 \cdot 10^{-4} M$ . o  $5 \cdot 10^{-4} M$ . ●  $10^{-3} M$ .

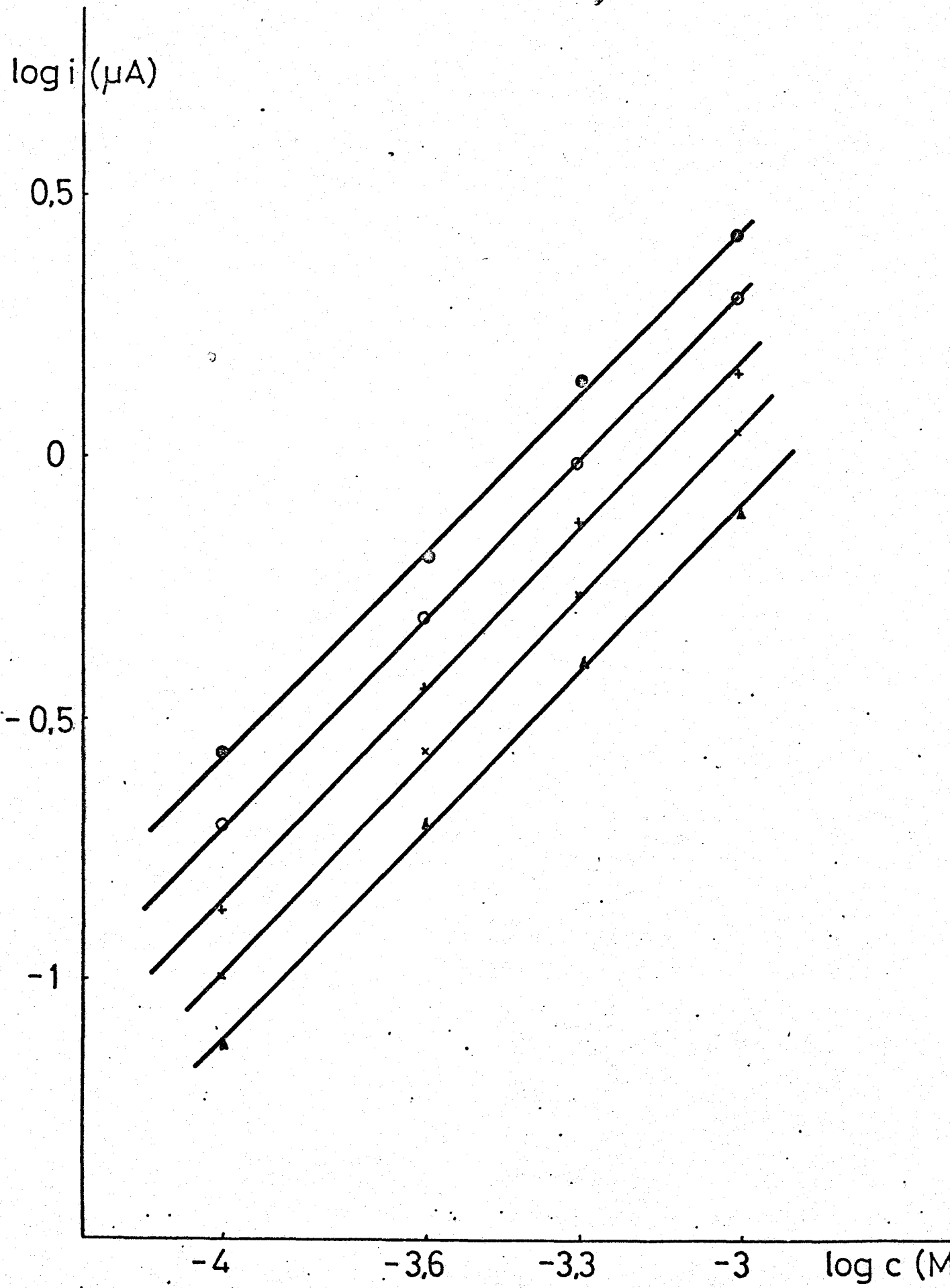


Figura 19. Orden electroquímico respecto a la concentración de ácido D-araboascórbico. 1ª onda. pH = 3,00. Potencial aplicado: ▲ 90 mV. × 95 mV. + 100 mV. ○ 105 mV. ● 110 mV



$\log i$  ( $\mu\text{A}$ )

0,5

0

-0,5

-1

-4

-3,6

-3,3

-3

$\log c$  (M)

Figura 20. Orden electroquímico respecto a la concentración de ácido D-araboascórbico. 1ª onda. pH = 7,00. Potencial aplicado :  $\blacktriangle$ -80 mV;  $\times$ -75 mV;  $+$ -70 mV;  $\circ$ -65 mV;  $\bullet$ -60 mV.

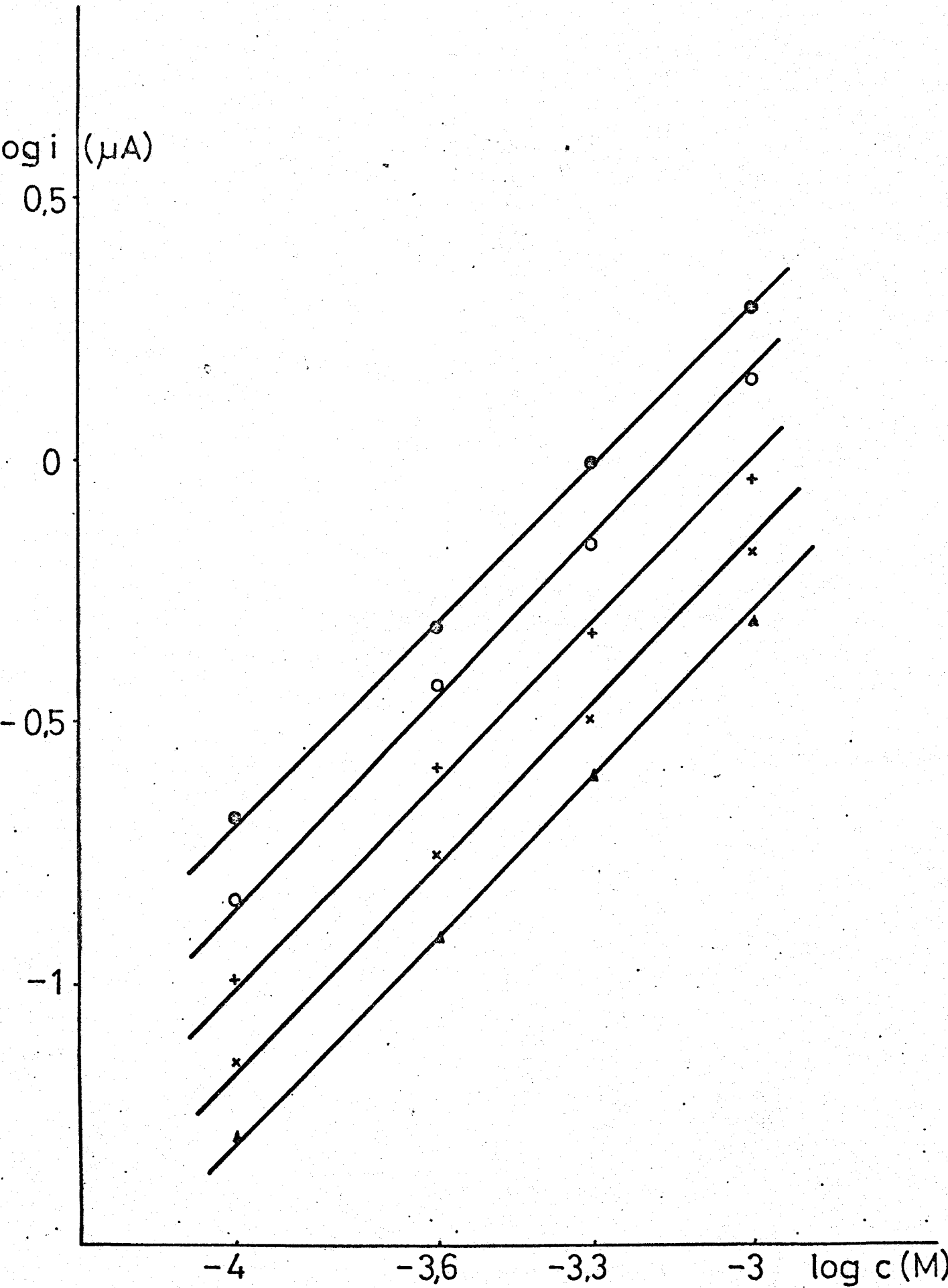


Figura 21. Orden electroquímico respecto a la concentración de ácido D-araboascórbico. 1ª onda. pH = 11,00. Potencial aplicado: ▲ -330 mV. × -325 mV. + -320 mV. ○ -315 mV. ● -310 mV.

$\log i (\mu A)$

0.5

0

-0.5

-1

25

65

105

145

E/mV

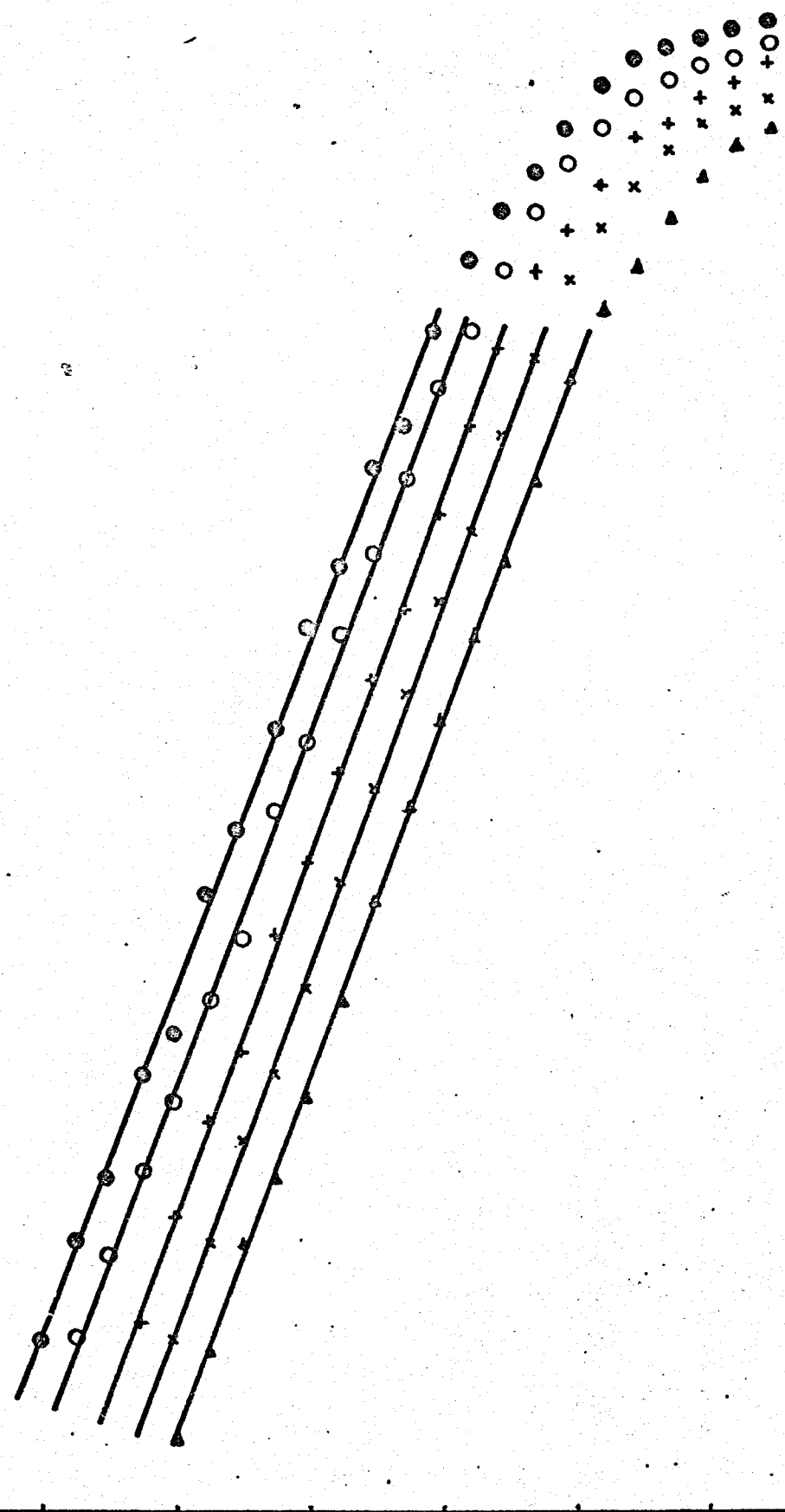


Figura 22. Representación de la ley de Tafel. 1ª onda. Temperatura:  $\blacktriangle$  20°C.  $\times$  25°C.  $+$  30°C.  $\circ$  35°C.  $\bullet$  40°C. pH = 3,00

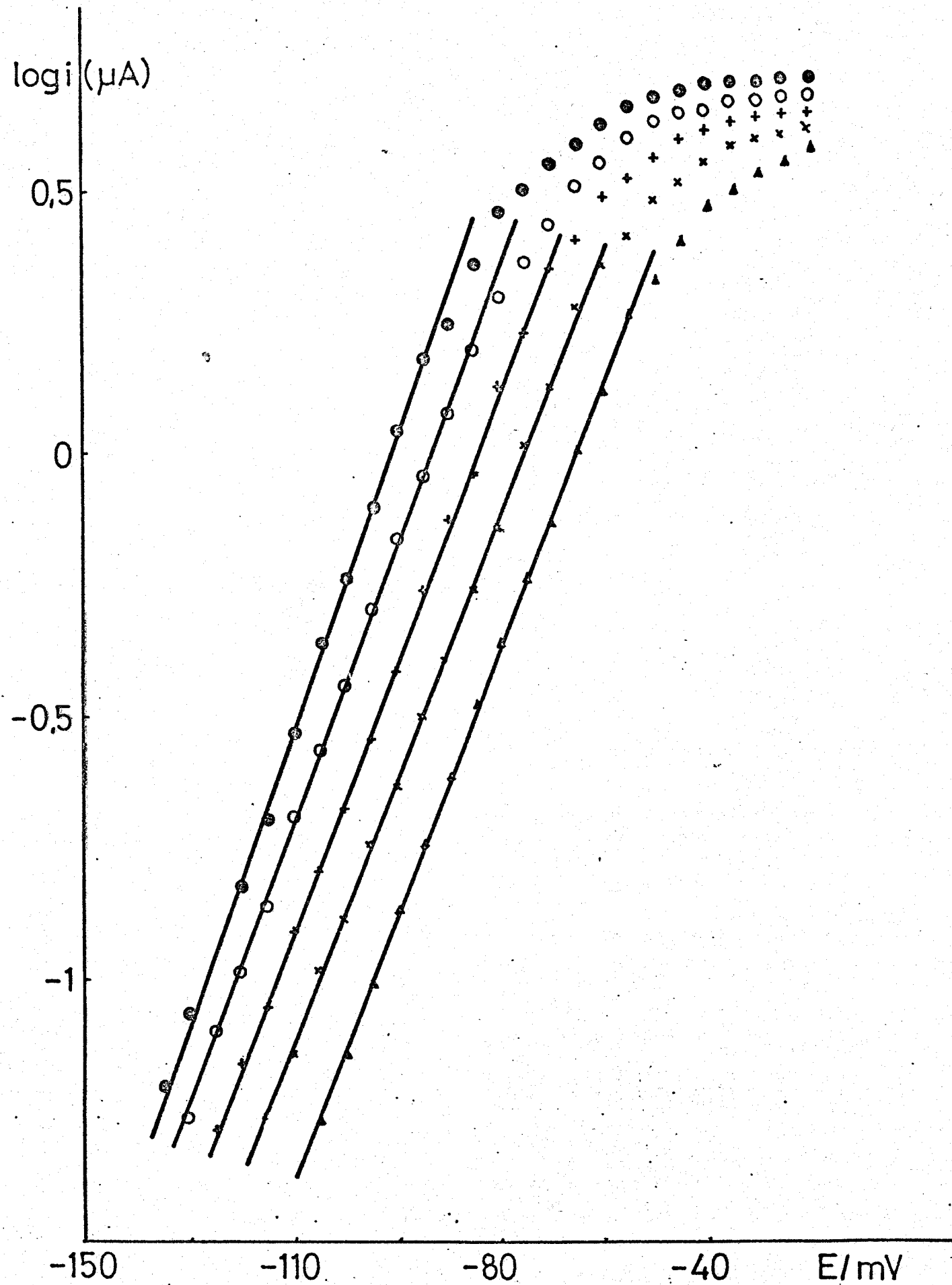


Figura 23. Representación de la ley de Tafel:  $\text{pH} = 7,00$ . 1ª onda.

Temperatura:  $\blacktriangle$  20°C.  $\times$  25°C.  $+$  30°C.  $\circ$  35°C.  $\bullet$  40°C.

$\log i$  ( $\mu\text{A}$ )

0.5

0

-0.5

-1

-410

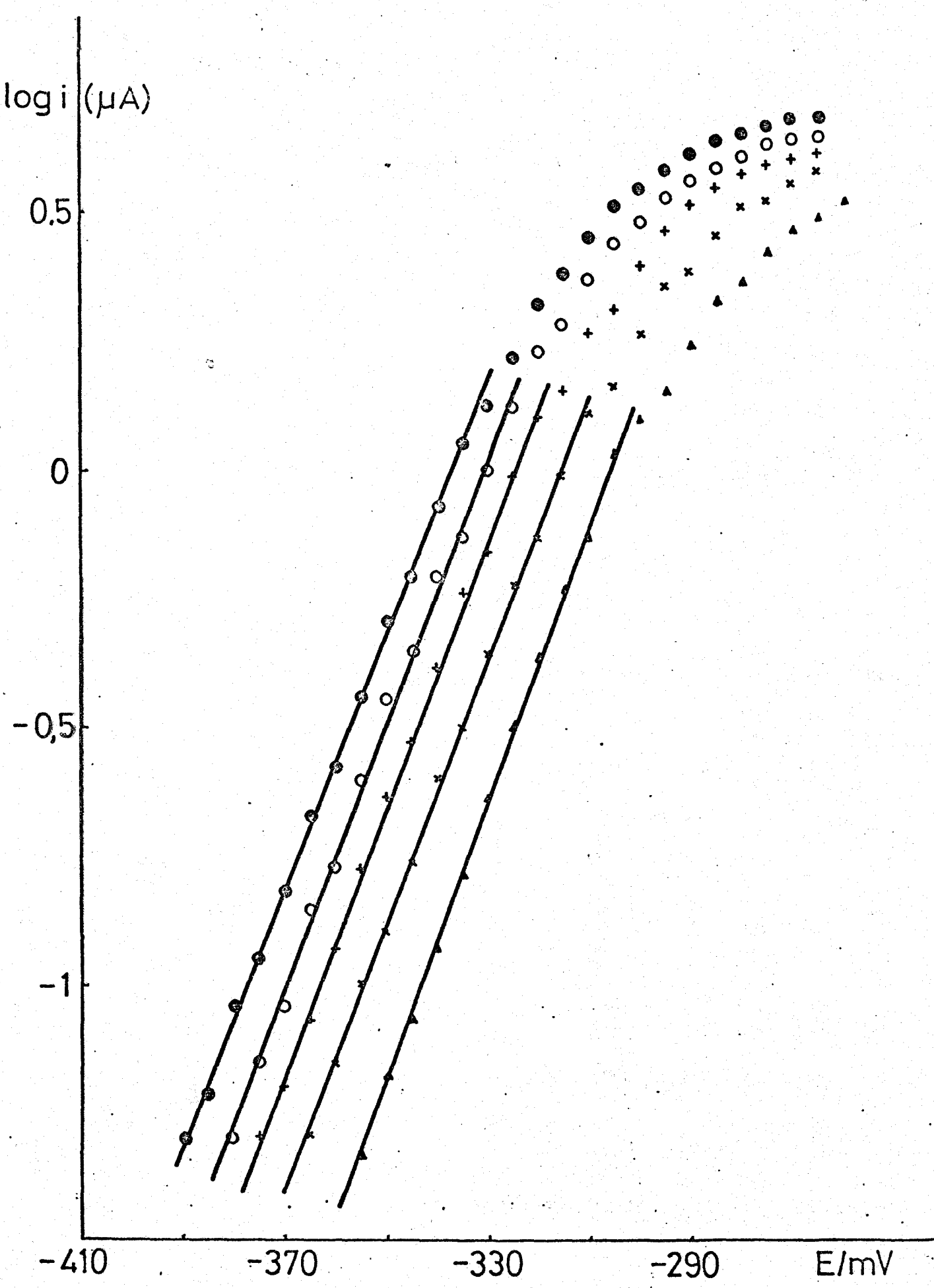
-370

-330

-290

E/mV

Figura 24 . Representación de la ley de Tafel. 1ª onda. pH = 11,00  
Temperatura:  $\blacktriangle$  20°C.  $\times$  25°C.  $+$  30°C.  $\circ$  35°C.  $\bullet$  40°C.



