



La Santiago
transforma
tu mundo



**Crecimiento de una barrera electroquímica por la electrolisis oxidativa de 2-amino-
notiazoles y derivados 4-x-fenil.**

José Luis Patiño Izquierdo

Director:

Jimmy Alexander Morales Morales, Ph. D

Codirector:

Edwin Florez López, Ph. D

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Ciudad, Colombia
2019**



**La Santiago
transforma
tu mundo**



**Crecimiento de una barrera electroquímica por la electrolisis oxidativa de 2-amino-
notiazoles y derivados 4-x-fenil**

José Luis Patiño Izquierdo

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Químico.

Director:

Jimmy Alexander Morales Morales, Ph.D

Codirector:

Edwin Florez López, Ph.D

Línea de Investigación:

Química Molecular y Supramolecular

Grupo de Investigación:

QuiBio

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Ciudad, Colombia
2019**



IMPACTOS

Relacione el (los) impacto(s) que presentó el Trabajo de Grado

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
Económico	N/A	N/A
Responsabilidad social	N/A	N/A
Científico	<p>Borrador de artículo de investigación. Trabajo de grado.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ponencia en Universidad Santiago de Cali (III congreso Colombiano de electroquímica). • Ponencia universidad Santiago de Cali (XV Semana de la química). 	Comunidad científica
Indicadores de Gestión	N/A	N/A
Tecnológico	N/A	N/A
Técnico	N/A	N/A
Ambiental	N/A	N/A
Social	N/A	N/A
Cultural	N/A	N/A



TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. Resumen.....	7
2. Introducción.....	8
3. Metodología.....	10
3.1 Estudio electroquímico	10
3.2 Diferentes condiciones experimentales.....	11
3.2.1 Efecto del Cambio en el electrolito soporte.....	11
3.1.2 Efecto de la velocidad de barrido.....	11
3.2.3 Efecto de la concentración.....	11
3.2.4 Efecto del sustituyente.....	11
3.2.5 Efecto de la temperatura	11
4. Resultados y discusión.....	12
4.1 Comportamiento electroquímico.....	12
4.1.1. Efecto del electrolito soporte.....	13
4.1.2 Efecto de la velocidad de barrido.....	14
4.1.3 Efecto de la concentración.....	16
4.1.4 Efecto de la temperatura.....	16
4.1.5 Efecto del sustituyente.....	18
5. Conclusiones.....	27
6. Referencias.....	27



1. Resumen

Se realizó el seguimiento electroquímico de los compuestos 4-(4-X-fenil)-2-aminotiazol [X = 1a -CH₃, 1b -NO₂, 1c 2-amino-5-metil-4-feniltiazol y 1d 5-(4-Bromofenil)-oxazol-2-ylamina] a través de voltamperométrica cíclica utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia Ag/Ag⁺ y como contra electrodo espiral de platino; se estudió el efecto que producen variables como el electrolito soporte, concentración, velocidad de barrido, sustituyente y temperatura durante la electro-oxidación de cada compuesto. Se evidenció que el tamaño del electrolito soporte influye en los valores de potencial y corriente pico. La velocidad de barrido como la concentración modifican proporcionalmente los valores de corriente pico. Por otra parte, el cambio de temperatura afecta los procesos de transferencia electrónica modificando las señales de oxidación. Se evidenció que un sustituyente electro-donador facilita la oxidación del compuesto y uno electro-atractor la dificulta. Por último, se evidencio durante la electrolisis oxidativa el crecimiento de una barrera electroquímica influenciada por cambios estructurales.

Palabras clave:

Electrolisis oxidativa, voltamperometría, aminotiazoles, barrera electroquímica.