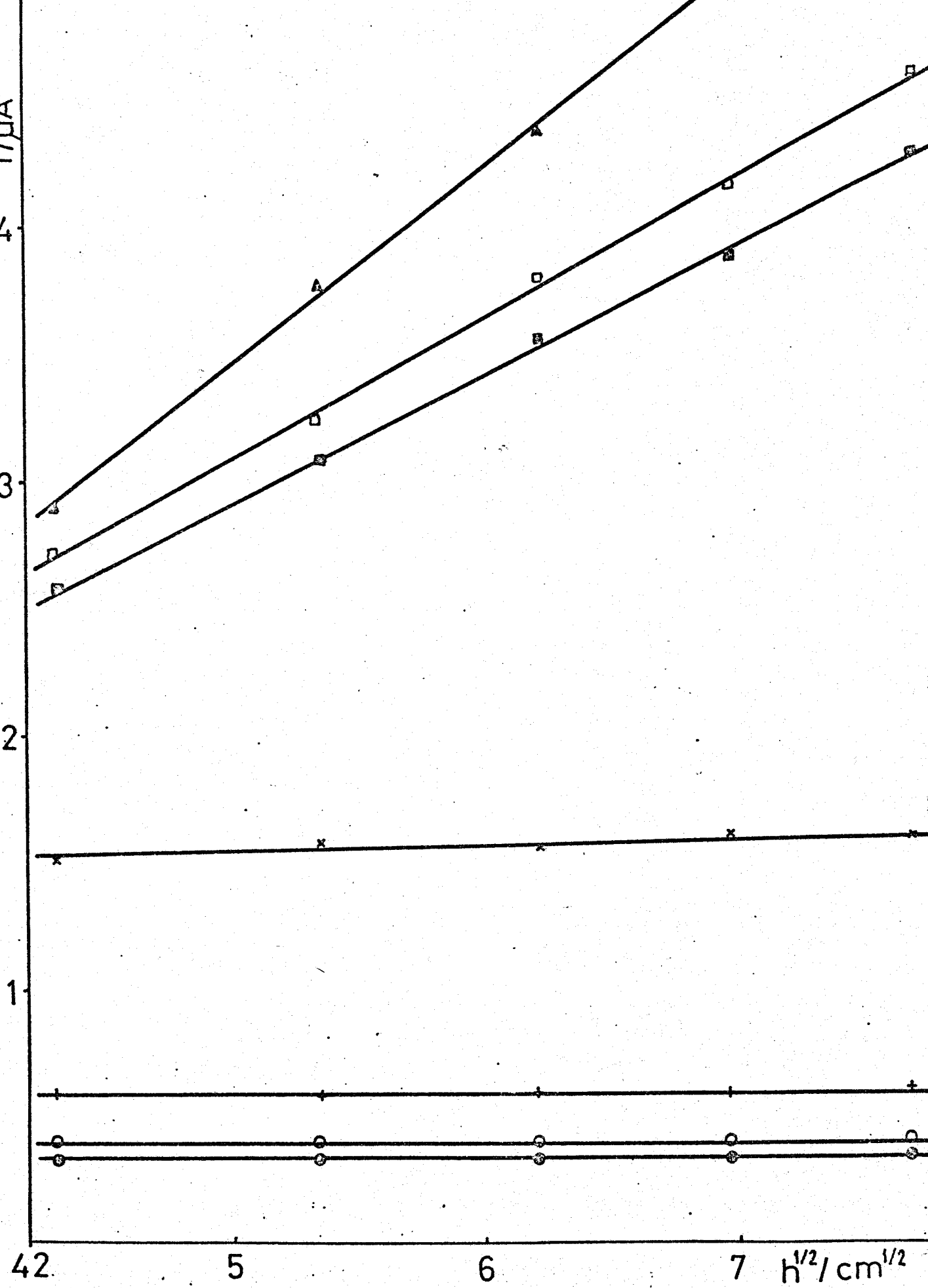


Figura 25. Variación de  $i$  con  $h^{1/2}$ . 1ª onda. pH = 3,00. Potencial aplicado: ● 85 mV. ○ 90 mV. + 95 mV. × 115 mV. ■ 145 mV. □ 150 mV. ▲ 200 mV..

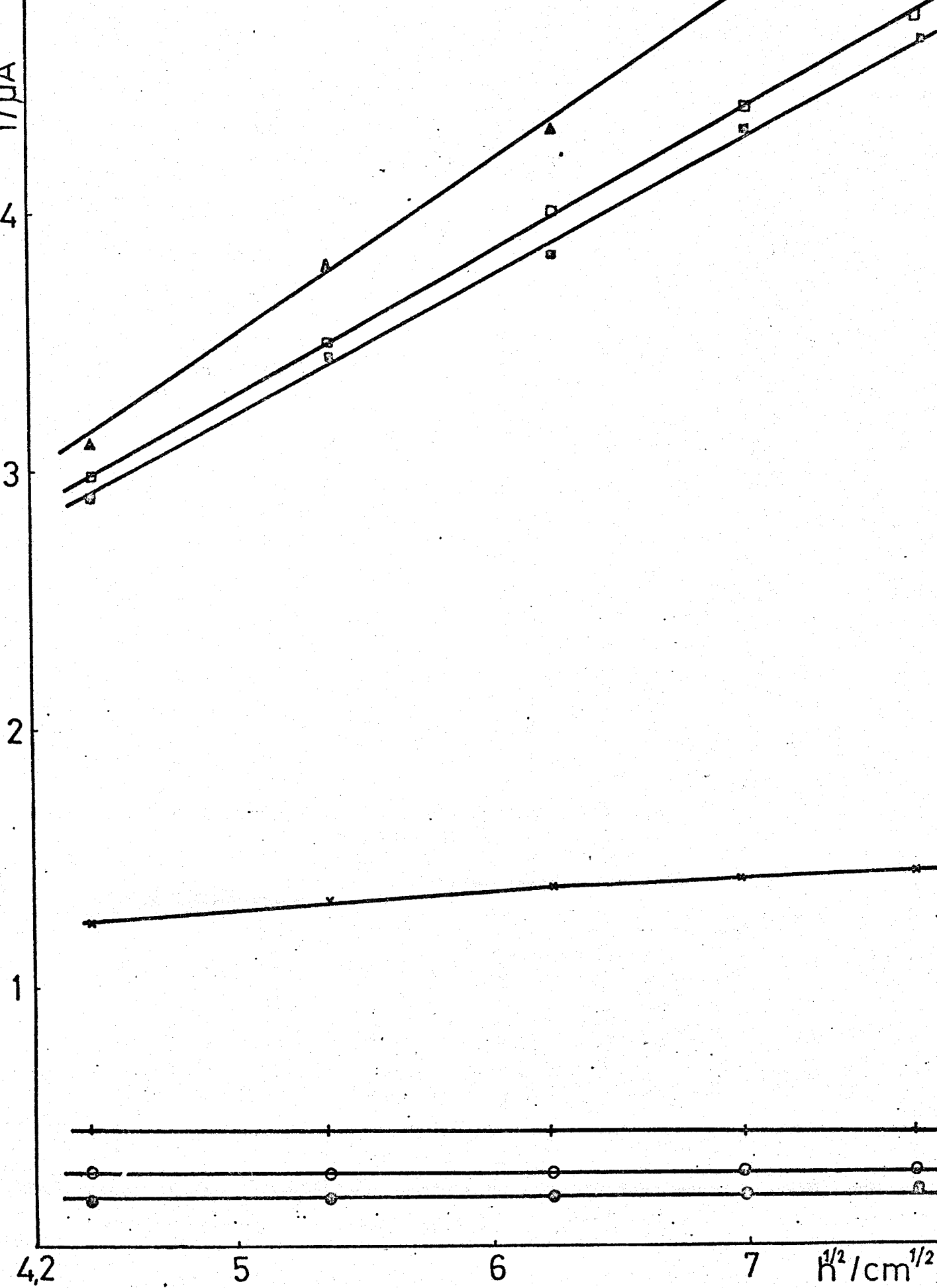


Figura 26. Variación de  $i$  con  $h^{1/2}$ . 1ª onda. pH = 7,00. Potencial aplicado:  $\bullet$  -90 mV.  $\circ$  -85 mV.  $+$  -80 mV.  $\times$  -60 mV.  $\blacksquare$  -25 mV.  $\square$  -20 mV.  $\blacktriangle$  0 mV.

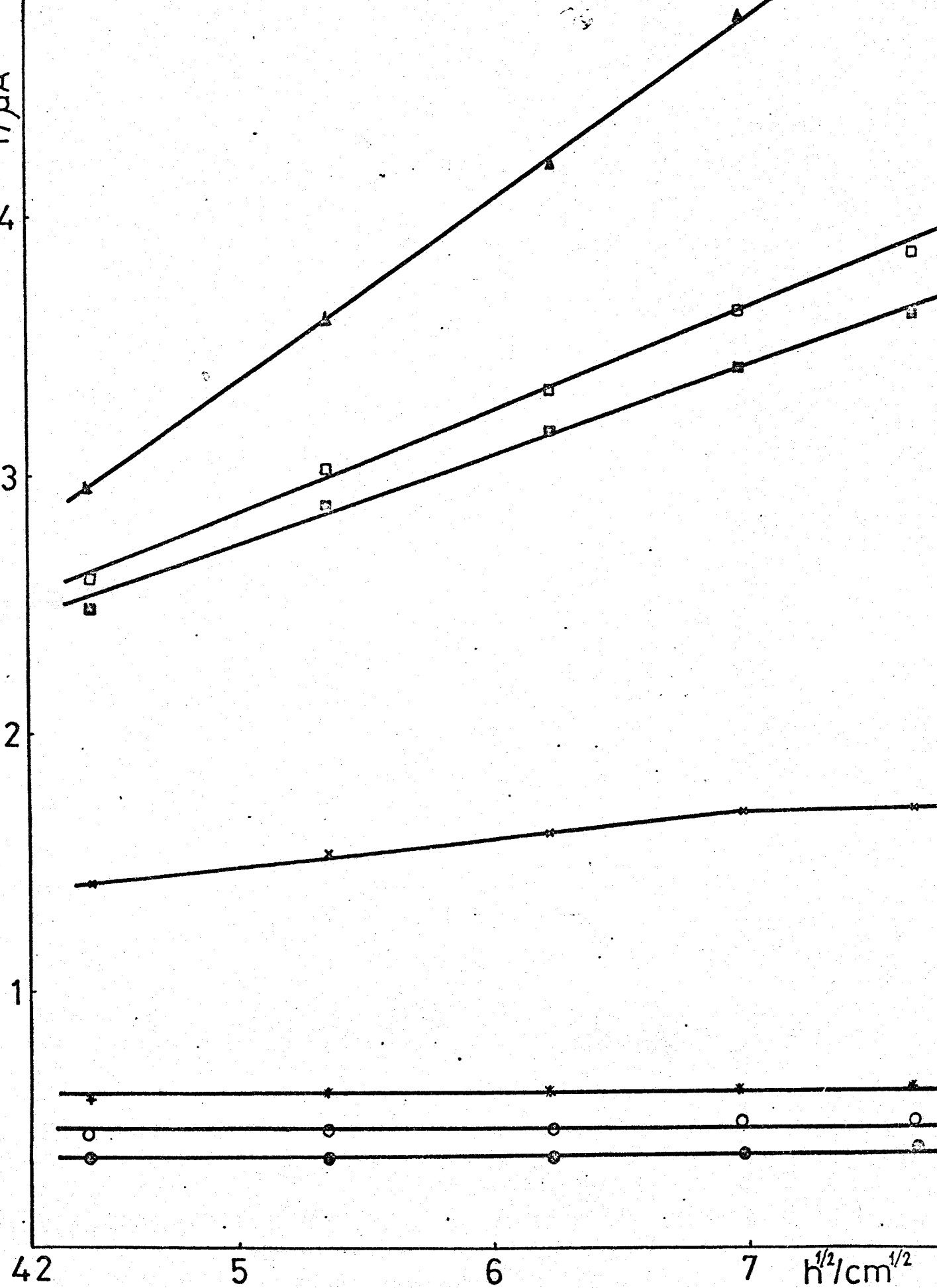
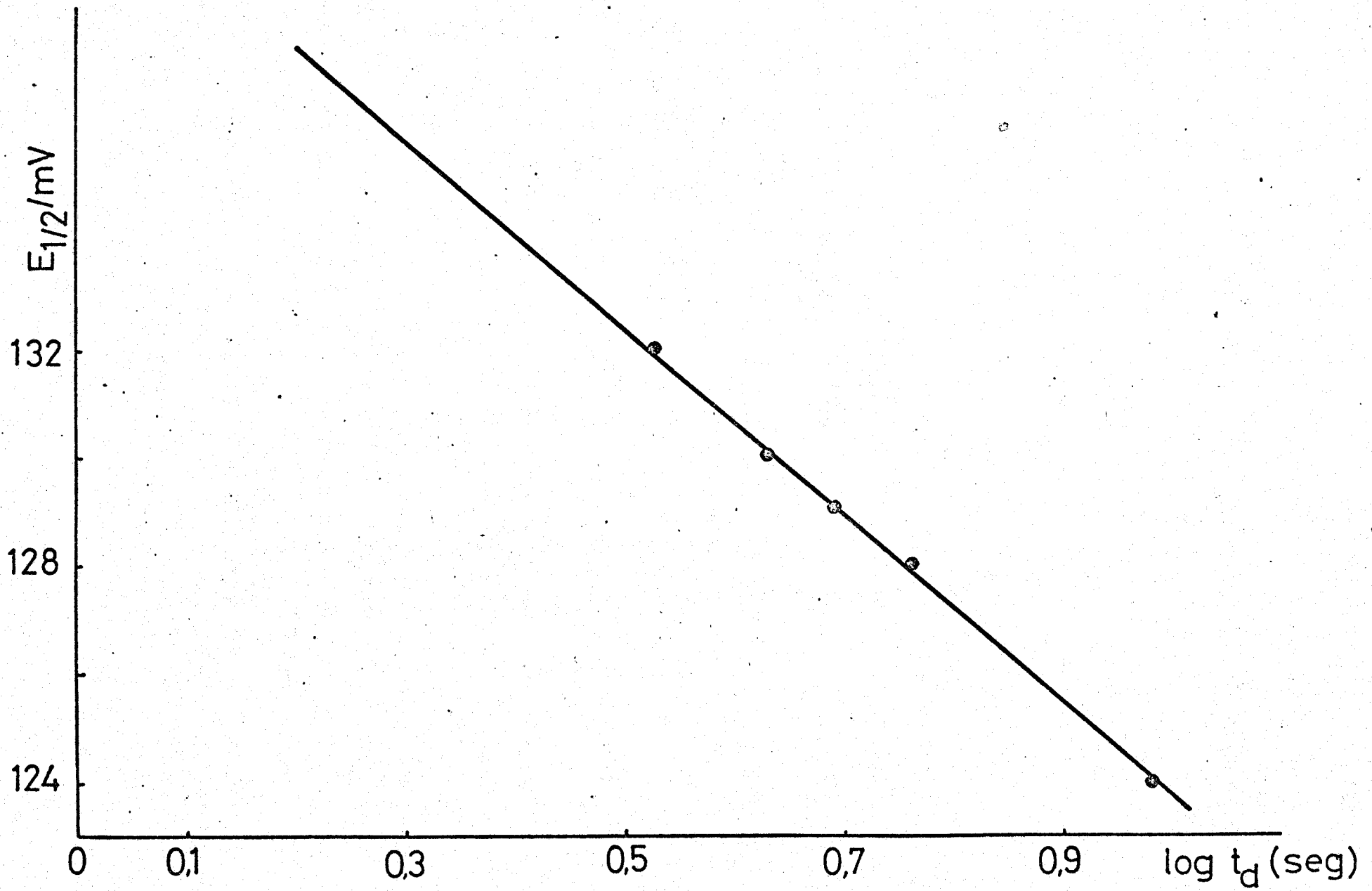


Figura 27 . Variación de  $i$  con  $h^{1/2}$ . 1ª onda. pH = 11,00. Potencial aplicado:  $\bullet$  -330 mV.  $\circ$  -325 mV.  $*$  -320 mV.  $\times$  -300 mV.  $\blacksquare$  -275 mV.  $\blacktriangle$  -250 mV.



Figura 28. Variación de  $E_{1/2}$  con el tiempo de goteo en la zona de difusión. 1ª onda = 3,00.



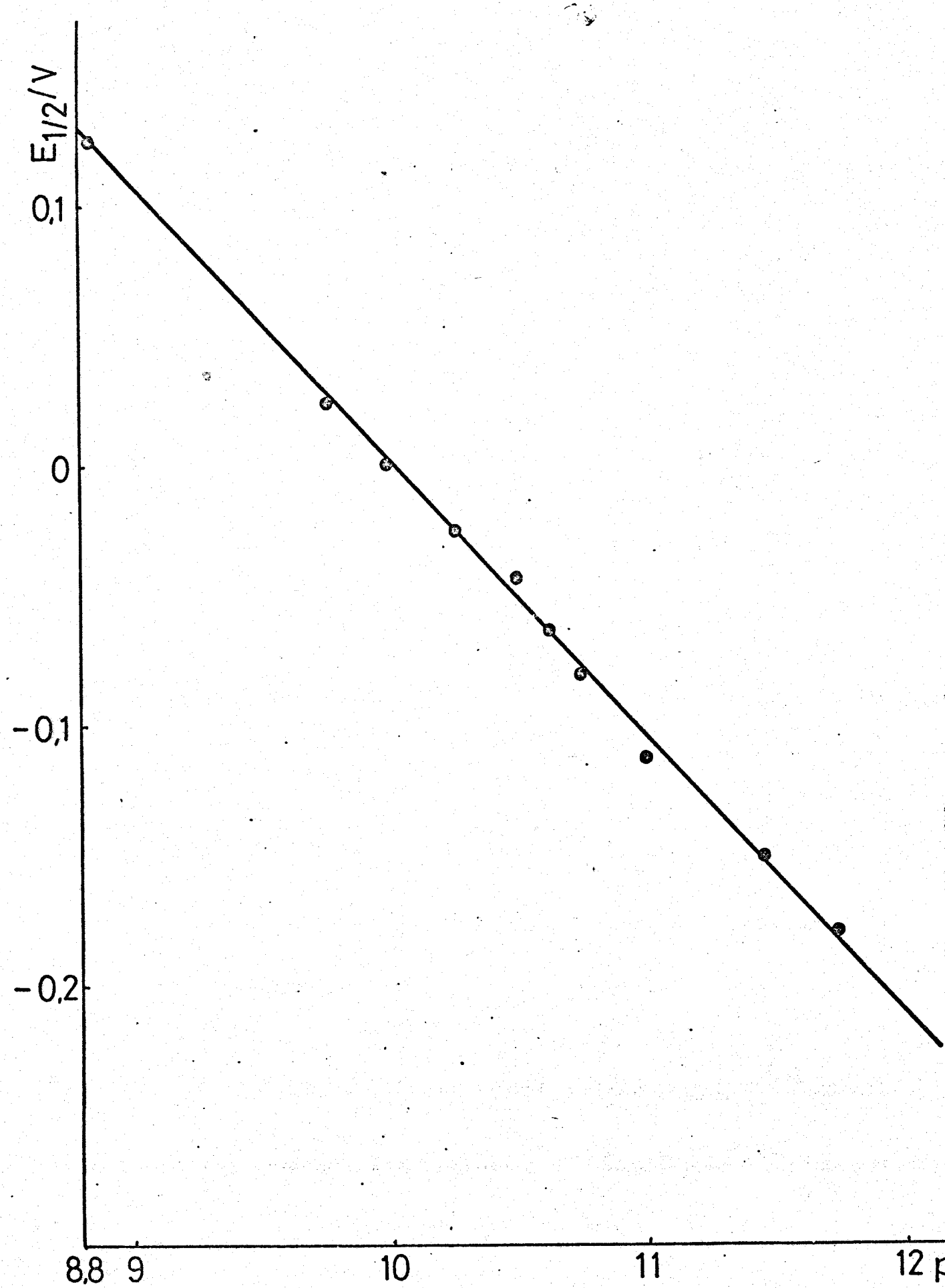


Figura 29. Variación de  $E_{1/2}$  con el pH. 2ª onda.

$\log i (\mu A)$

0.5

0

-0.5

-1

-170

-130

-90

-50

E/mV

Figura 30 . Representación de la ley de Tafel. 2ª onda. x pH = 10,00

○ pH = 10,25. + pH = 10,50. ● pH = 10,75.

100

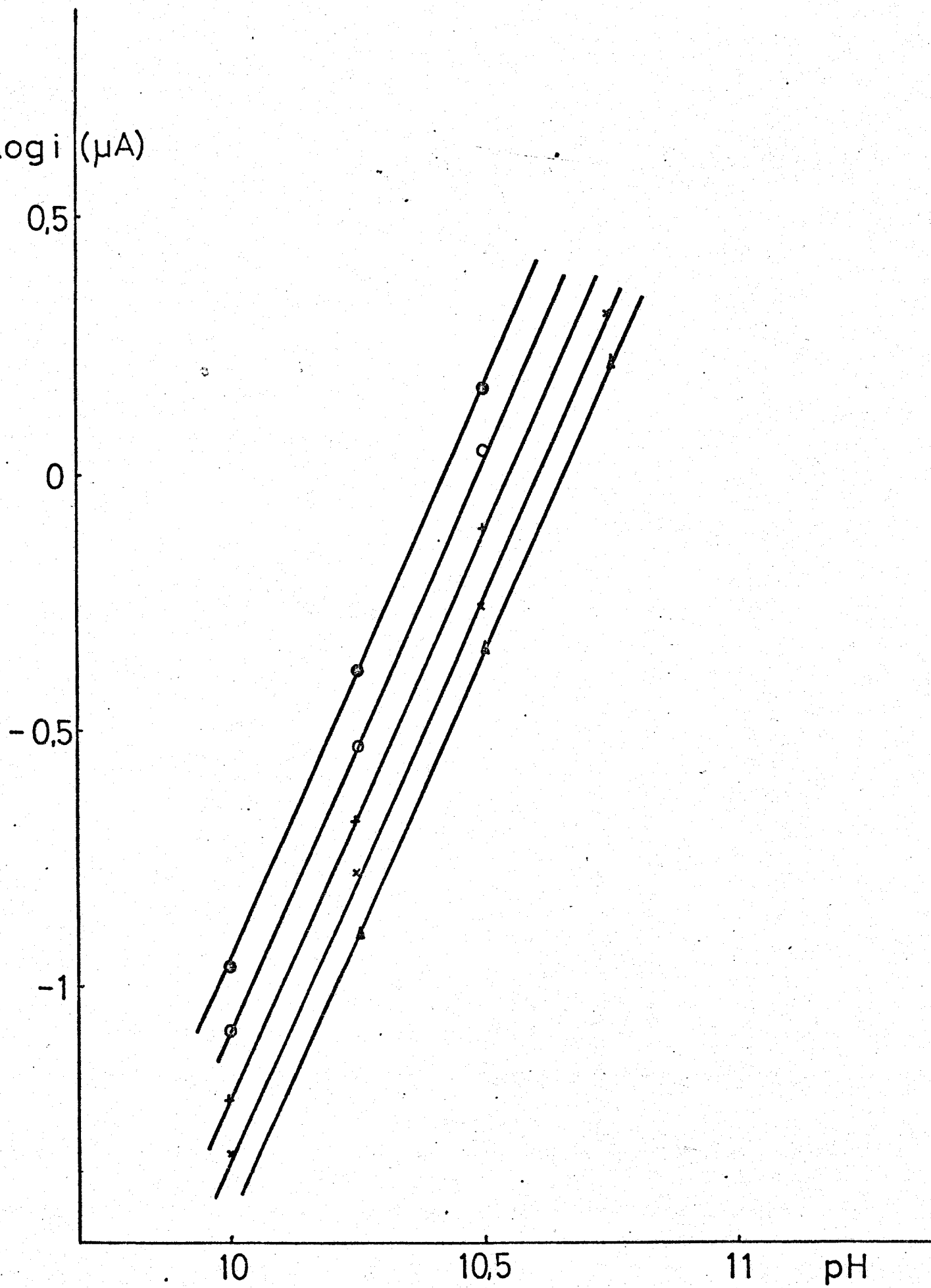


Figura 31. Orden electroquímico respecto al pH. 2ª onda. Potencial aplicado:  $\blacktriangle$  -90 mV.  $\times$  -85 mV.  $+$  -80 mV.  $\circ$  -75 mV.  $\bullet$  -70 mV

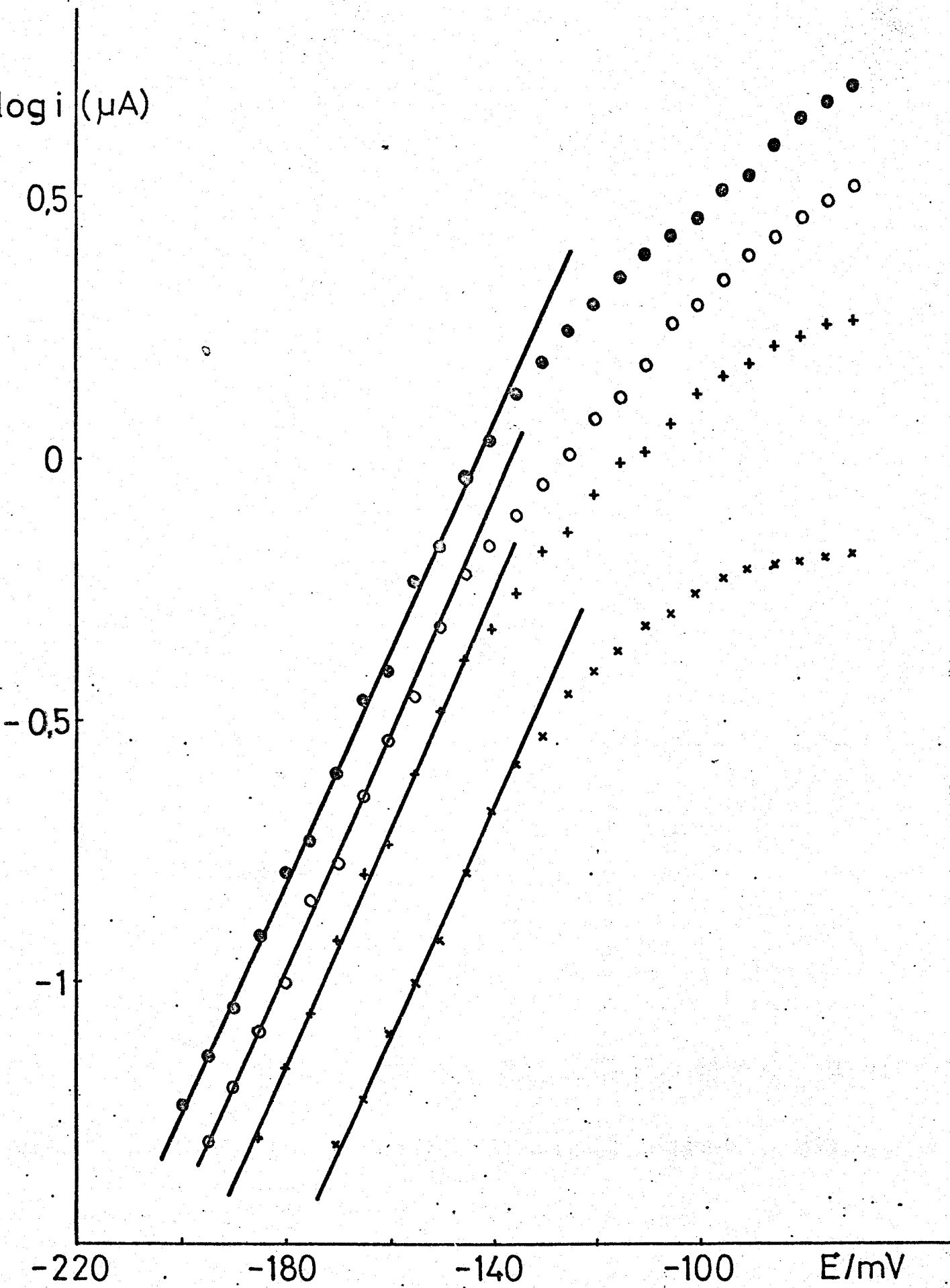


Figura 32. Representación de la ley de Tafel. 2ª onda. pH = 11,00.  
 Concentración de ácido D-araboascórbico:  $\times 10^{-4}$  M. +  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M.  
 $\circ 5 \cdot 10^{-4}$  M.  $\bullet 10^{-3}$  M.

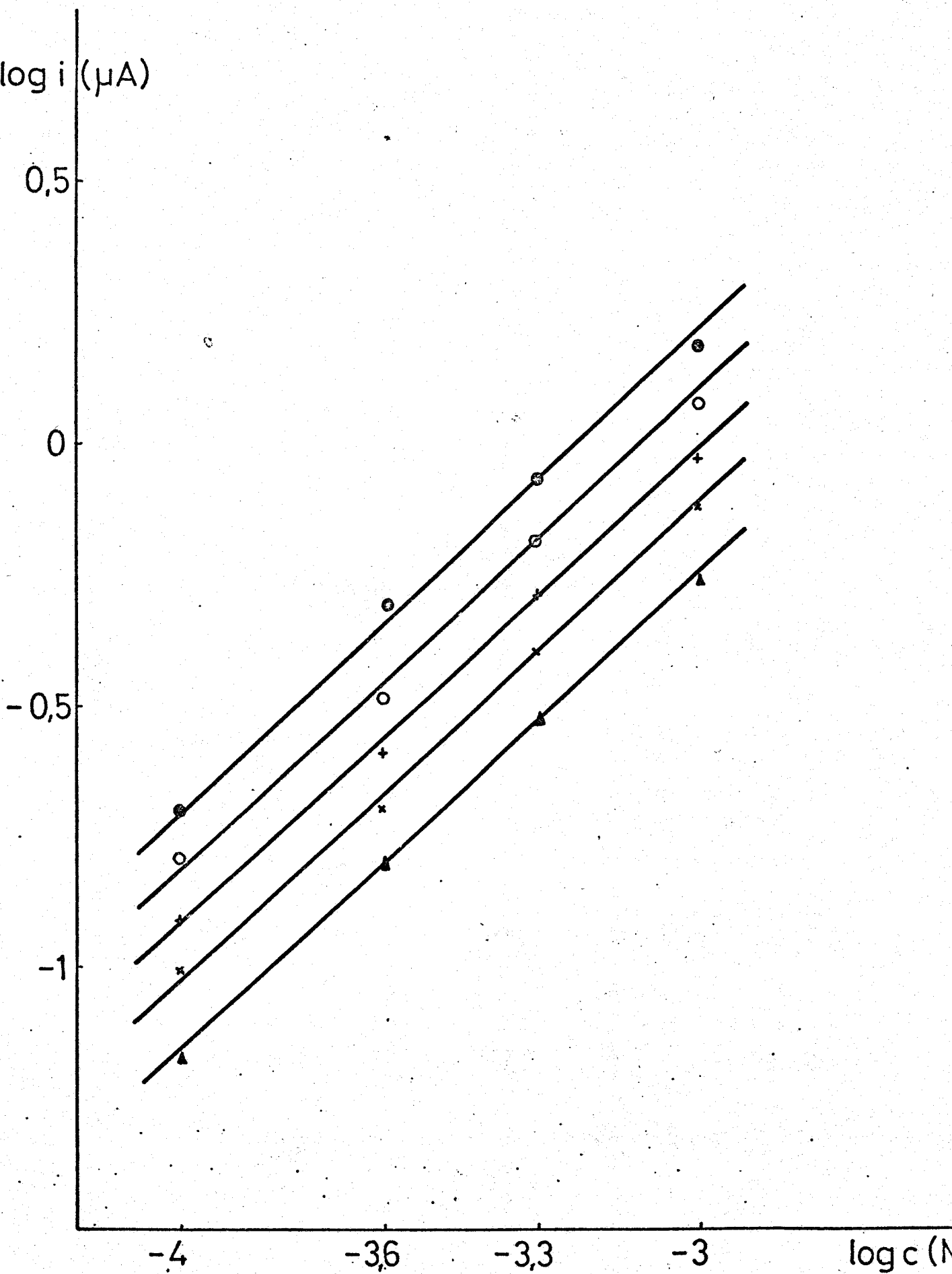


Figura 33 . Orden electroquímico respecto a la concentración de ácido D-araboascórbico. 2ª onda. pH = 11,00. Potencial aplicado:  $\blacktriangle$ -160 mV.  $\times$ -155 mV.  $+$ -150 mV.  $\circ$ -145 mV.  $\bullet$ -140 mV.

$\log i$  ( $\mu\text{A}$ )

0,5

0

-0,5

-1

-230

-190

-150

-110

E/mV

Figura 34. Representación de la ley de Tafel. 2ª onda. pH = 11,00.

Temperatura:  $\blacktriangle$  20°C.  $\times$  25°C.  $+$  30°C.  $\circ$  35°C.  $\bullet$  40°C.

13

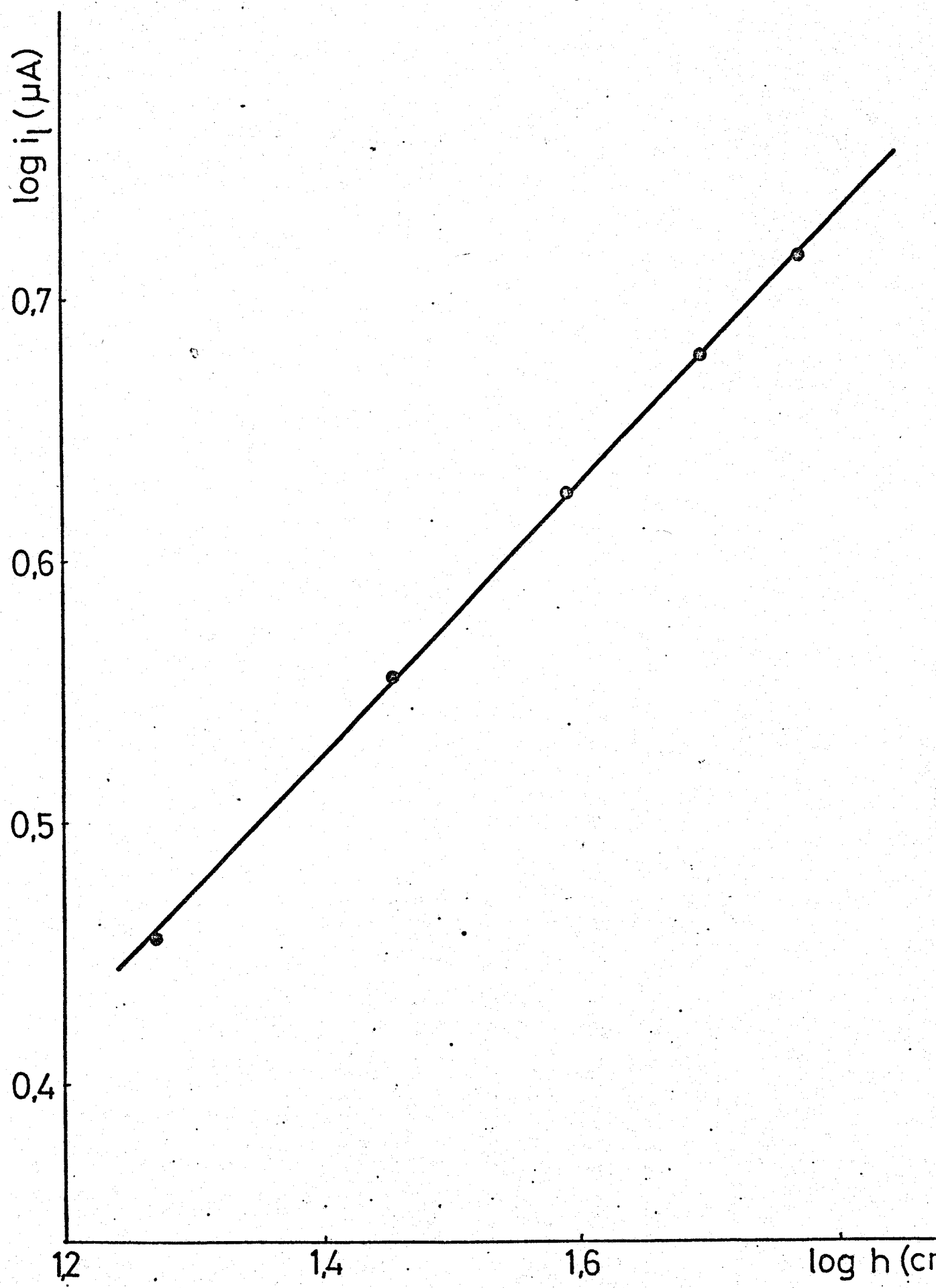


Figura 35. Variación de  $\log i_1$  con  $\log h$ . 2ª onda. pH = 11,00



$i/\mu A$   
15

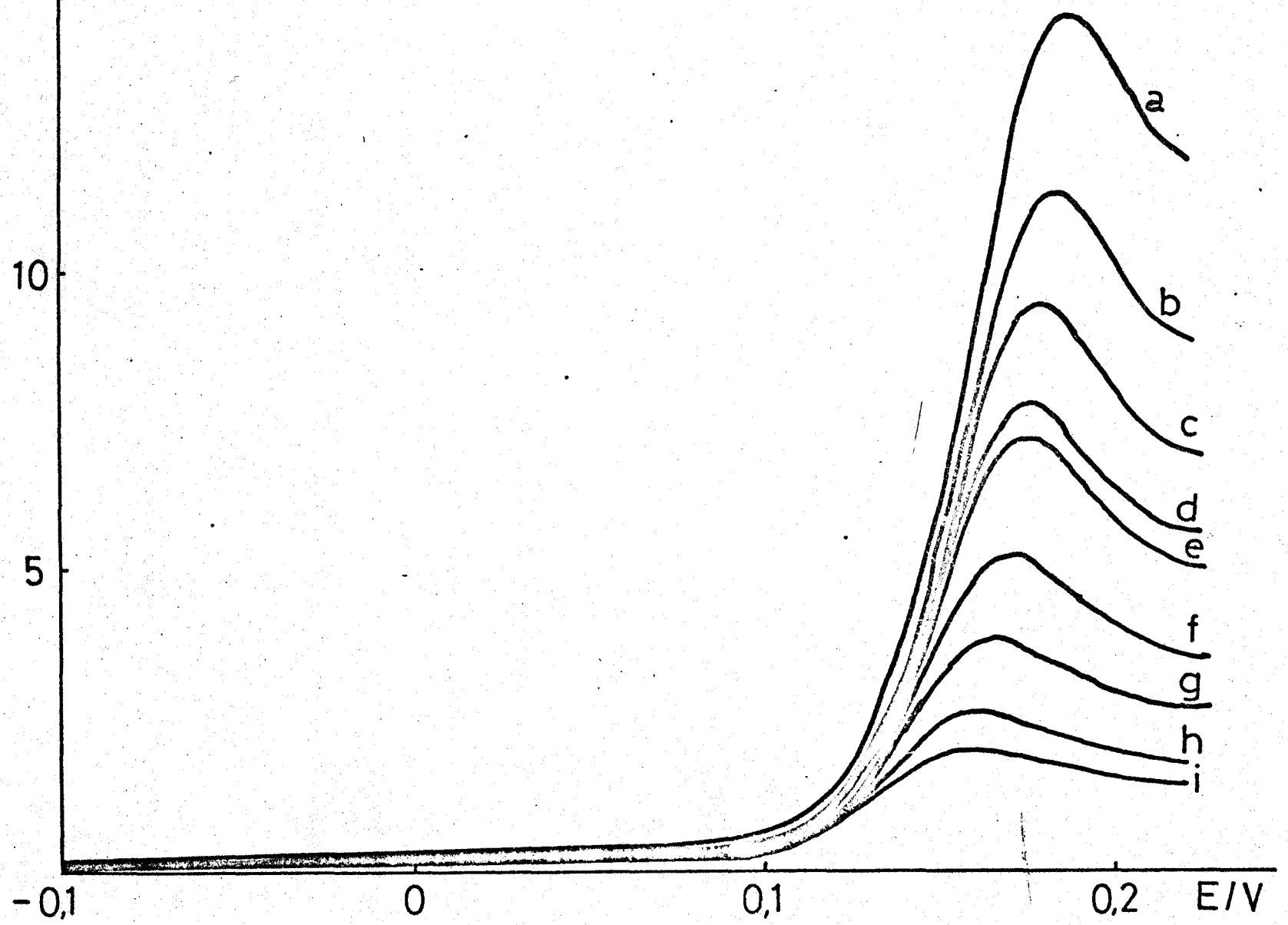


Figura 36. Voltametría. Curvas  $i-E$ . 1ª onda. pH = 3,00. Velocidades de barrido: a) 150  $mV \cdot seg^{-1}$ . b) 100  $mV \cdot seg^{-1}$ . c) 60  $mV \cdot seg^{-1}$ . d) 40  $mV \cdot seg^{-1}$ . e) 33,3  $mV \cdot seg^{-1}$ . f) 16,6  $mV \cdot seg^{-1}$ . g) 8,3  $mV \cdot seg^{-1}$ . h) 3,3  $mV \cdot seg^{-1}$ . i) 1,6  $mV \cdot seg^{-1}$ .

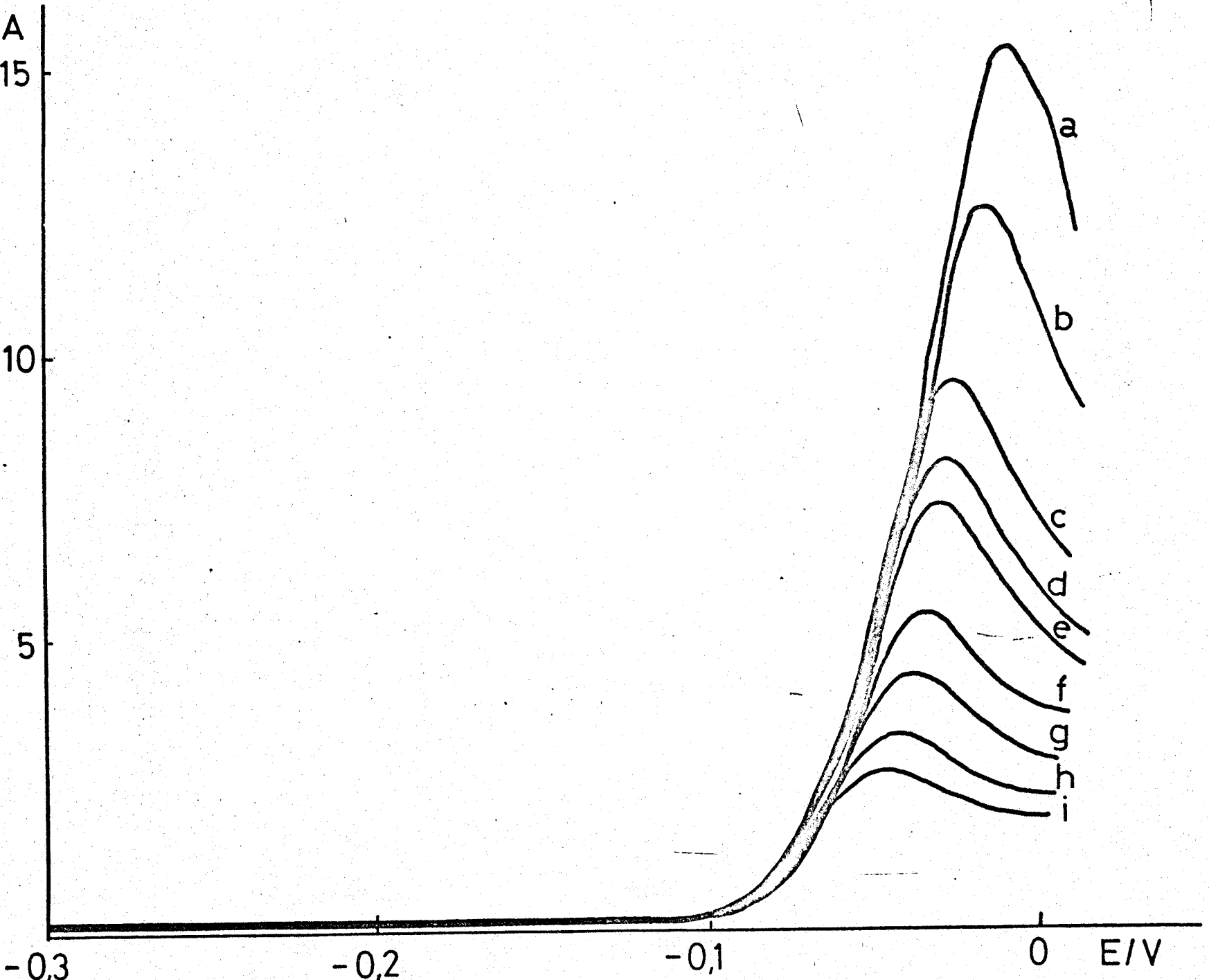


Figura 37. Voltmetria. Curvas  $i$ - $E$ . 1ª onda.  $\text{pH} = 7,00$ . Velocidades de barrido: a)  $150 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ . b)  $100 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ . c)  $60 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ . d)  $40 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ . e)  $33,3 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ . f)  $16,6 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ . g)  $8,3 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ . h)  $3,6 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ . i)  $1,6 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ .

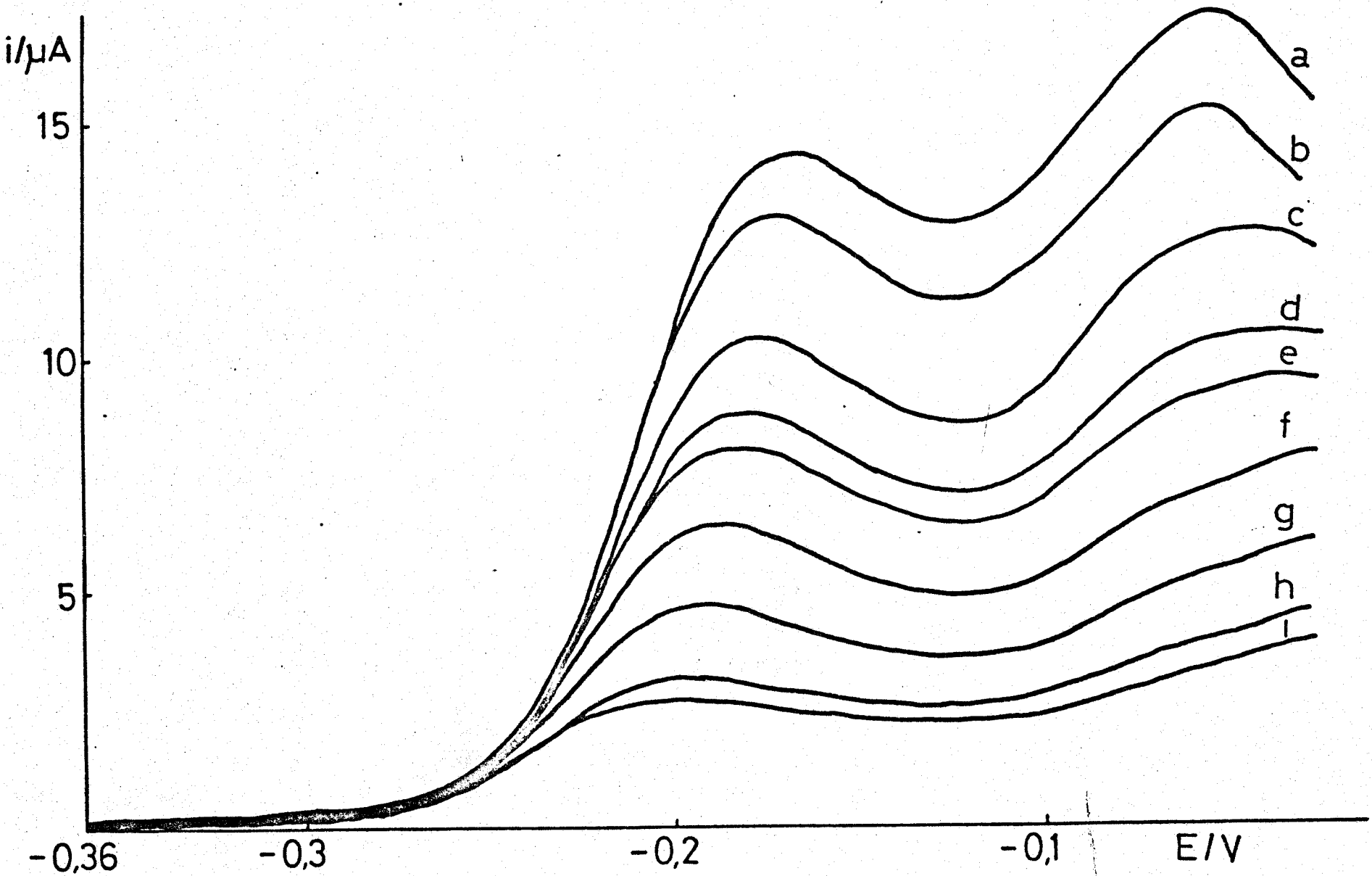
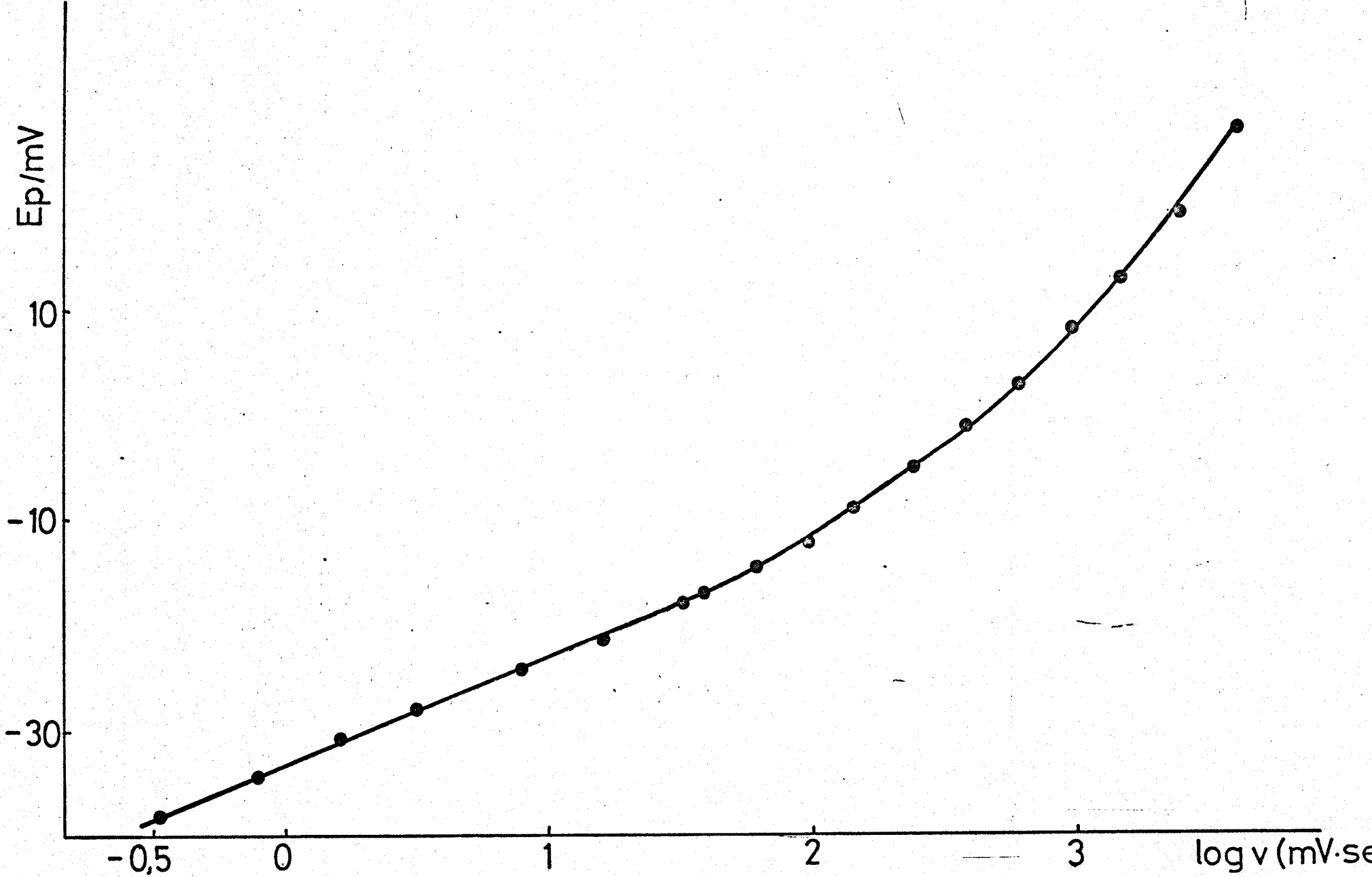


Figura 38. Voltametria. Curvas  $i$ - $E$ . 1ª y 2ª ondas.  $\text{pH} = 11,00$ .

Velocidades de barrido: a)  $150 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ . b)  $100 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ . c)  $60 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ . d)  $40 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ . e)  $33,3 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ . f)  $16,6 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ . g)  $8,3 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ . h)  $3,3 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ . i)  $1,6 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$

Figura 39. Variación de  $E_p$  con  $\log v$ . 1ª onda. pH = 7,00.



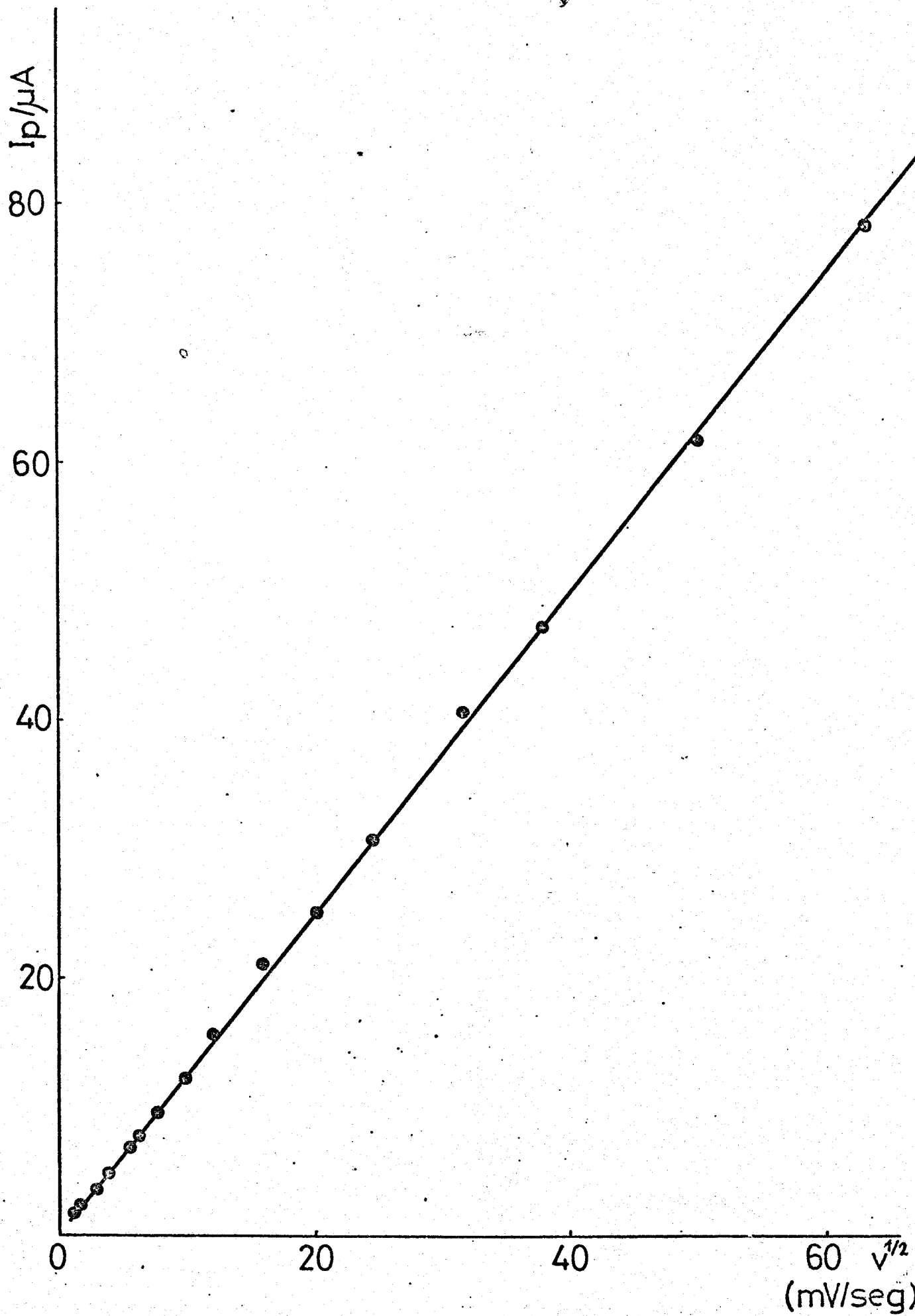
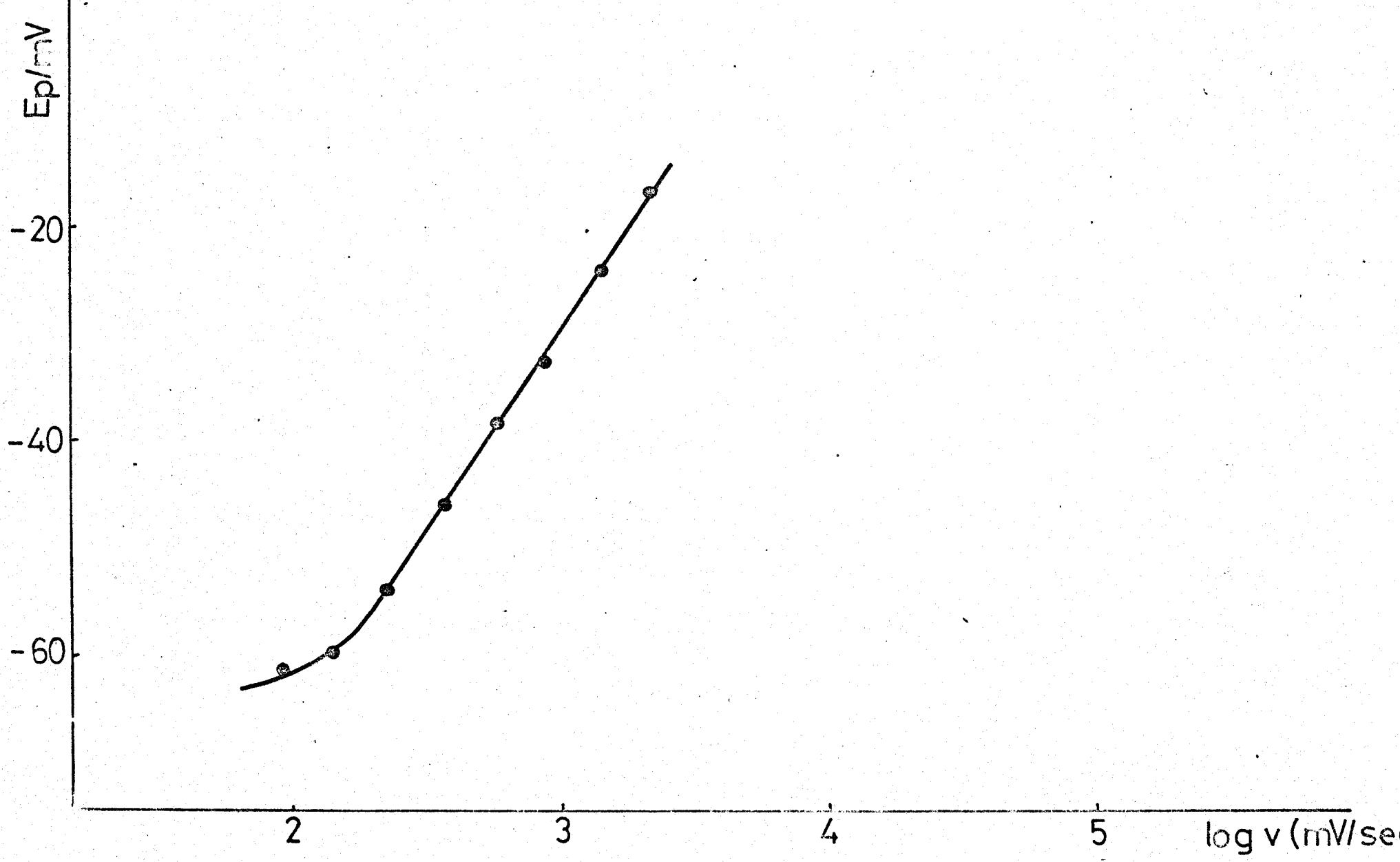


Figura 40 .Variación de  $I_p$  con  $v^{1/2}$ . 1ª onda. pH = 7,00.

Figura 41. Variación de  $E_p$  con  $\log v$ . 2a onda. pH = 11,00.



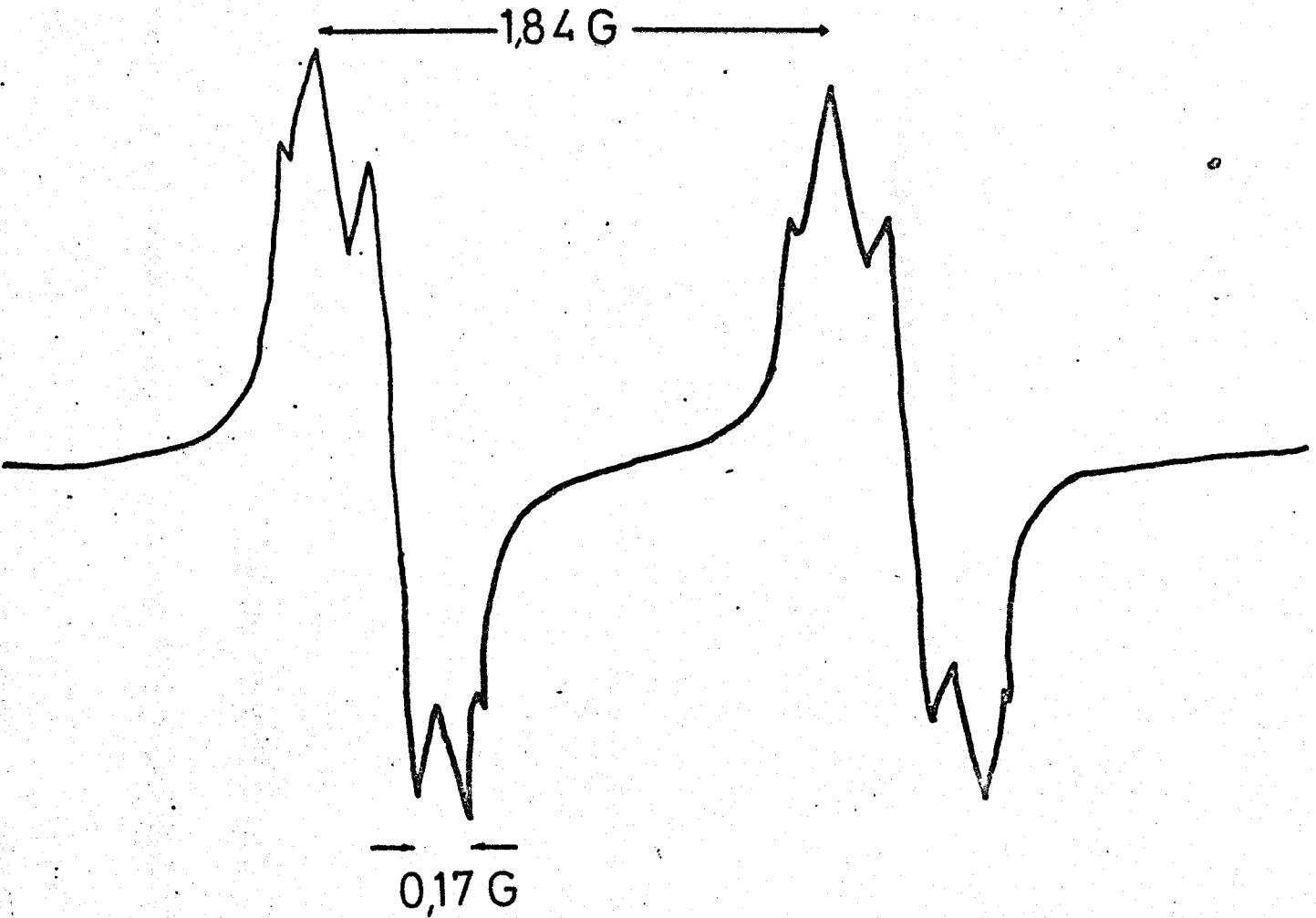


Figura 42. Primera derivada del radical obtenido en la electrolisis del ácido D-araboascórbico,  $\text{pH} = 6,00$ .  $H = 3389,0\text{G}$ .  $F = 9509,66\text{ MHz}$ .  $g = 2,0050$ .

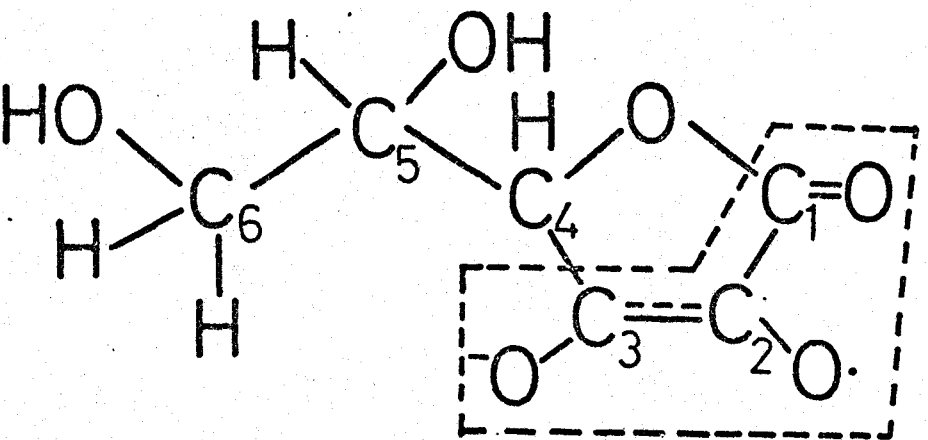


Figura 43 . Posible estructura del radical del ácido D-araboas-  
córico. (pH = 6,00).



DISCUSION DE LOS RESULTADOS

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.-

A la vista de los resultados obtenidos y expresados en la sección anterior, parece evidente que existe una marcada diferencia en cuanto al mecanismo de oxidación del ácido D-araboascórbico en medios ácidos, neutros y básicos. Por lo tanto, debemos hacer una clara distinción entre reacciones globales, secuencias o etapas de reacción, etapas determinantes y demás factores según la acidez del medio considerado.

Sin embargo, antes de desarrollar los diferentes esquemas reaccionales para cada caso, vamos a discutir los resultados polarográficos y voltamétricos que nos pueden dar una idea de los mecanismos considerados en forma global. Para ello, en primer lugar, vamos a estudiar las características de cada onda por separado.

PRIMERA ONDA.-

En primer lugar, el proceso de transferencia electrónica origen de la primera onda es reversible, ya que la representación de  $E$  vs.  $\log \bar{i}/\bar{i}_d - \bar{i}$  es una línea recta cuya pendiente, 30 mV, coincide con el valor teórico para un proceso reversible en el que se intercambian dos electrones, cosa puesta de manifiesto de los datos microculombimétricos. Además la variación del potencial de onda media con la temperatura está de acuerdo con esta conclusión ( 1 mV por grado centígrado).

El estudio de la influencia de la columna de mercurio sobre la intensidad máxima a todos los potenciales dentro del intervalo de descarga, nos permite hacer la siguiente discusión:

1.- En primer lugar, la variación de la corriente límite con  $h^{\frac{1}{2}}$  nos permite distinguir entre procesos regidos por difusión y procesos precinéticos. Nuestros resultados nos indican que la representación de  $i_1$  vs.  $h^{\frac{1}{2}}$  es una línea recta (pendiente  $\log i_1$  vs.  $\log h$  igual a 0,5), lo que nos pone de manifiesto que  $i_1$  es directamente proporcional a  $m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$ .

Podemos concluir, por consiguiente, que al sobrevoltaje necesario para obtener la salida de la onda, el mecanismo está gobernado por difusión, conclusión reafirmada además por el coeficiente de temperatura de  $i_1$ , 1,1% por grado centígrado.