2. Introducción

Los compuestos pertenecientes al grupo de los tiazoles son un interesante grupo de compuestos heterocíclicos en los que se encuentran incorporados átomos de nitrógeno y azufre; este tipo de moléculas presenta un amplio espectro de actividad biológica para el tratamiento de enfermedades actuando como antimicrobianos, antidiabéticos, antivirales, antiinflamatorios (Zhi-Hua Z., 2017) (Mori M., 2014) (Bekhit & Fahmy H. T., 2010); de ahí el interés por remodelar su estructura y potencializar sus efectos como compuestos biológicamente activos (Vukovic N, 2008). Recientes estudios en la oxidación electroquímica de los derivados 4-(4-X-Fenil)-2-aminotiazol (Villamarin, 2017) en el cual se investigó el comportamiento de estos compuestos y el efecto que produce el cambio de un sustituyente con respecto a la posición 4- al anillo fenil determinando que el grupo funcional electro-donador hace el potencial menos positivo y el electro-atractor lo hace más positivo (MORALES, 2014). Adicionalmente trabajos de reducción indican que para la estabilización de la conformación de un anion radical, caso especial 2-amino-4-(4-OCH₃) fenil tiazol la existencia de un grupo -OCH₃ causa una mayor demanda energética para llevar a cabo la reducción la molécula (J.A Morales-Morales, 2018).

El estudio ciclovoltamperométrico realizado por (Villamarin, 2017) describió un comportamiento peculiar al realizar 30 ciclos con una ventana de -2,0 a -1,5 V con diferentes velocidades de barrido; las señales de la intensidad de corriente con respecto al voltaje decaían en un tiempo determinado llegando hasta ciclos donde la corriente fue nula; además de que sus potenciales pico en cada ciclo se desplazaban a valores más positivos de tal forma que el electrodo de trabajo (carbón vítreo) quedó bloqueado. Esta disminución de la intensidad en la corriente de oxidación se podría atribuir a especies electrogeneradas que se adhieren a la superficie del electrodo; estructuras poco reducidas en la superficie que forman una barrera electroquímica que sella el paso del compuesto inicial a las vecindades del electrodo desde el seno de la disolución. Este planteamiento fue propuesto para otros compuestos de similitud estructural (Mehmet Yildirim, 2012), (Villamarin, 2017). Adicionalmente en otro reporte se cita el comportamiento específico para dos moléculas 2-aminotiazol (2AT) y 2-aminoxazol (2AO) para los cuales la electro-oxidación de 2AT generó un compuesto de color café intenso en la superficie de un electrodo de platino perdiendo conductividad mientras que para 2AO no fue posible evidenciar el mismo comportamiento (J. A Morales-Morales, 2018).



Algunos investigadores citaron y recolectaron información acerca de los posibles mecanismos que se estarían llevando en la deposición de la barrera electroquímica con compuestos heterocíclicos, el primero de ellos fue (Cauquis G. H.m Fahmy, 1978) quien a través de un estudio voltamperométrico y caracterización espectrofotométrica de compuestos que presentan anillos tiazolicos, los cuales demostraron comportamientos donde se electrodepositan en la superficie del electrodo de trabajo películas formadas a través de compuestos azo y la posición 5 (C-5), con respecto al anillo tiazolico es muy importante para su conectividad. En otros estudios investigadores como (R.N Goyal, 1987) con ayuda de ciclovoltamperometría investigó compuestos aminotiazólicos en donde varió el pH para evaluar como la adición de protones afectaba la transferencia de electrones y como el pH modifica las señales al curso de un determinado tiempo y una cantidad de ciclos para concluir que estas películas son cadenas poliméricas. Por otro lado el estudio hacia la electrooxidación de compuestos heterocíclicos para la formación de polímeros ha sido de gran interés debido a la sencillez y practicidad de sus reacciones, además de que modificaciones experimentales simples conduzcan a la potencialización de los rendimientos (velocidad de barrido, electrolitos soporte entre otros) (S.M. Sayyah, 2006) . Dentro de la aplicación de estos polímeros se encuentran baterías (Morita, 1995) e inhibidores de corrosión (J. Cruz, 2003).

Investigadores como (Mehmet Yildirim, 2012) plantearon una reorganización de la estructura para estos compuestos heterocíclicos donde la deslocalización de los electrones π está promovida por la hibridación de enlaces de carbono sp^2 que promueve distintas formas tautómeras del anillo, en donde se translocaliza el radical catión que se generó, hacia una forma más estable; esto soportado por estudios de espectrofotometría IR donde el autor expone señales distintas para NH y NH_2 como se muestra en la imagen (1) conformaciones R1 y R2.