2.- Según hemos visto, el estudio a sobrevoltajes elevados nos permite distinguir entre mecanismos precinéticos y

mecanismos regidos por difusión, pero no podemos distinguir entre estos últimos y procesos regidos por una reacción post-cinética, puesto que en los dos casos  $i_1$  es proporcional a  $m^{2/3} t^{1/6}$ .

Para distinguir entre estos últimos es necesario discutir los resultados obtenidos a distintos valores de potencial aplicado.

Así, para un proceso reversible<sup>33</sup>, la corriente máxima es siempre proporcional a  $h^2$  para cualquier valor de potencial.

Sin embargo, para un proceso postcinético<sup>13</sup> o irreversible<sup>17</sup>, la corriente máxima en el pié de la onda, es decir, a potenciales en los que se cumple que  $(i_{max}/i_d)$  es menor que 0,2, es independiente de la altura de mercurio ya que es proporcional a  $m^{2/3} t^{2/3}$ . Para los potenciales correspondientes a la salida de la onda, es decir, a potenciales en los que se cumple que  $(i_{max}/i_d) > 0,8$ , la corriente máxima sí es proporcional a  $h^2$ .

Nuestros resultados nos indican que se cumplen las premisas anteriores, por lo que, como el proceso no es irreversible, es evidente que el mecanismo de reacción correspondiente a la primera onda es postcinético.

Otra prueba adicional sobre este hecho es la variación de  $E_{1/2}$  con el tiempo de goteo en la zona de difusión. Kern<sup>5</sup> establece que para un esquema reaccional del tipo que nos ocupa, se cumple:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln 0,65 - \frac{RT}{2nF} \ln k - \frac{RT}{2nF} \ln t_d$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción postcinética y  $t_d$  el tiempo de goteo en la zona de difusión.

Según esta expresión, la representación de  $E_{1/2}$  vs.  $\log t_d$  debe ser una línea recta de pendiente  $-\frac{2,3RT}{2nF}$ . Los resultados expuestos por nosotros están de acuerdo con esta variación.

Por otra parte, Guidelli<sup>13</sup> establece que para un proceso reversible simétrico, que evidentemente no es nuestro caso, o para un proceso postcinético en el que la etapa química que sigue a la transferencia es de primer o pseudo primer orden con respecto al producto electroódico,  $E_{1/2}$  es independiente de la concentración de la especie electroactiva, lo que está en completo acuerdo con nuestros resultados.

Así pues, determinado ya que la reacción química que sucede a la de transferencia electrónica es de primer o pseudo primer orden, podemos postular que la reacción subsiguiente, en el intervalo de pH en que aparece solo la primera onda, es la hidratación de un grupo carbonilo formado en la oxidación del grupo endiol del ácido D-araboascórbico. Este hecho, además, está de acuerdo con lo predicho por algunos autores<sup>5-6</sup> para compuestos con grupos análogos a los de este ácido.

Puesto que la reacción se realiza en disoluciones acuosas, el sistema será cinéticamente de pseudo primer orden.

Pasamos a continuación a discutir los resultados voltamétricos, en lo que respecta a esta primera trans-

ferencia, que como veremos confirman los resultados polarográficos.

En primer lugar, nuestros resultados nos indican la existencia de una onda anódica de oxidación del ácido D-araboascórbico, pero no obtenemos la correspondiente onda catódica. Este hecho, en principio, podría hacer suponer que el proceso de transferencia es totalmente irreversible, en contra de los resultados polarográficos que nos indican que el proceso es reversible. Ahora bien, también hemos ya establecido que a la etapa de transferencia le sucede una etapa química en la que el producto de oxidación desaparece.

Este hecho nos permite calcular, de manera muy aproximada, el límite inferior del valor de la constante de velocidad de la reacción postcinética, ya que si ésta es lo suficientemente rápida para hacer desaparecer la forma oxidada antes de que pueda tener lugar el proceso de reducción, no aparecerá, evidentemente, onda catódica aunque el proceso de transferencia sea reversible.

Por consiguiente, el hecho de que no encontremos onda catódica es debido a que la máxima velocidad de barrido triangular que podemos alcanzar con nuestro sistema es de  $40 \text{ V} \cdot \text{seg}^{-1}$  y por ello, tomando  $0,5 \text{ V}$  como valor máximo de separación entre los picos anódico y catódico para que pudiéramos detectar la onda catódica, la constante de velocidad debería ser aproximadamente del orden de  $10^2 \text{ seg}^{-1}$ .

Por otra parte, la forma de variación de  $E_p$  con la velocidad de barrido nos indica que al proceso de transferencia le sigue una reacción química muy desplazada hacia la formación del compuesto inactivo, siendo la trans-

ferencia de carga reversible<sup>34</sup> en concordancia con los resultados polarográficos.

Además, la variación lineal de la intensidad de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, nos indica que al valor del potencial de pico, el proceso está regido por difusión<sup>35</sup>.

#### SEGUNDA ONDA.-

La segunda onda anódica, que como ya hemos indicado, aparece en medios básicos, muestra un comportamiento muy interesante.

En primer lugar, la pendiente de la recta  $E$  vs  $\log \bar{i}/\bar{i}_d - \bar{i}$  es la correspondiente a un proceso irreversible en el que se intercambian dos electrones; ya hemos visto que nuestros resultados nos indican que el proceso es bielectrónico. La variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  con la concentración y temperatura nos indican también la irreversibilidad del proceso.

Por otra parte, la influencia de la altura de la columna de mercurio sobre la intensidad límite, nos muestra que a los potenciales correspondientes a la salida de la onda, el proceso está regido por difusión, cosa puesta de manifiesto por el valor de la pendiente, 0,51, de la recta  $\log i_1$  vs.  $\log h$ .

Así, en principio, podríamos admitir que la especie responsable de la segunda transferencia se deriva del producto de oxidación del ácido D-araboascórbico, por ruptura del anillo de lactona( del ácido D-araboascórbico o

- 121 -

del producto de oxidación, ya lo discutiremos más adelante) y posterior enolización, como hemos indicado en la identificación de productos de reacción.

La discusión hecha hasta aquí sobre la segunda onda, nos induce a pensar que el mecanismo de esta transferencia sería precinético, suposición confirmada por los datos voltamétricos.

Según Nicholson<sup>34</sup>, un mecanismo precinético con transferencia de carga irreversible, a lentas velocidades de barrido, posee una curva  $i-E$  en la que en vez de un pico se forma una meseta. Al aumentar la velocidad de barrido hay una conversión gradual de meseta a pico.

Como ya hemos indicado en nuestros resultados, la curva  $i-E$  tiene forma de meseta hasta velocidades de barrido de aproximadamente  $60 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$  y a partir de esta velocidad, la curva posee un pico. Como vemos, esto está de acuerdo con un esquema precinético.

La variación del potencial de pico con el logaritmo de la velocidad de barrido, en el margen de velocidades en que se pueden medir los potenciales de pico, está de acuerdo con una etapa de transferencia irreversible.

Determinado pues, que nos encontramos en esta segunda transferencia ante un mecanismo precinético, el hecho de que polarográficamente, la segunda onda esté regida en su salida por difusión, nos indica claramente que la reacción precinética debe ser muy rápida.



Una vez realizada la discusión sobre parte de los datos polarográficos y datos voltamétricos para las dos transferencias, vamos a pasar a discutir los datos obtenidos de corrientes máximas, órdenes de reacción y demás factores, con el fin de determinar el mecanismo o posibles mecanismos de oxidación del ácido D-araboascórbico a potenciales correspondientes al pié de la onda polarográfica.

Claramente se observa que debemos hacer una distinción neta entre el mecanismo de oxidación en cada zona de pH y para cada transferencia. Por esta razón, vamos a dividir nuestro estudio en mecanismo en medios ácidos, neutros y básicos y dentro de la zona alcalina, trataremos el mecanismo de la primera transferencia y el de la segunda por separado.

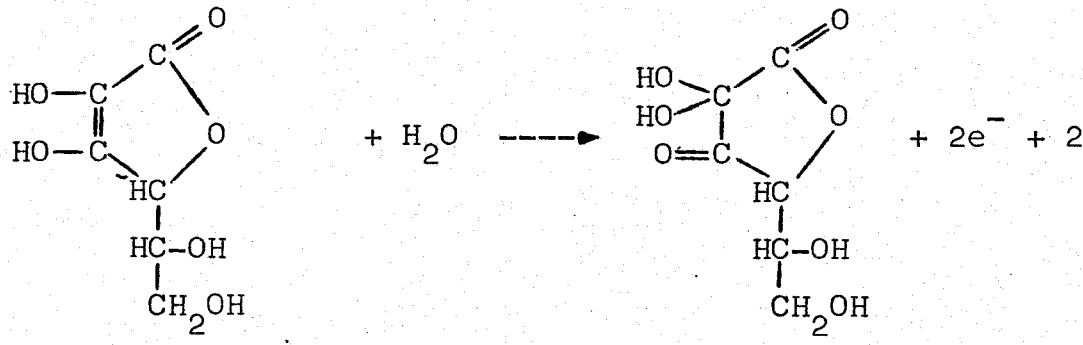
MECANISMO DE OXIDACION DEL ACIDO D-ARABOASCORBICO EN MEDIO ACIDO ( pH = 3-4 ).-

En primer lugar, vamos a tratar de determinar la reacción global.

La representación de  $E_{\frac{1}{2}}$  de la primera onda, única como hemos indicado, que aparece en medios ácidos, con el pH es una línea recta de pendiente  $-0,059$  V.

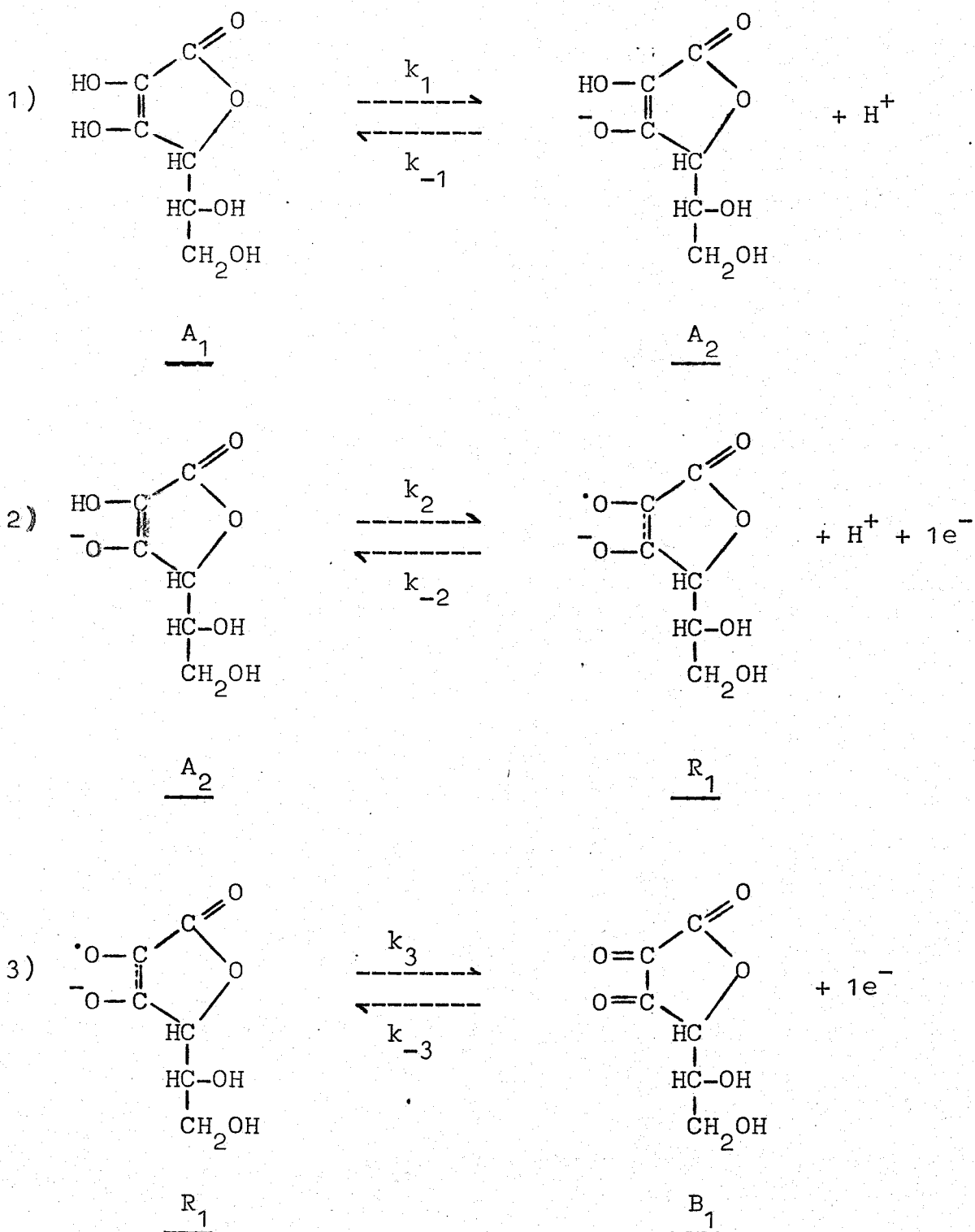
Un proceso de transferencia bielectrónico y reversible con este valor de pendiente, corresponde a un esquema reaccional en el que se intercambian dos protones. Nuestros resultados también nos han indicado que el producto de oxidación, ácido dehidro-D-araboascórbico, experimenta una hidratación de grupo carbonilo.

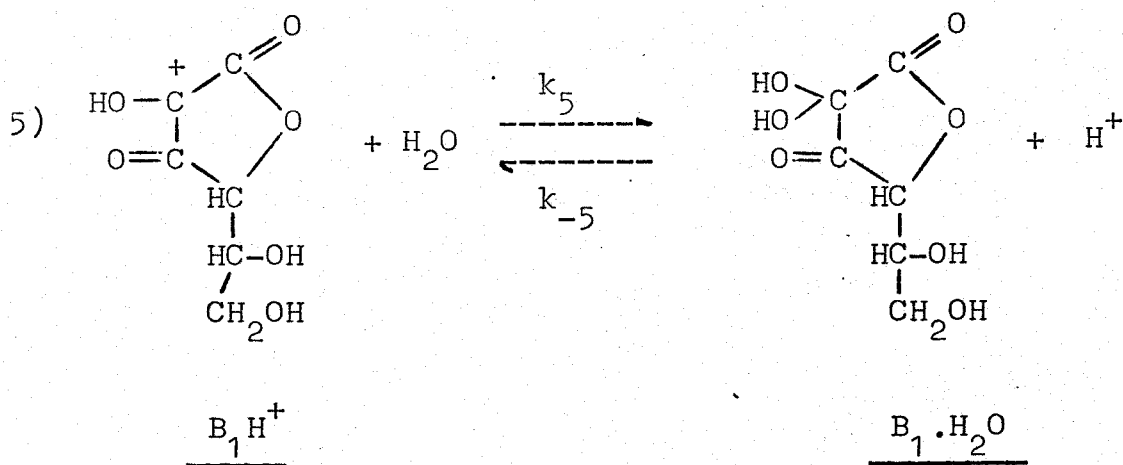
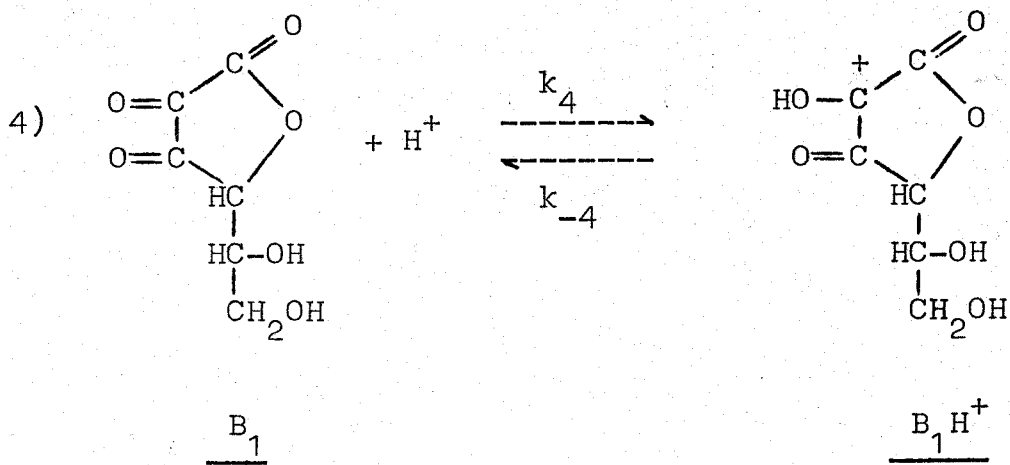
Podemos entonces determinar que el esquema global en medio ácido, será:



Los distintos pasos de esta reacción global ya han sido discutidos con anterioridad. En primer lugar, en medios ácidos existirá un equilibrio entre el ácido D-araboascórbico y su forma monodisociada, ésta se descargará en

el electrodo de mercurio formándose un radical libre que en una posterior transferencia de un electrón originará el ácido dehidro-D-araboascórbico que se hidratará mediante un mecanismo normal de hidratación de grupos carbonilos<sup>36</sup>.





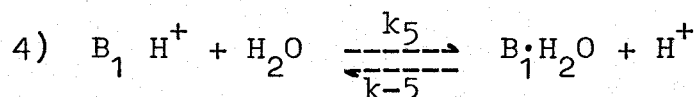
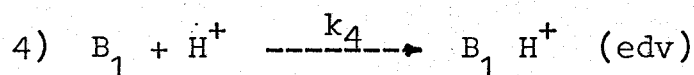
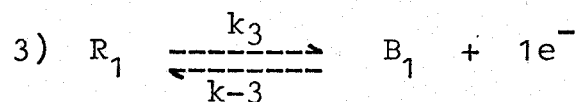
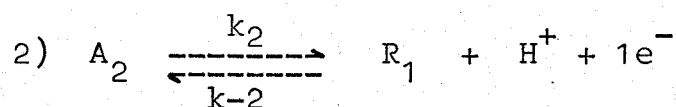
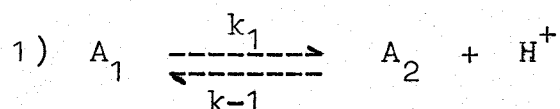
Es evidente que el compuesto  $\text{B}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$  puede hidratar otros grupos carbonilos.

Una vez desarrollado este esquema como posible mecanismo, el procedimiento a seguir será calcular la función  $i = E'(E)$  teórica para cada caso según que etapa sea la determinante de la velocidad, es decir, propondremos todas las etapas como determinantes y calcularemos todas las funciones  $i = E'(E)$ ; a continuación compararemos los resultados teórico obtenidos con los experimentales para comprobar la validez

del esquema propuesto.

1.- Podemos desechar, en principio, la etapa 1 como determinante de la velocidad, ya que difícilmente una etapa de disociación de un ácido puede ser determinante, además, en este caso, el mecanismo origen de la primera transferencia sería precinético, en contra de los datos experimentales.

2.- Consideremos la etapa 4, la determinante de la velocidad de reacción. En este caso, el esquema sería:



Considerando que todas las etapas anteriores a la 4 se encuentran en equilibrio, obtenemos, para el valor de la intensidad anódica en el pié de la onda, la expresión:

$$i = 2F \frac{K_1 K_2 K_3 k_4}{K_1 + C_{H^+}} \frac{C_T}{k_1} \exp \left[ \frac{2FE}{RT} \right]$$

donde  $C_T$  es la concentración total de ácido D-araboascórbico, y las  $K_i$  son las constantes de los equilibrios correspondientes.

Antes de comparar los valores teóricos de diversos factores deducidos de esta función vamos a hacer una discusión sobre el coeficiente de transferencia anódico  $\alpha_a(1)$ .

Experimentalmente hemos encontrado que  $\alpha_a(1) = 1,5$  y  $n = 2$ . Es sobradamente conocida la relación:

$$\alpha_a(1) = \frac{\bar{\gamma}}{j} + r\beta$$

donde  $\bar{\gamma}$  es el número de etapas de transferencia electrónica antes de la edv.  $j$ , número estequiométrico, número de veces que se repite la etapa determinante de la velocidad.  $r$  número de electrones que se intercambian en la edv. y  $\beta$  factor de simetría.

Evidentemente:

$$1,5 = \frac{\bar{\gamma}}{j} + r\beta \quad (1)$$

a) Lógicamente  $r$  solo puede valer 1 ó 0 según la etapa determinante sea una etapa de transferencia o una reacción química.

Supongamos que  $r = 0$ . La expresión (1) quedará:

$$\frac{\bar{\gamma}}{j} = 1,5$$

tanto  $\vec{\gamma}$  como  $\nu$  son números enteros positivos. La relación más pequeña entre  $\vec{\gamma}$  y  $\nu$  que puede valer 1,5 es  $\frac{\vec{\gamma}}{\nu} = \frac{3}{2}$ ; ahora bien,  $\vec{\gamma} \leq 2$  ya que  $n = 2$ . Entonces, evidentemente,  $r \neq 0$ . Así pues,  $r = 1$ .

b) La expresión (1) quedará ahora:

$$1,5 = \frac{\vec{\gamma}}{\nu} + \beta$$

Como  $r = 1$ ,  $\vec{\gamma}$  sólo puede valer 1 ó 0 ya que  $n = 2$ . Si  $\vec{\gamma} = 0$ ,  $\beta = 1,5$ , lo cual es absurdo físicamente ya que  $\beta < 1$ .

En consecuencia  $\vec{\gamma} = 1$ .

c) La expresión (1) da lugar:

$$1,5 = \frac{1}{\nu} + \beta$$

Si  $\vec{\gamma} = 1$  y  $r = 1$ , ya hemos tomado los dos electrones de la transferencia, luego  $\nu = 1$ .

d) La expresión (1) dará para  $\beta$  :

$$\beta = 1,5 - 1 = \underline{\underline{\underline{0,5}}}$$

Pasamos, entonces, a comparar los valores teóricos de diversos factores con los experimentales. El resultado se expresa en el siguiente cuadro:

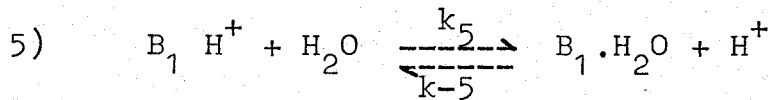
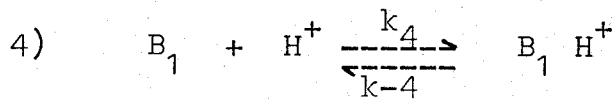
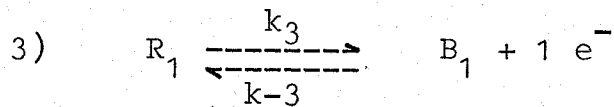
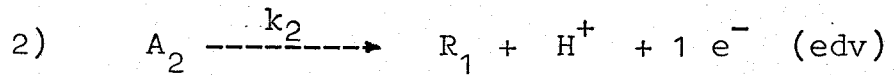
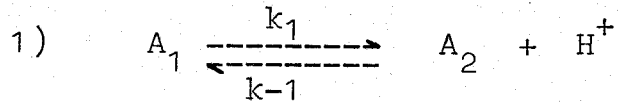
	Valores teóricos	Valores experimentales
Pendiente de Tafel $\frac{\partial E}{\partial \log i}$	29,6 mV	38 mV
Orden respecto a la concentración de ácido D-araboascórbico $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_T}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1	1
Orden respecto al pH $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1 para $K_1 \ll C_{H^+}$	2
Coefficiente de transferencia $\alpha_a(1)$	2	1,5
nº etapas de transferencia antes de la edv. $\bar{\gamma}$	2	1
nº estequiométrico. $\nu$	1	1
nº electrones en edv. $\tau$	0	1
Factor de simetría. $\beta$	---	0,5

Es evidente, pues, que el esquema propuesto no es consistente con los datos experimentales.

3.- Si consideramos la etapa 5 como edv, observaríamos resultados análogos a los del esquema anterior. Por otra parte, el valor experimental  $r=1$ , nos está indicando que la edv debe ser una etapa de transferencia.



4.- Consideremos la etapa 2 como determinante de la velocidad de reacción. El esquema sería:



El valor de la intensidad anódica en el pie de la onda vendrá dado por la expresión:

$$i = 2F \cdot K_1 \cdot k_2 \cdot \frac{C_T}{K_1 + C_{H^+}} \exp \left[ (1 - \beta) FE/RT \right]$$

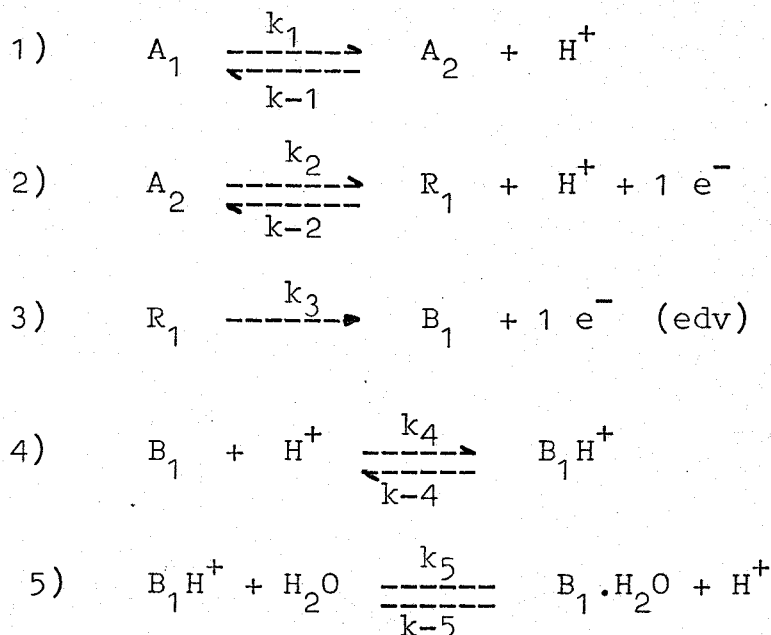
Los valores teóricos deducidos del esquema general y de esta expresión y los experimentales se exponen en el siguiente cuadro:

	Valores teóricos	Valores experimentales
Pendiente de Tafel $\frac{\partial E}{\partial \log i}$	118,2 mV	38 mV
Orden respecto a la concentración de ácido D-araboscórbico $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_T}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1	1
Orden respecto al pH $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1 para $K_1 \ll C_{H^+}$	2
Coeficiente de transferencia $\alpha_a(1)$	0,5	1,5
nº etapas de transferencia antes de la edv. $\bar{\gamma}$	0	1
nº estequiométrico. $\checkmark$	1	1
nº electrones en edv. $\checkmark$	1	1
Factor de simetría. $\beta$	0,5	0,5

Consecuentemente, el esquema reaccional propuesto tampoco es válido para explicar los resultados experimentales.

5.- Por último, consideremos la etapa 3 la edv.

El esquema reaccional quedará de la forma:



El valor de la intensidad anódica en el pié de la onda vendrá dado por la expresión:

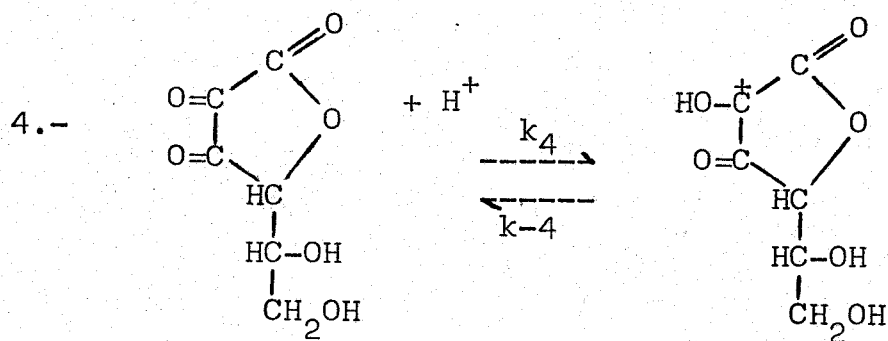
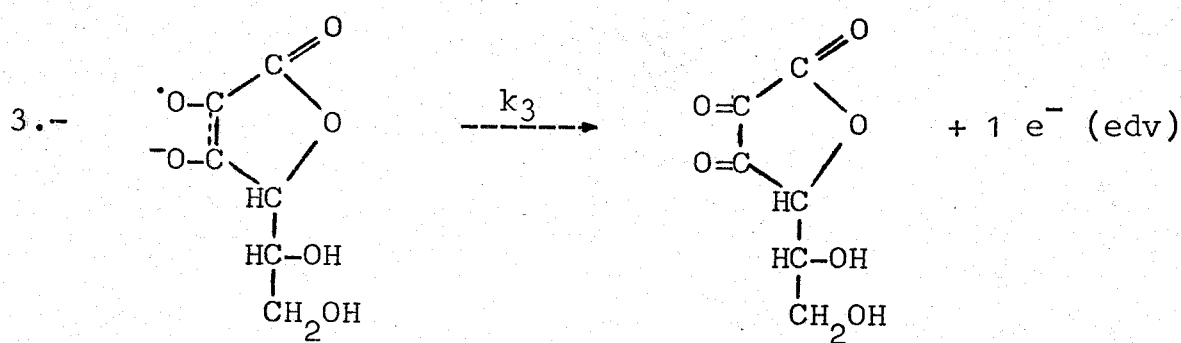
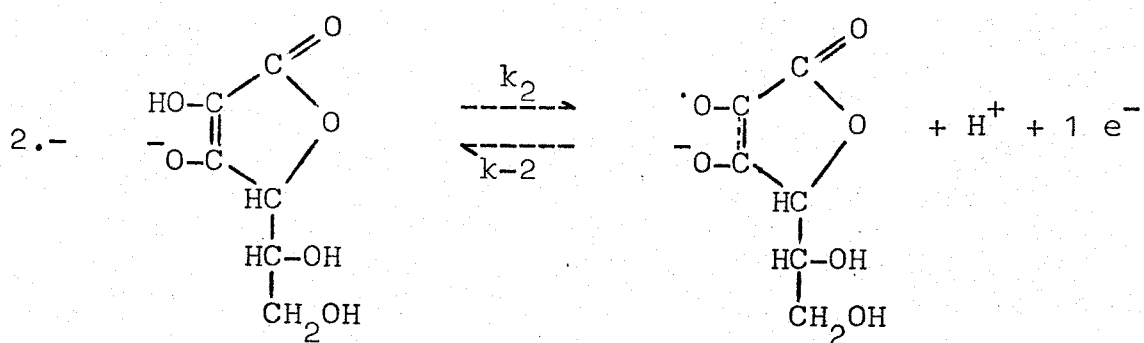
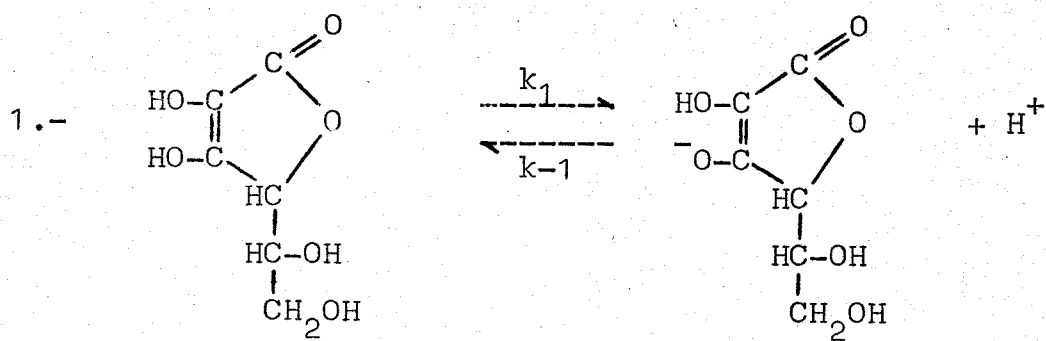
$$i = 2F K_1 K_2 k_3 \frac{C_T}{K_1 C_{H^+} + C_{H^+}^2} \exp \left[ (2 - \beta) FE/RT \right]$$

La comparación entre los valores teóricos deducidos del esquema general y los resultados experimentales se expone en el siguiente cuadro:

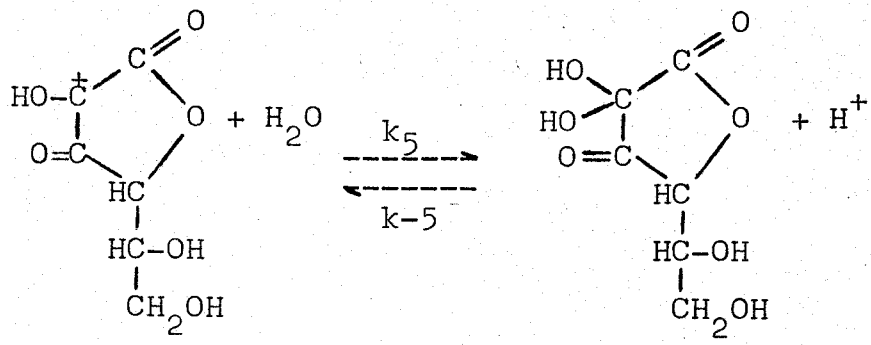
	Valores teóricos	Valores experimentales
Pendiente de Tafel $\frac{\partial E}{\partial \log i}$	39,3 mV	38 mV
Orden respecto a la concentración de ácido D-araboascórbico $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_T}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1	1
Orden respecto al pH $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	2 para $K_1 \ll C_{H^+}$	2
Coefficiente de transferencia $\alpha_a(1)$	1,5	1,5
nº etapas de transferencia antes de la edv. $\checkmark$	1	1
nº estequiométrico. $\checkmark$	1	1
nº electrones en la edv. $\checkmark$	1	1
Factor de simetría. $\beta$	0,5	0,5

Evidentemente el esquema reaccional propuesto con la etapa 3 como determinante es el que se ajusta a los datos experimentales.

Podemos concluir, pues, que en base a nuestros resultados, el mecanismo de oxidación del ácido D-araboascórbico en medio ácido ( pH = 3-4 ) a los potenciales correspondientes al pié de la onda, transcurre según el esquema:



5.-



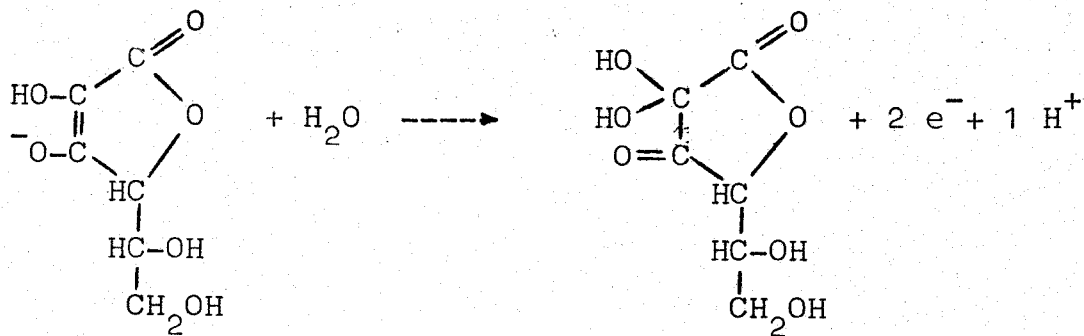
MECANISMO DE OXIDACION DEL ACIDO D-ARABOASCORBICO EN  
MEDIO NEUTRO ( pH = 6-7 ).-

El comportamiento del ácido D-araboascórbico en medio neutro, según se deduce de nuestros resultados experimentales, es bastante parecido al comportamiento en medio ácido. Así, observamos que la intensidad de difusión, pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia y orden respecto a la concentración, entre otros factores, son idénticos. La invariabilidad de la pendiente de Tafel y coeficiente de transferencia nos induce a pensar que la etapa determinante de la velocidad en el pié de la onda va a seguir siendo la segunda transferencia electrónica.

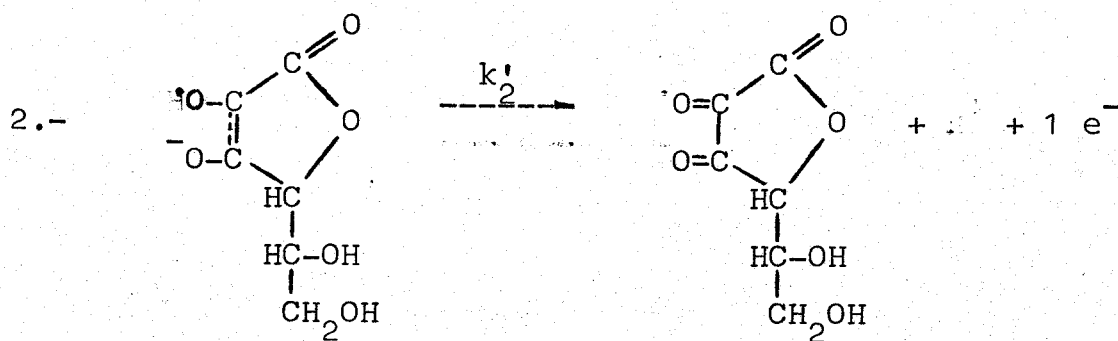
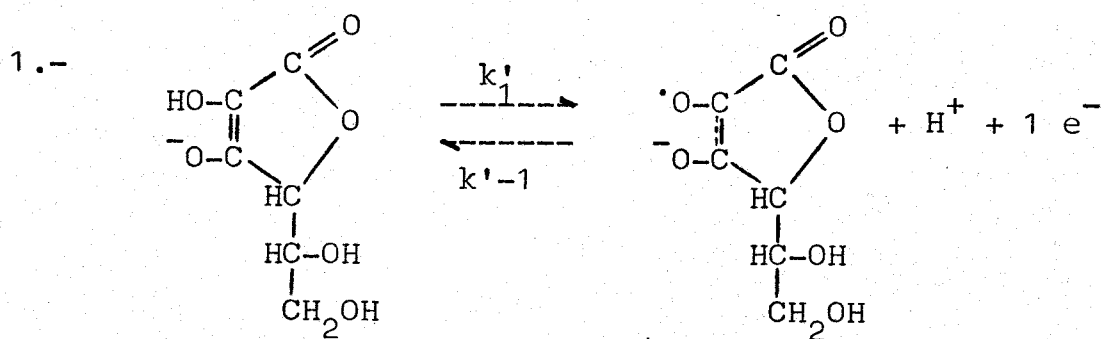
Los datos en que ambos mecanismos difieren son el orden con respecto al pH y la pendiente de la representación  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH.

El valor de la pendiente de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH,  $-0,029$  nos indica que un solo protón se transfiere en la reacción global. Esto es consecuente con el hecho de que la forma monodisociada del ácido D-araboascórbico debe ser la que se encuentre en proporción muy superior en el seno de la disolución, ya que el pK, de este ácido es aproximadamente 4,5 como se deduce de la variación de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH.

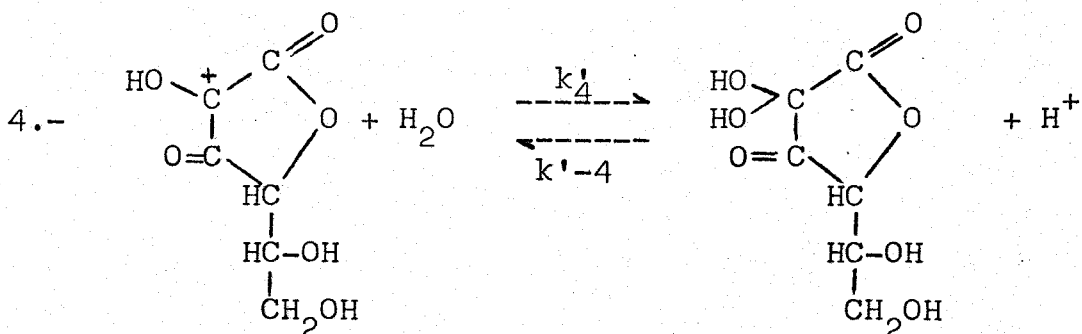
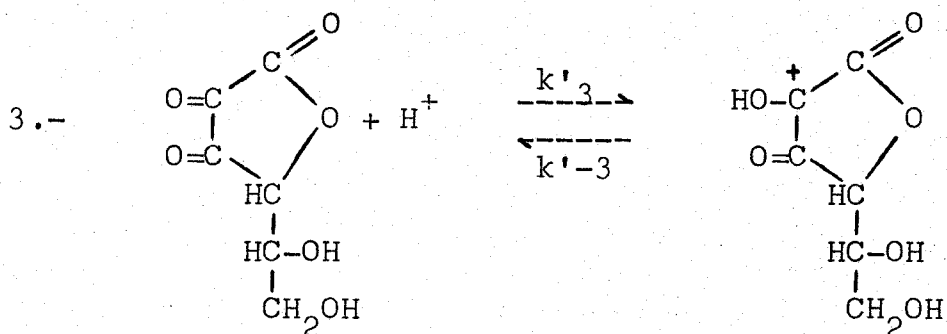
Por tanto, podemos proponer como reacción global:



El esquema reaccional, por consiguiente, será:







La función  $i=E'(E)$  correspondiente a este esquema es:

$$i = 2F K'_1 k'_2 \frac{C_T}{C_{H^+}} \exp \left[ (2 - \beta) FE / RT \right]$$

La comparación entre los resultados teóricos y experimentales se expresa en el siguiente cuadro:

	Valores teóricos	Valores experimentales
Pendiente de Tafel $\frac{\partial E}{\partial \log i}$	39,3 mV	38 mV
Orden respecto a la concentración de ácido D-araboscórbico $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_T}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1	1,2
Orden respecto al pH $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1	1,1
Coeficiente de transferencia $\alpha_a(1)$	1,5	1,5
Nº etapas de transferencia antes de la edv. $\delta$	1	1
nº estequiométrico. $\nu$	1	1
nº electrones en la edv. $\nu$	1	1
Factor de simetría. $\beta$	0,5	0,5

MECANISMO DE OXIDACION DEL ACIDO D-ARABOASCORBICO EN MEDIO BASICO ( pH = 10-11 ).-

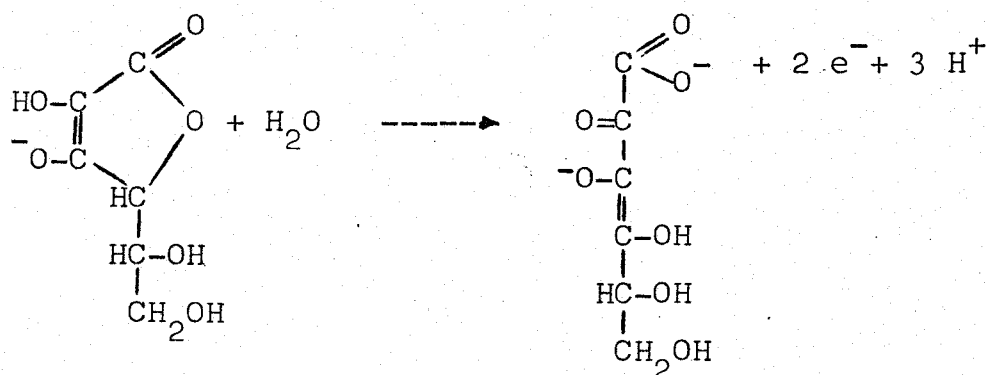
Es evidente que el mecanismo de oxidación del ácido D-araboascórbico en medio básico es bastante diferente al mecanismo en medio ácido y neutro. En principio, la diferencia más fundamental es la aparición de una segunda onda de oxidación. Así, pues, y como indicamos al principio de esta discusión vamos a considerar los mecanismos de cada reacción de transferencia por separado.

Primera onda.-

La invariabilidad de la pendiente de Tafel y coeficiente de transferencia respecto a los mecanismos anteriores nos permite indicar que la etapa determinante de la velocidad va a ser una etapa de transferencia electrónica, precisamente la segunda etapa de transferencia. Ahora bien, el valor de la pendiente de la representación  $E_1$  vs pH, - 0,085 voltios, nos induce a pensar que se intercambian tres protones en la reacción global. Los datos obtenidos de identificación de productos, por otra parte, nos muestran que el ácido dehidro-D-araboascórbico, primer producto de oxidación del ácido D-araboascórbico, experimenta en medio básico una hidrólisis con ruptura del anillo de lactona y enolización posterior, reacciones, como ya hemos demostrado, muy rápidas en medios básicos.