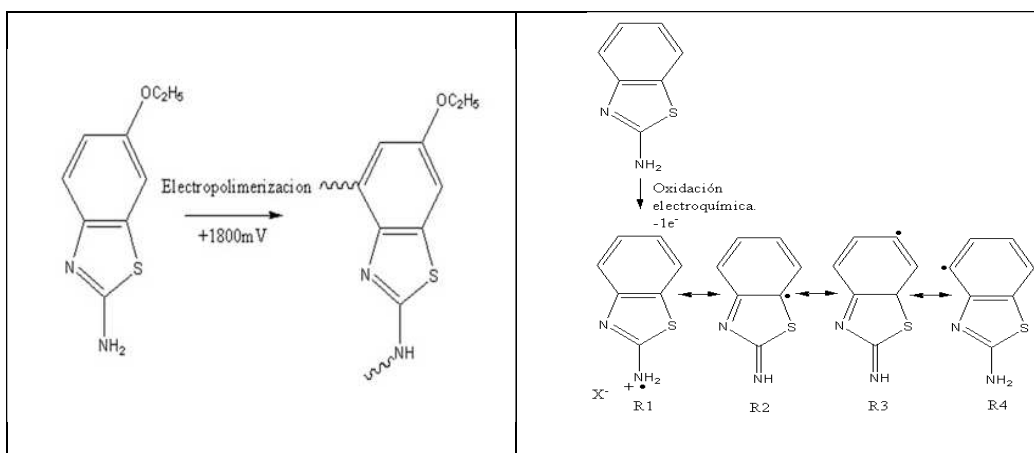


Imagen (1): Electro-polimerización de 2-aminobenzotiazol. (Mehmet Yildirim, 2012)



Este comportamiento para estas estructuras es evidencia sólida que los heterociclos aminotiazolicos realizan transposición de los radicales cationes que se forman en la electrooxidación formando cadenas cabeza-cola. El presente estudio busca examinar el comportamiento electroquímico durante la electrolisis oxidativa de los derivados en este estudio (imagen 2) bajo diferentes condiciones experimentales (electrolito soporte, velocidad de barrido, concentración, temperatura y cambio de sustituyente).

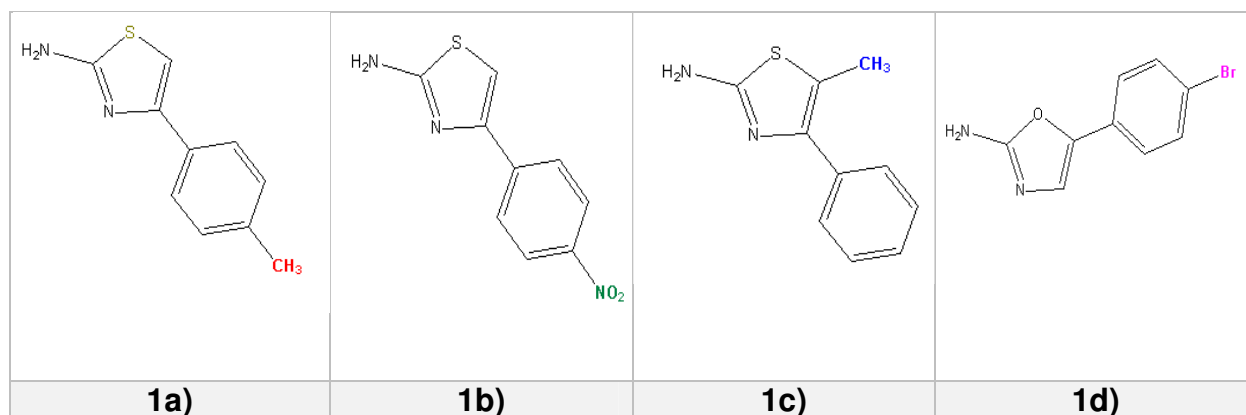


Imagen (2). Estructuras moleculares de 4-(4-X-fenil)-2-aminotiazoles [X =1a-CH₃,1b-NO₂], 1c) 2-amino-5-metil-4- feniltiazol y 1d)5-(4-Br-fenil)-oxazol-2ylamina

3. Metodología

3.1 Estudio electroquímico

Se empleó una celda de 5 mL con un arreglo de tres electrodos, para la cual se usó un electrodo de trabajo de carbón vítreo (d = 3 mm), un espiral de platino de 23 cm de largo como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia se utilizó un alambre de (Ag/Ag⁺) en ACN. El electrodo de trabajo se pulió antes de cada medición electroquímica, con una pasta acuosa de alúmina (0,05 μm) sobre un medio abrasivo igualmente se lavó todo instrumental de vidrio implicado en la electrolisis con acetona y purgándose previamente con Acetonitrilo (CH₃CN). Los estudios se desarrollaron en atmósfera inerte por medio de saturación de Argón de alta pureza por 20 minutos antes de cada medición; estas se llevaron a cabo en una ventana de potencial desde 0V hasta 1,6 V.

La voltametría cíclica de cada uno de los experimentos se realizó en un potenciótato marca Autolab modelo PGSTAT128N conectado a una computadora marca Lenovo® para la adquisición de los datos. Se realizaron barridos de potencial cíclicos (30



ciclos) y a partir de esto se analizaron las señales voltamperométrica. El procesamiento de los datos se realizó mediante el programa Origin Pro 8.0.

3.2 Condiciones experimentales

3.2.1 Efecto del Cambio en el electrolito soporte

Para el estudio se prepararon soluciones del compuesto 1a). (4-(4-CH₃-Fenil)-2-aminotiazol) a una concentración de 3 mM, en disolución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF₄) 0.1 M en acetonitrilo(CH₃CN) y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) 0.1 M en acetonitrilo(CH₃CN); las mediciones se realizaron a un volumen de 5 mL de la solución en la celda electroquímica donde se procuró la misma posición de los electrodos en todas las secuencias para evitar variaciones en el potencial y conservar la reproductibilidad de los datos.

3.2.2 Efecto de la velocidad de barrido

Para la comparación del efecto en la velocidad de barrido se prepararon soluciones del compuesto 1a). (4-(4-CH₃-Fenil)-2-aminotiazol) a una concentración de 3 mM, en disolución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF₄) 0.1 M en acetonitrilo (CH₃CN), las mediciones se realizaron a un volumen de 5 mL de la solución en la celda electroquímica.

3.2.3 Efecto de la concentración

Se realizaron barridos por separado del compuesto 1a). (4-(4-CH₃-Fenil)-2-aminotiazol) a concentraciones de 1, 2 y 3 mM, en disolución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF₄) 0.1 M en acetonitrilo (CH₃CN) a una velocidad 50 mV/s, estas mediciones se realizaron a un volumen de 5 mL de la solución en la celda electroquímica.

3.2.4 Efecto del sustituyente

Se evaluaron barridos para cuatro compuestos heterocíclicos diferentes; dos compuestos con sustituyentes diferentes para la posición 4- fenil (X = -CH₃, -NO₂), un compuesto con un metil en la posición 5-tiazol y un compuesto en el que se cambió el anillo tiazolico por un azolico. Los compuestos fueron 1a). 4-(4-CH₃-fenil)-2-aminotiazol); 1b). (4-(4-NO₂-fenil)-2-aminotiazol) y 1c). 2-amino-5-metil-4- feniltiazol y 1d) 4-(4-Br-fenil)-oxazol-2-ylamina compuestos que se prepararon a una concentración de 3 mM en disolución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF₄) 0.1 M en acetonitrilo (CH₃CN) a una velocidad 100 mV/s. Estas mediciones se realizaron a un volumen de 5 mL de la solución en la celda electroquímica.