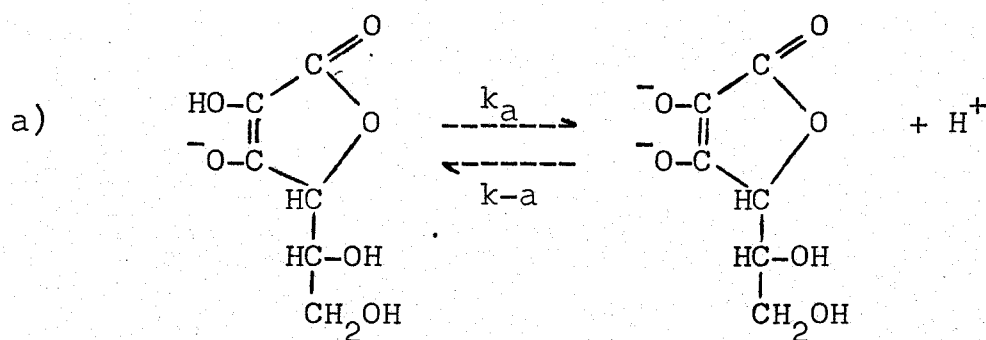
El producto final de la reacción global parece ser, pues, el compuesto endiol III indicado en la exposición de resultados.

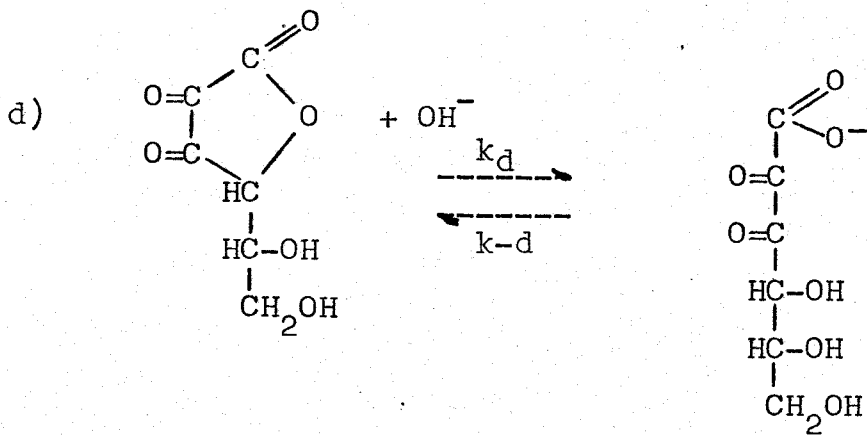
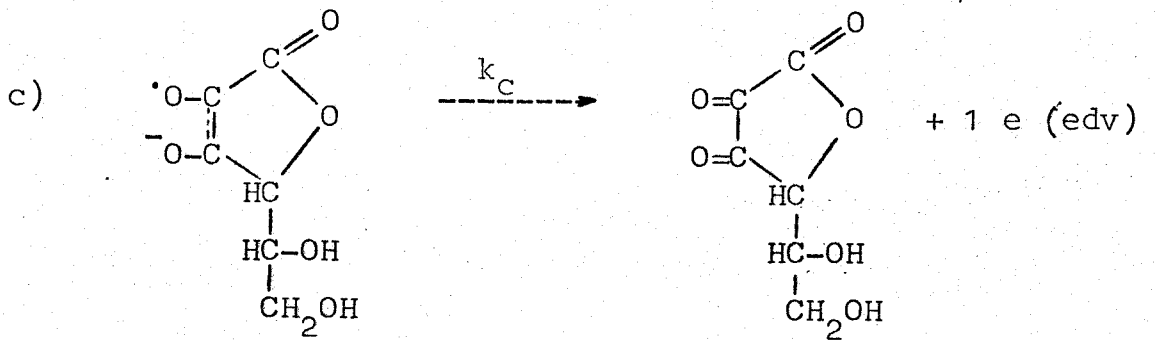
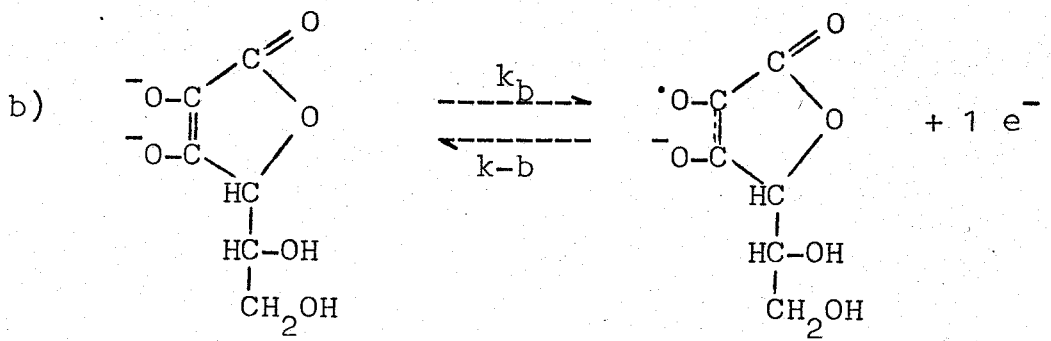
En base a estas pruebas experimentales, podemos proponer como reacción global.

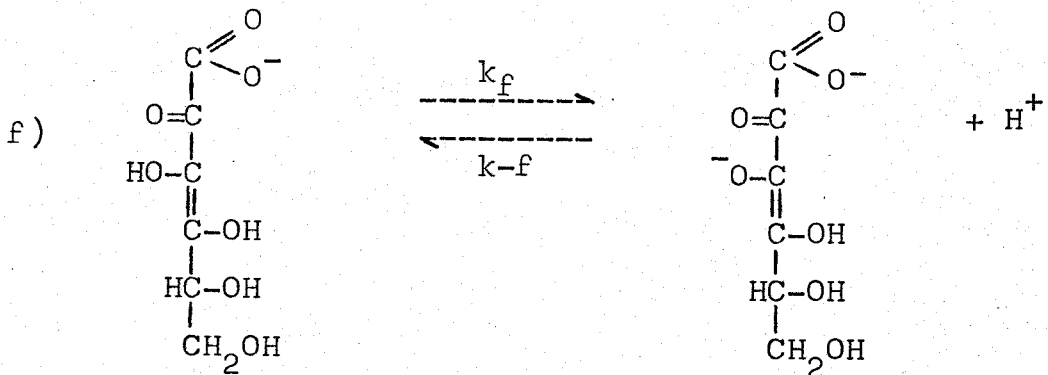
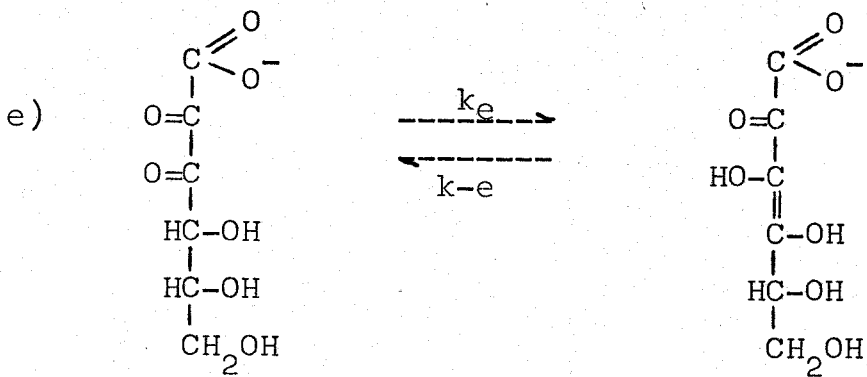


El mecanismo de hidrólisis con ruptura de anillo de los ácidos D-araboascórbico y dehidro-D-araboascórbico, no se encuentran descritos en la bibliografía. No obstante, según postulan algunos autores<sup>37</sup>, el mecanismo más común de hidrólisis en medio básico parece ser un mecanismo B<sub>AC</sub>2 con ataque inicial de OH<sup>-</sup>.

En base a esta hipótesis, el esquema reaccional correspondiente a la reacción global anterior sería:







La función  $i = E'(E)$  correspondiente a este esquema en el pié de la onda es:

$$i = 2F K_a K_b k_c \frac{C_T}{C_{H^+} + K_a} \exp \left[ (2-\beta) FE/RT \right]$$

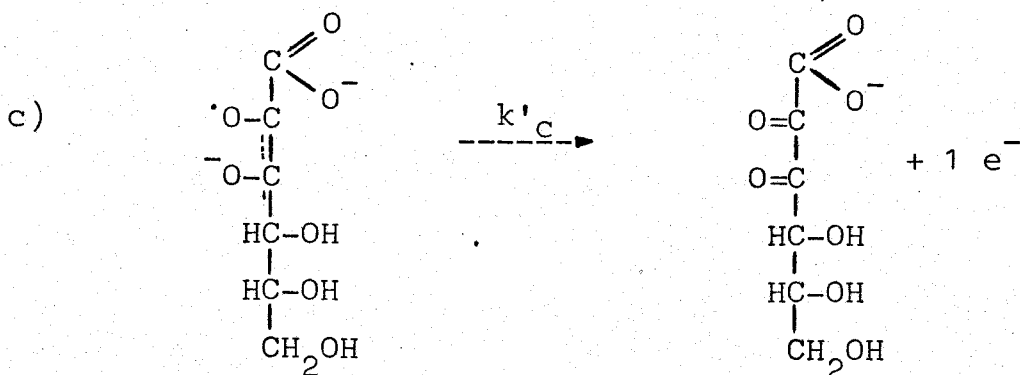
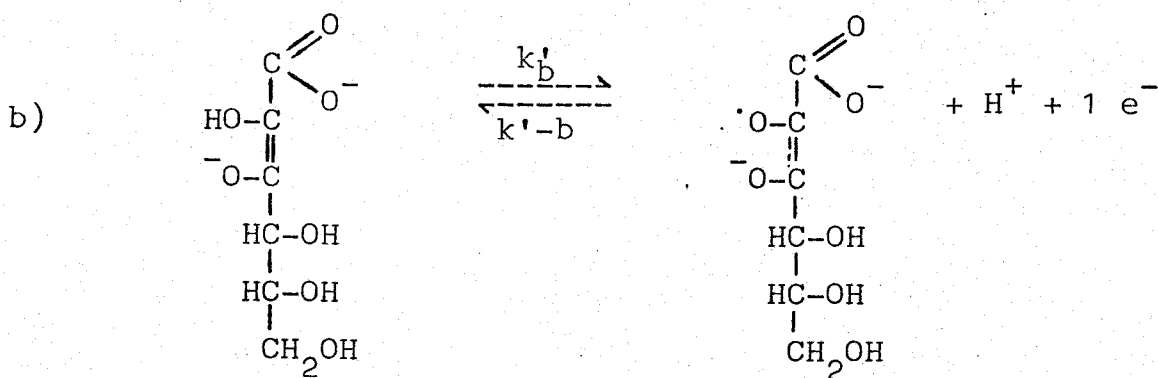
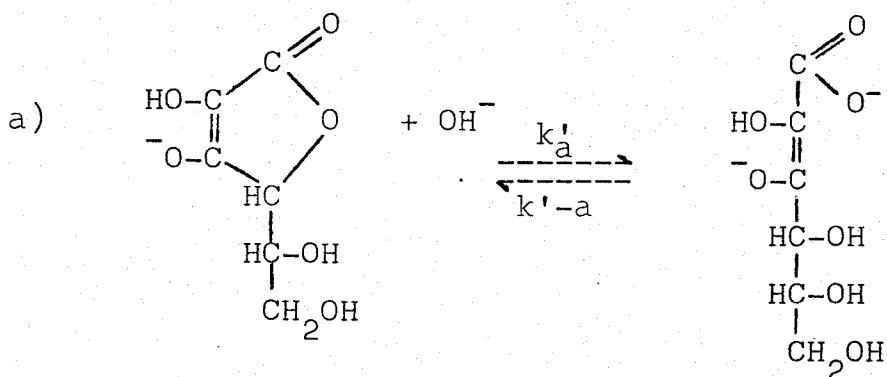
Los resultados teóricos y experimentales se expresan en el siguiente cuadro.

	Valores teóricos	Valores experimentales
Pendiente de Tafel $\frac{\partial E}{\partial \log i}$	39,3 mV	38 mV
Orden respecto a la concentración de ácido D-araboscórbico $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_T}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1	1
Orden respecto al pH $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1 para $K_a \ll C_{H^+}$	2,1
Coefficiente de transferencia. $\alpha_a(1)$	1,5	1,5
nº etapas de transferencia antes de la edv. $\bar{\nu}$	1	1
nº estequiométrico, $\nu$	1	1
nº electrones en la edv. $\nu$	1	1
factor de simetría. $\beta$	0,5	0,5

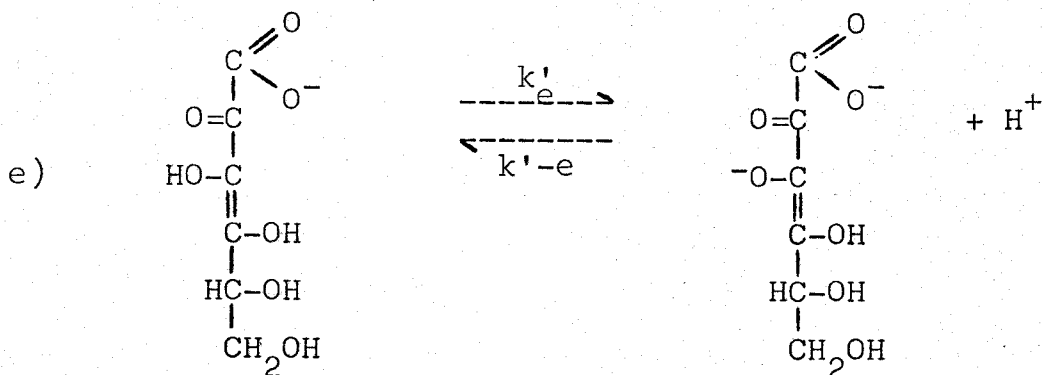
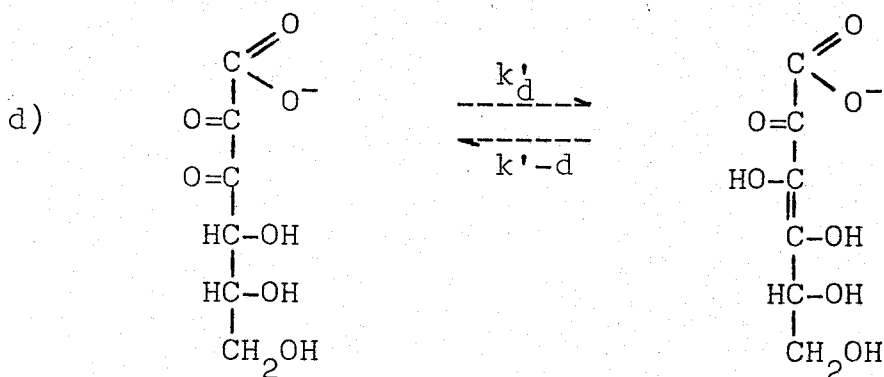
La comparación entre los datos teóricos y experimentales nos muestra que el mecanismo propuesto es consistente con los resultados experimentales excepto en el orden electroquímico respecto al pH. El orden experimental nos induce a pensar que antes de la edv se transfieren dos pro-

tones, lo cual estaría de acuerdo con la ruptura del anillo de lactona, no del ácido dehidro-D-araboascórbico, sino del ácido D-araboascórbico.

En base a esta hipótesis, el mecanismo de oxidación transcurriría según el esquema:







La función  $i=E'(E)$  teórica según este esquema toma la forma:

$$i = 2F K'_a K'_b K_w k'_c \frac{C_T}{K_w K'_a C_{H^{++}} C_{H^+}^2} \exp \left[ (2-\beta)FE/RT \right]$$

donde  $K_w$  es el producto iónico del agua.

Los valores teóricos de los diversos factores son idénticos a los de cuadro y esquema anterior excepto en el orden con respecto al pH que sería:

$$\left( \frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}} \right)_{E, C_i \neq C_j} = \begin{cases} 2 & \text{para } K_w K'_a \ll C_{H^+} \\ 1 & \text{para } K_w K'_a \gg C_{H^+} \end{cases}$$

lo cual está en completo acuerdo con nuestros resultados experimentales.

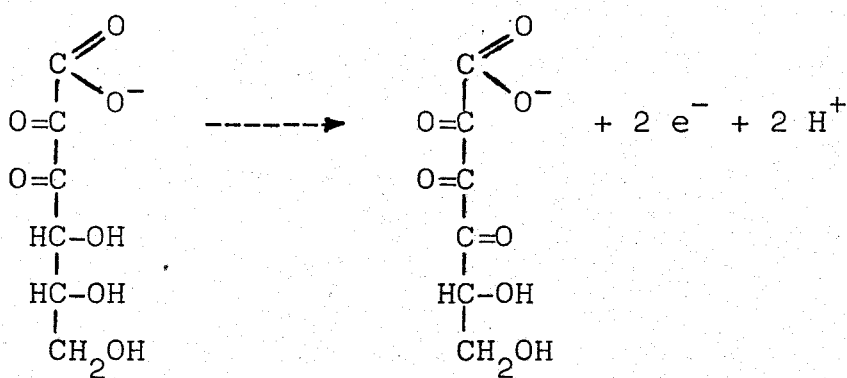
Segunda onda.-

Establecido, pues, el mecanismo de la primera transferencia de dos electrones, vamos a discutir los resultados de la segunda transferencia.

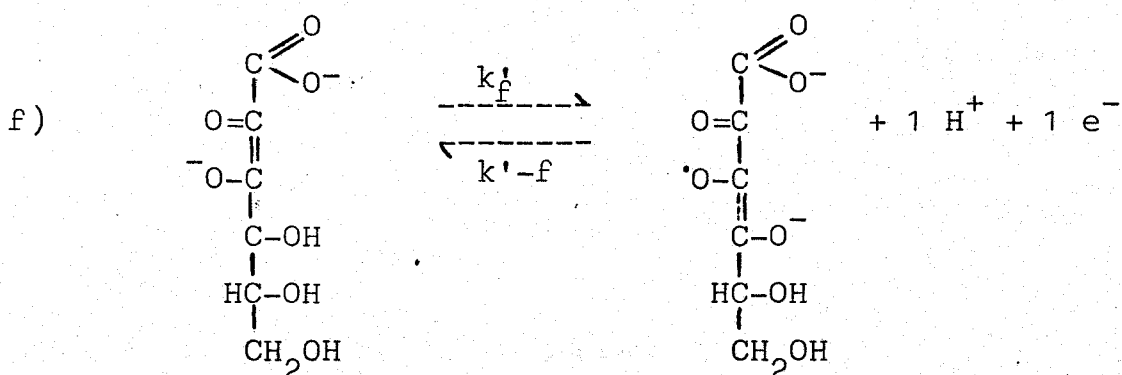
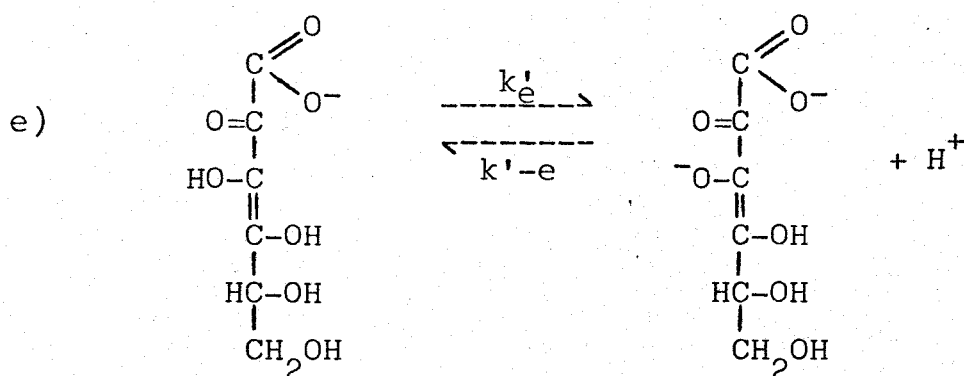
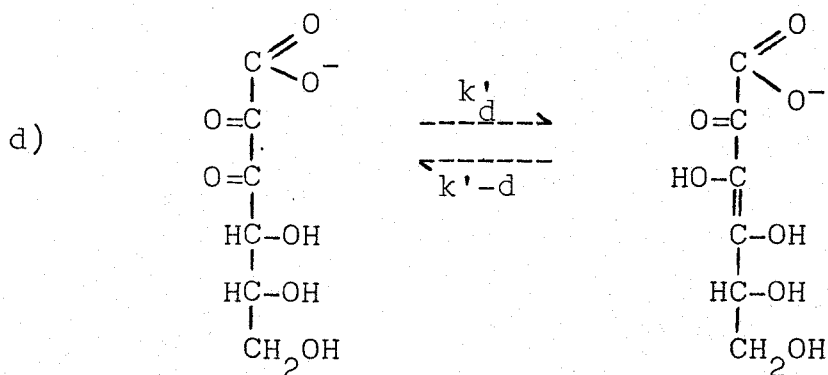
El valor de la pendiente de Tafel, 0,044 V y del coeficiente de transferencia 1,4, muy parecidos a los de la primera transferencia, por un razonamiento análogo al que hemos hecho sobre  $\alpha_a(1)$ , nos induce a pensar que la segunda etapa monoeléctrica va a ser la edv con un factor de simetría  $\beta = 0,4$ .

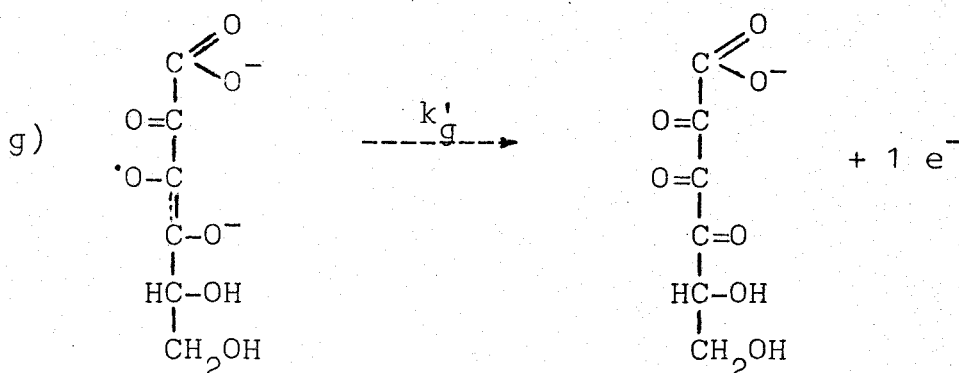
Del valor de la pendiente de  $E_{1/2}$  vs  $\text{pH}^{38}$  para esta segunda onda, que como hemos establecido es irreversible, se deduce que el número de protones intercambiados en la reacción global debe ser dos.