3.2.5 Efecto de la temperatura

Para la observación del efecto en la temperatura se preparó una solución del compuesto 1a). (4-(4-CH₃-Fenil)-2-aminotiazol) a una concentración de 3 mM, disuelta en una solución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF₄) 0.1 M en Acetonitrilo (CH₃CN), las mediciones se realizaron a un volumen de 5 mL de la solución en la celda electroquímica haciendo barridos a 100 mV/s, montaje de esta experimentación se realizó sobre



una camisa de vidrio diseñada para recibir un baño de agua regulado para diferentes temperaturas la cual ofreció una circulación homogénea del agua para el proceso electro oxidativo, las temperaturas fueron 25, 45 y 55°C con ayuda del equipo Julabo® para la recirculación de líquidos termostáticos.

4. Resultados y discusión

4.1 Comportamiento electroquímico

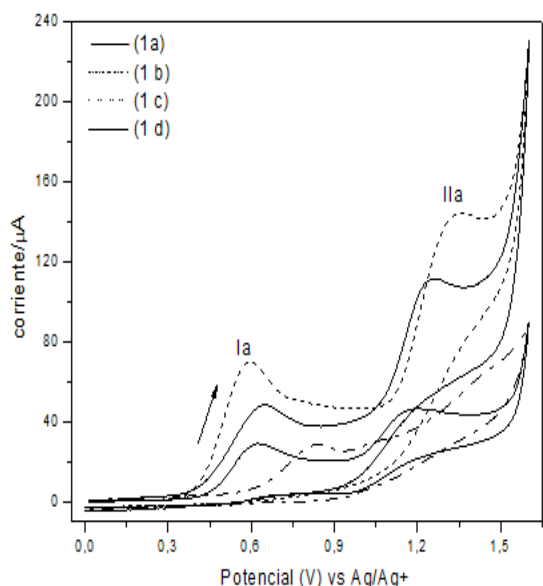


Tabla 1: Potencial pico anódico E_{pa} y corriente pico anódico I_{pa} para la oxidación de los compuestos 1a, 1b, 1c, 1d.

Compuesto	Señal	Potencial pico (E_{pa})(V)	Corriente pico (I_{pa})(μA)
1 ^a	I. a	0,65	40,21
	II. a	1,25	72,83
1 ^b	I. a	0,83	23,05
	II. a	-----	-----
1 ^c	I. a	0,58	68,19
	II. a	1,34	95,87
1 ^d	I. a	0,62	26,63
	II. a	1,18	42,57

Figura 1: Señal voltamperométrica ciclo 1 concentración 3 mM compuestos 1a, 1b, 1c, y 1d. $E_i = E_f = 0.0$ V; $E_\lambda = 1.6$ V. TEABF₄ 0,1M en acetonitrilo, velocidad de barrido 100 mV/s.

En la figura 1, durante el primer ciclo voltamperométrico se pudo observar dos señales Ia y IIa que dependen de la naturaleza de los grupos funcionales produciendo desplazamientos en los potenciales pico, requiriendo menor o mayor potencial para los procesos de la electrolisis oxidativa y debido a la naturaleza estructural del compuesto se evidenció la formación de una barrera electroquímica en la superficie del electrodo.



4.1.1. Efecto del electrolito soporte.

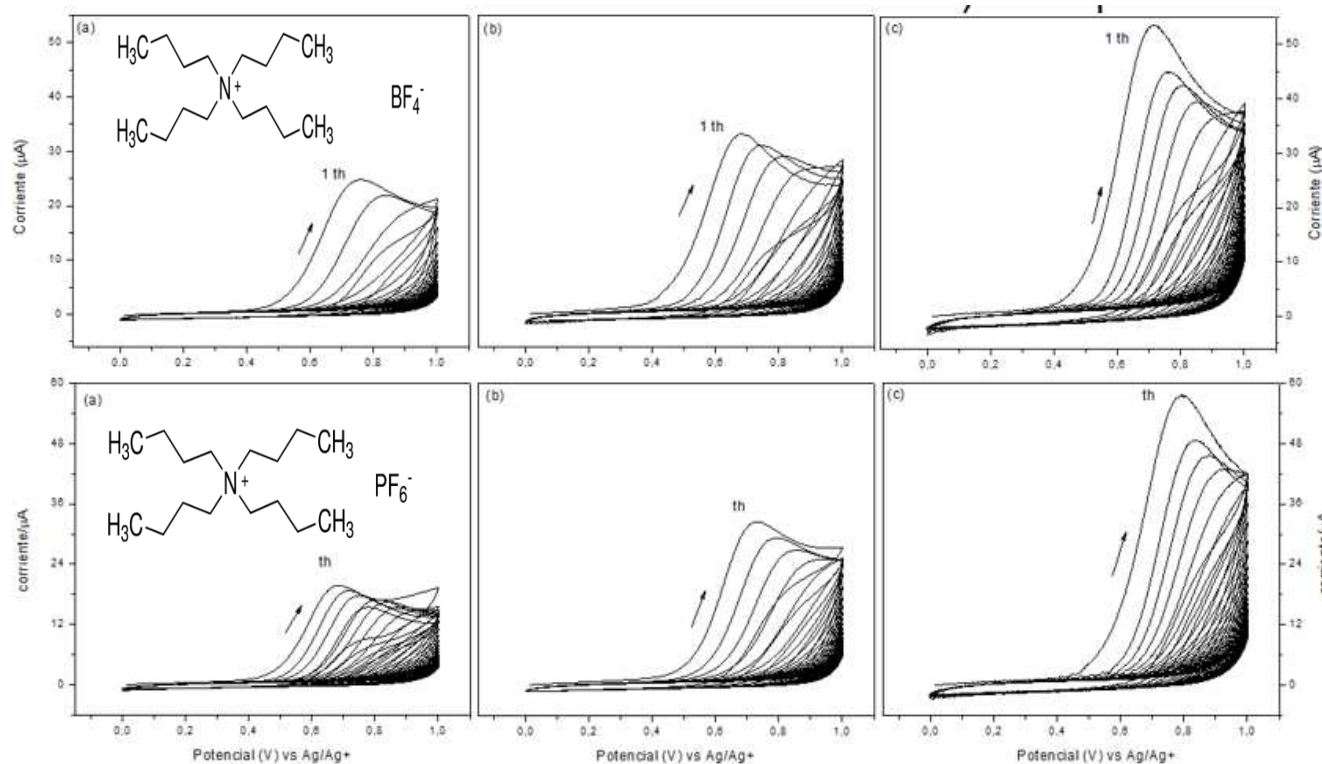


Figura 2: Señal voltamperométrica (onda la) compuesto **1a** concentración 3 mM. $E_i = E_f = 0.0$ V; $E_\lambda = 1.6$ V. Figuras a, b y c velocidades 25, 50 y 100 mV/s, respectivamente. Fila 1 superior TEABF₄ y fila 2 inferior TBAPF₆.

Tabla 2: Potencial pico anódico E_{pa} y corriente pico anódico I_{pa} para la electrolisis oxidativa del compuesto 1a) con dos electrolitos soporte: TEABF₄ y TBAPF₆.

Electrolito soporte.	Velocidad.	Señal (pico).	Potencial pico (E_{pa})(V).	Corriente pico (I_{pa})(μA).
TEABF ₄	25 mV/s	1a)	0,63	24,11
	50 mV/s	1a)	0,64	30,47
	100 mV/s	1a)	0,71	40,21
TBAPF ₆	25 mV/s	1a)	0,68	18,5
	50 mV/s	1a)	0,72	28,82
	100 mV/s	1a)	0,79	54,37

En esta comparación lo que apreciamos es que la energía requerida para realizar la



electrolisis oxidativa del compuesto es diferente y depende del tamaño de electrolito. En la figura 2 se puede observar que a menor tamaño del electrolito menor es la energía que se requiere para oxidar la molécula, sin embargo la intensidad de corriente varía entre cada ciclo hacia un valor más pequeño. Estos cambios en la intensidad de corriente son mayores cuando se tiene una sal más pequeña y en consecuencia el valor de potencial pico entre cada ciclo varía hacia valores más positivos y con mayor rapidez. Con respecto a la variación en la intensidad de corriente durante el barrido de los ciclos se pudo observar que una sal de menor tamaño (TEABF₄) provocó que la intensidad de corriente tienda a cero en menor número de ciclos (8 ciclos, $v = 25$ mV/s), mientras que para la sal de mayor tamaño (TBAPF₆) 11 ciclos a la misma velocidad. Esto podría ser un indicativo que una barrera electroquímica química se generó con mayor rapidez con una sal menos voluminosa y a una velocidad de 25 mV/s