Así, pues, la reacción global para esta segunda transferencia electrónica será:



El compuesto IV dada la proximidad de cuatro grupos carbonilos, poseerá una inestabilidad acusada por lo que fácilmente se descompondrá en el seno de la disolución. Sin embargo y deteniéndonos en la etapa de formación de IV, tendremos:





con la posibilidad:



El valor de la corriente anódica en el  
 pié de la onda vendrá determinado por:

$$i = 2F \frac{K'_d K'_e K'_f K'_g C_T}{C_{\text{H}^+}^2 + K'_d C_{\text{H}^+}^2 + K'_e K'_d C_{\text{H}^+}} \exp \left[ (2-\beta) \frac{FE}{RT} \right]$$

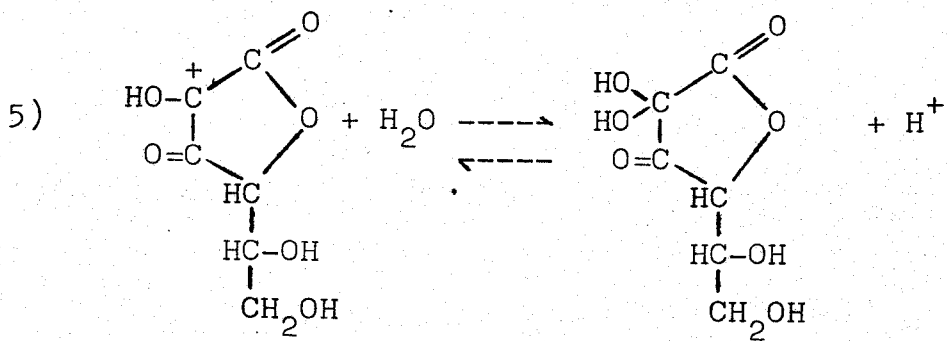
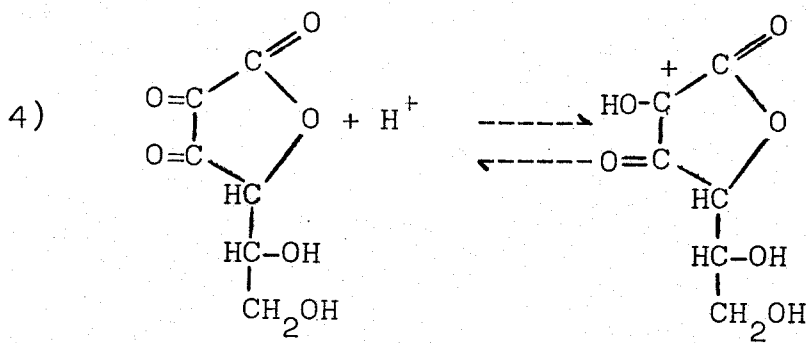
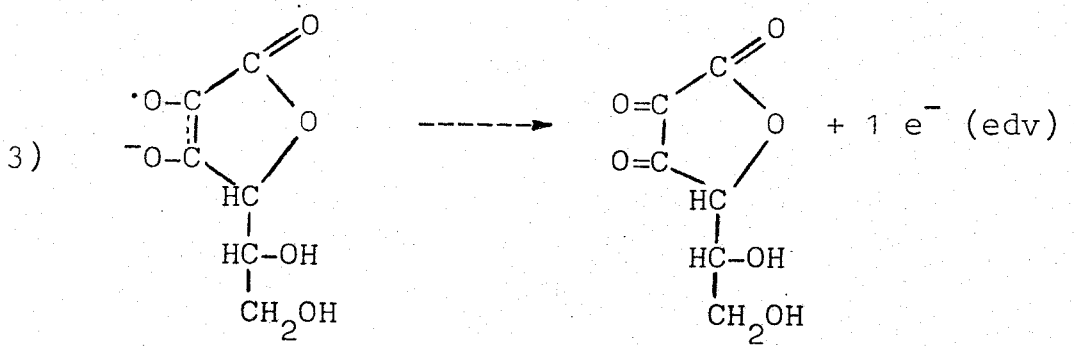
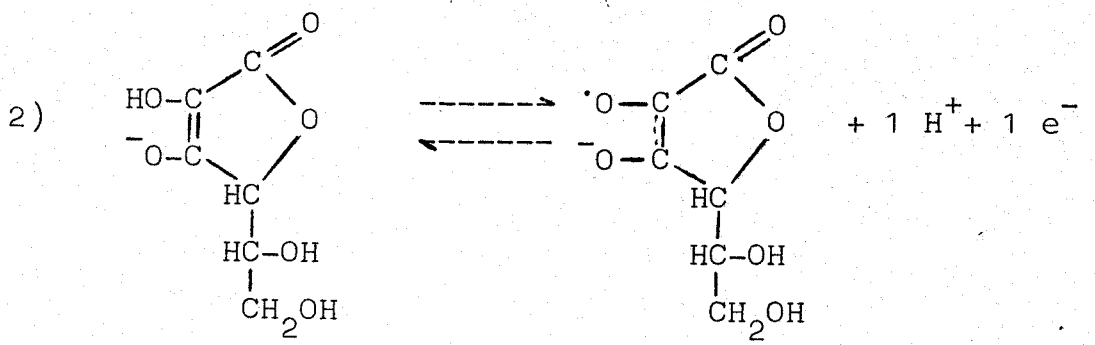
Los valores teóricos deducidos de esta ex-  
 presión y los experimentales se expresan en el siguiente  
 cuadro:

	Valores teóricos	Valores experimentales
Pendiente de Tafel $\frac{\partial E}{\partial \log i}$	39,3 mV	44 mV
Orden respecto a la concentración de ácido D-araboscórbico $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_T}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	1	1
Orden respecto al pH $\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_{E, C_i \neq C_j}$	2 para $K'_e K'_d \ll C_{H^+}$ 1 para $K'_e K'_d \gg C_{H^+}$	2,1
Coeficiente de transferencia. $\alpha_a(1)$	1,5	1,4
nº etapas de transferencia antes de la edv. $\bar{r}$	1	1
nº estequiométrico. $\nu$	1	1
nº electrones en la edv. $\bar{r}$	1	1
Factor de simetría. $\beta$	0,5	0,4

Así pues, el mecanismo propuesto por nosotros para la segunda transferencia electrónica es consistente con los datos experimentales.

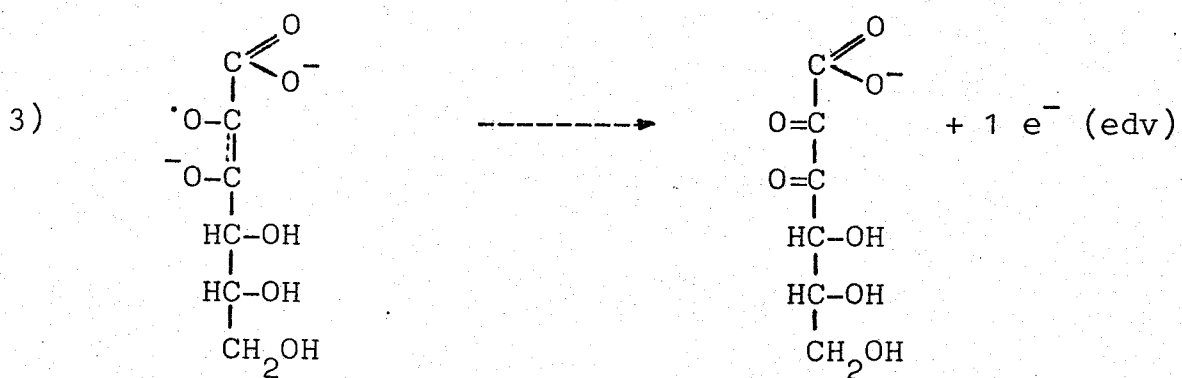
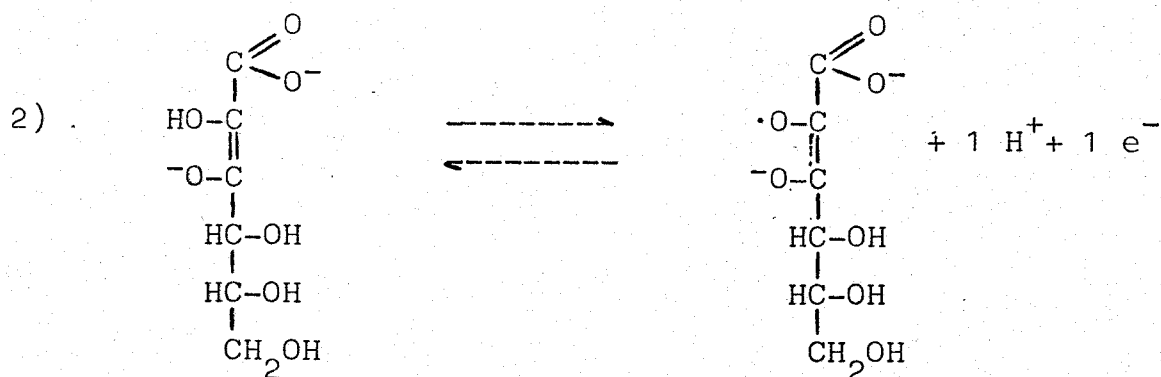
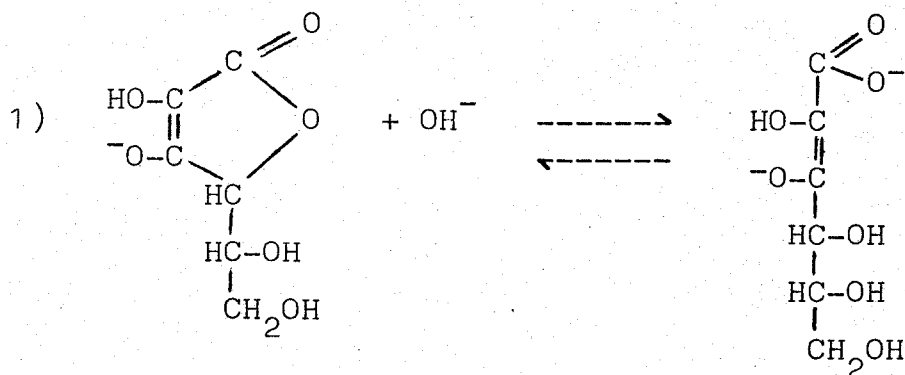
## CONCLUSIONES

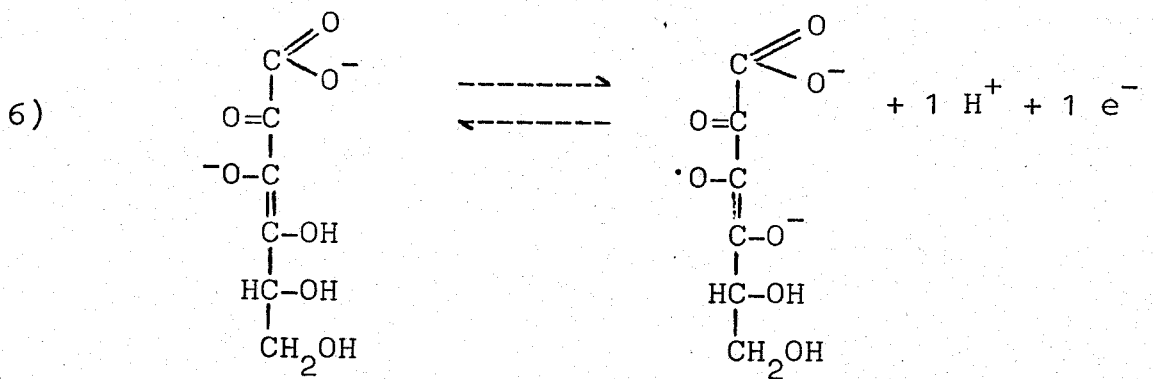
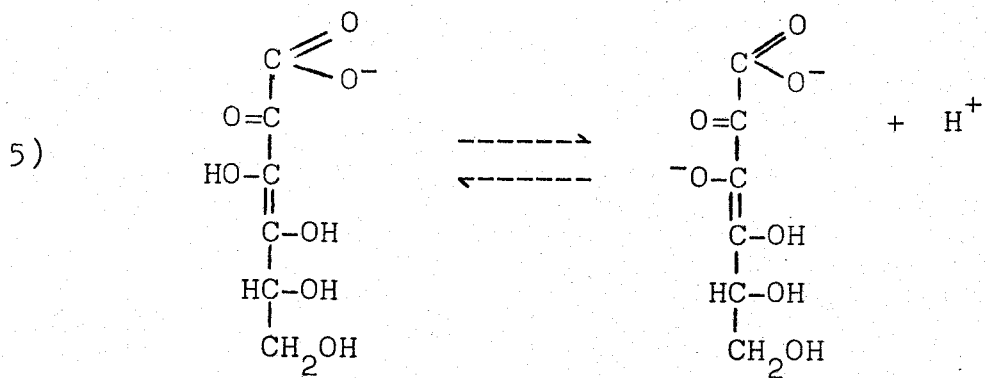
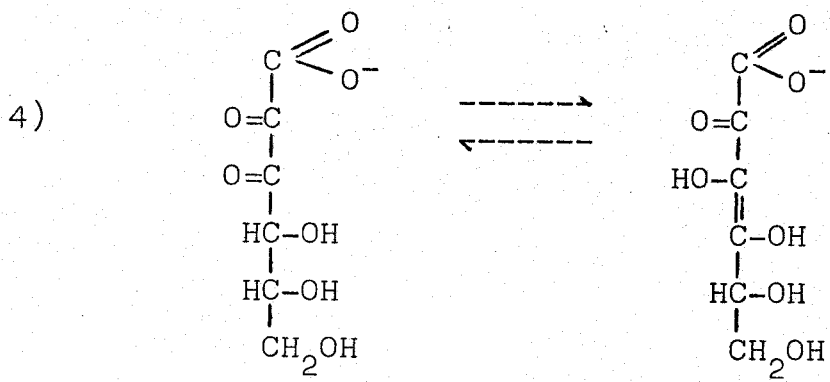




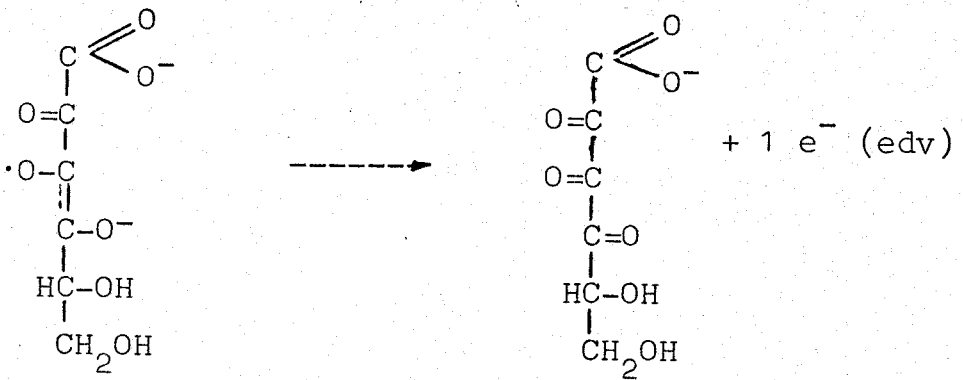


En medio básico el mecanismo propuesto es:

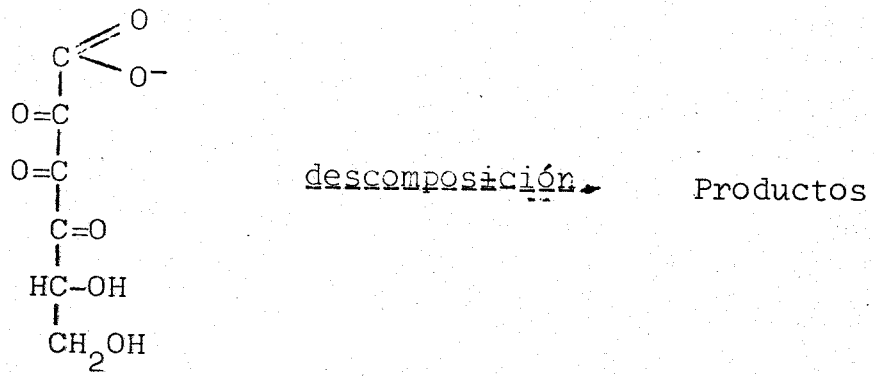




7)



8)



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.-

- 1.-) Kodicek E. y Wening K. Nature, 142, 35 (1937)
- 2.-) Cattaneo G. y Sartori G. Gazz.Chim.Ital., 72, 351 (1942)
- 3.-) Vavrin Z. Coll. Czech. Chem.Comm., 19, 367 (1949)
- 4.-) Bridcka R. y Zuman P. Coll.Czech.Chem.Comm.,15,766(1950)
- 5.-) Kern D.M.H. J.Am.Chem.Soc.,76, 1011(1954);Ibid,75,2473  
(1953)
- 6.-) Ono S. Takagi M. y Wasa T.Bull.Chem.Soc.Japan.,31,356  
(1958)
- 7.-) A. Aldaz, R.Jimenez, C.Piazza y J.L.Vázquez.An.Quim.70,  
410 (1974)
- 8.-) Perone S.P. y Kertlow W., J.Anal.Chem.38,1760 (1966)
- 9.-) A. Weissberger, J.E. Luvalle y D.S. Thomas, Jr. J.Am.  
Chem.Soc., 65, 1934 (1943)
- 10.-) Nicholas G. Levandoski, Eugene M. Baker y John E. Can-  
ham. J.Am.Chem.Soc., 1465 (1964)
- 11.-) M.M. Taqui Khan y A.E. Martell.,J.Am.Chem.Soc., 89,4176  
(1967)
- 12.-) Y. Ogata, Y. Kosugi y T. Morimoto. Tetrahedron., 24,  
4057 (1968)
- 13.-) Guidelli R. Electroanalytical Chemistry. Vol 5.pag 149-  
374, Ed. Marcel Dekker (1971)
- 14.-) C. Lamy y M. Malaterre., J.Electroanal.Chem.32,137 (1971)

- 15.-) M. Bonnemay y C. Lamy., J.Electroanal.Chem.32,183  
(1971)
- 16.-) L.W. Mapson y S.M. Partridge.Nature.164, 479 (1949)
- 17.-) Kivalo, P., Oldham, K.B. y Laitinen,H.A.; J.Am.Chem.  
Soc., 75, 4148 (1953)
- 18.-) Sevcik A. Coll Czechos.Chem.Communi13, 349 (1948)
- 19.-) Saveant. J.M. Electrochimic Acta,12, 999 (1967)
- 20.-) Matsuda H. y Ayabe Y. Z.Electrokhem.59, 434 (1955)
- 21.-) Matsuda H. Z.Electrokhem. 61, 483 (1957)
- 22.-) Delahay P. J:Am.Chem.Soc.75, 1190 (1958)
- 23.-) Yeager E. y Kuta, J. Physical Chemistry: an advanced  
treatise. Vol IX A (Electrochemistry) Ed.H. Eyring et  
ad. Academic Press, pag. 387.
- 24.-) Matsuda H. y Ayabe Y. Z.Elecktrokhem.59, 494 (1955)
- 25.-) I. Heyrovsky y J: Kuta, Principles of polarography.  
Academic Press, New York. pag 277, (1966)
- 26.-) B. Pecherer. J.Am.Chem.Soc. 73, 3827 (1951)
- 27.-) R.W. Herbert, E.L. Hirst, E.G.V. Percival. R.J.W.  
Reynolds and F. Smith. J.Chem.Soc. 1270 (1933)
- 28.-) J. Kenyon y M. Munro. J.Chem.Soc.158 (1948)
- 29.-) H.V. Enler y H. Hasselquist. Arkiv Kemi, 8, 67 (1955)

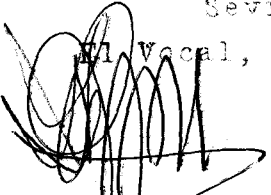
- 30.-) I. Yamazaki, H.S. Mason y J.H. Piette., J.Biol.Chem.  
235, 2444 (1960)
- 31.-) A. Aldaz y A.M. Alqueie, J. Electroanal.Chem.47, 532  
(1973)
- 32.-) G.P. Laroff, R.W. Fessendem y R.H. Schuler, J. Amer,  
Chem. Soc.94, 9062 (1972)
- 33.-) Oldhan, K.B., Kivalo, P. y Laitinen, H.A., J.Am.Chem.  
Soc., 75, 5712 (1953)
- 34.-) Nicholson, R.S. y Shaim I., Anal.Chem.36, 706-723(1964)
- 35.-) Randles J.E.B., Trans Faraday. Soc.44, 327 (1948)
- 36.-) Jerry March. Advanced Organic Chemistry: Reactions,  
Mechanism and Structure. Ed. McGraw-Hill pag. 651-56.
- 37.-) Ibid. pag. 309-313
- 38.-) A.A. Humffray en Modern aspects of electrochemistry.  
Vol 8. Ed. por J.O'M. Bockris and B.E. Conway. Edito-  
rial Butterworths. pag 141. (1972)

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE CIENCIAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de D. MANUEL MARIA DOMINGUEZ PEREZ titulada ESTUDIO DE LA OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL ACIDO D-ARABOASCORBICO SOBRE ELECTRODO DE MERCURIO

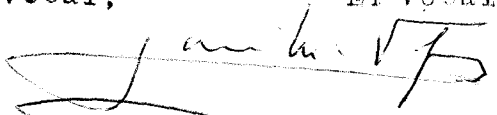
acordó otorgarle la calificación de Subsistente  
cum laude

Sevilla, 14 de Abril 1.975

  
El Vocal,

El Vocal,

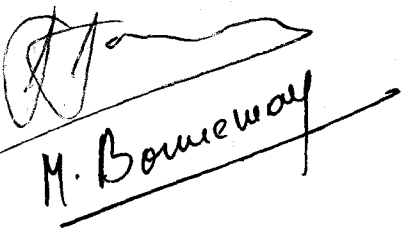
El Vocal,

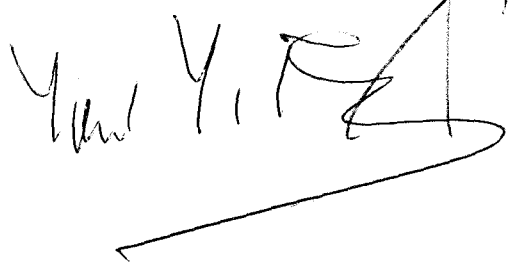


El Presidente,

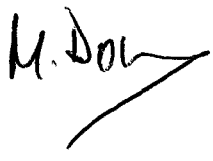
El Secretario,

El Doctorado,

  
M. Boneway





  
M. Don