4.1.2 Efecto de la velocidad de barrido.

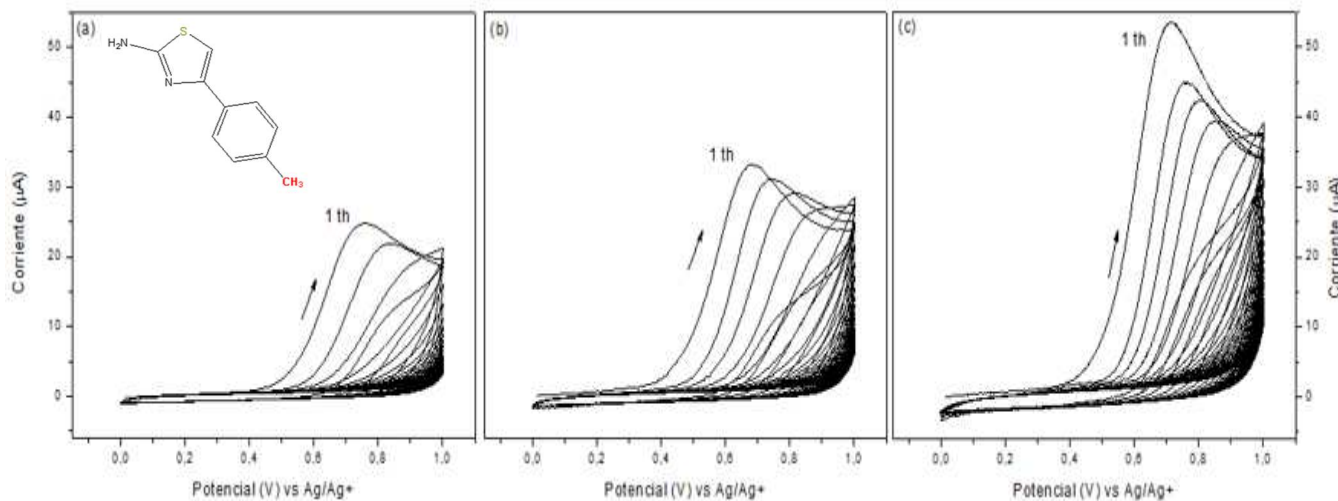


Figura 3: Señal voltamperométrica (onda la) compuesto **1a** concentración 3 mM. $E_i = E_f = 0.0$ V; $E_\lambda = 1.0$ V. Figura a, b y c velocidades 25, 50 y 100 mV/s respectivamente. TEABF₄ 0,1M en acetonitrilo en acetonitrilo.

En la figura 3 se observó que a medida que la velocidad de barrido de potencial aumenta la señal se desplaza potenciales más positivos lo que indica un comportamiento irreversible de la señal (la) adicionalmente en la figura 3 se encontró como la corriente pico es influenciada por la velocidad de barrido como era de esperarse el aumento de la corriente pico fue proporcional a la velocidad de acuerdo la ecuación de Randles Sevcik (Sevcik, 1948); este comportamiento se podría explicar (ShaolinMu Chuanxiang, 1997) debido a



que cuando se aplica un potencial suficiente en la superficie del electrodo causa la oxidación de las algunas especies en la solución, aparece una corriente a causa del agotamiento de la especie en la cercanía al electrodo de trabajo como consecuencia aparece un gradiente en la solución. La corriente pico (I_p) es proporcional a la pendiente del gradiente, dc/dx impuesta, a medida que la velocidad de barrido aumenta, el gradiente aumenta y en consecuencia, los valores de (I_p) son directamente proporcionales a $v^{1/2}$ según Randles Sevcik..

$$I_p = (2,99 \times 10^5) \eta (\alpha \eta_\alpha)^{1/2} A C_O^* D^{1/2} v^{1/2}$$

Ecuacion 1: Randles-sevcik proceso irreversible (Bard, A.1980).

- I_p = intensidad de corriente pico, [μA].
- η = número de electrones intercambiados
- A = área superficial del electrodo [cm^2]
- D = coeficiente de difusión de la especie electro activa. [cm^2 / s]
- C_O^* = concentración de la especie electro activa. [mol / cm]
- v = velocidad de barrido, [V / s]

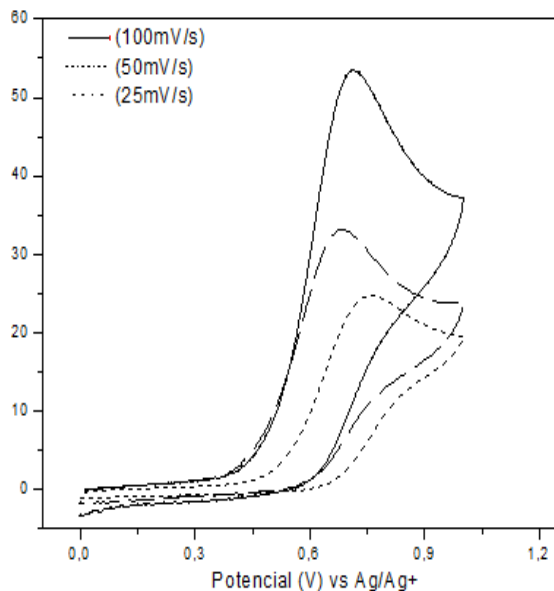


Tabla 3: Potencial pico anódico E_{pa} y corriente pico anódico I_{pa} para la electrolisis oxidativa del compuesto 1a). Efecto de la velocidad de barrido.

Velocidad.	Señal (Pico).	Potencial pico (E_{pa})(V).	Corriente pico (I_{pa})(μA).
25 mV/s	1a)	0,63	24,11
50 mV/s	1a)	0,64	30,5
100 mV/s	1a)	0,71	40,21

Figura 4: Efecto de la velocidad de barrido para compuesto 1a concentración 3 mM. $E_i = E_f = 0.0 V$; $E_\lambda = 1.0 V$. $TEABF_4$ 0,1M en acetonitrilo.



4.1.3 Efecto de la concentración.

En la figura 5 se observó que las señales voltamperométricas fueron dependientes de la concentración como era de esperarse según la ecuación de Randles-sevcik (Sevcik, 1948) donde la corriente pico es directamente proporcional a la concentración, las corrientes pico de la concentración de 3 mM con valores de (30,47 y 45,24) μA con respecto a la señal y las corrientes pico más bajas fueron a 1 mM con corrientes pico de (9,24 y 17,75) μA indicando que cayeron en intensidad 41,75% la señal 1a) y 79,58% para la señal 2a); esto sugiere que el efecto de bloqueo del electrodo por la existencia de una barrera electroquímica está siendo influenciada por la concentración de los compuestos en estudio (Mehmet Yıldırım, 2012).

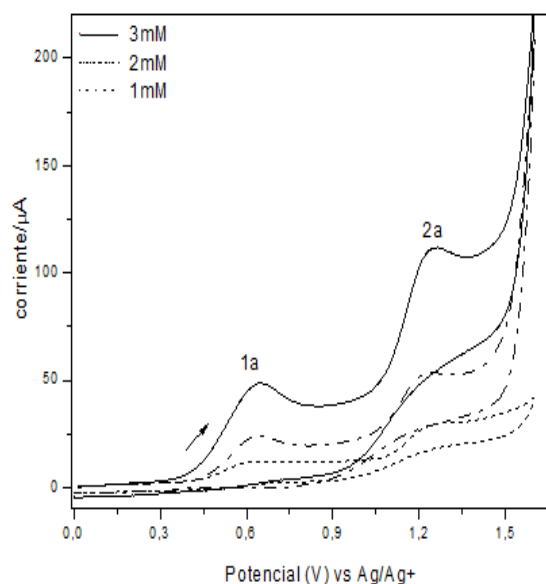


Tabla 4: Potencial pico anódico E_{pa} y corriente pico anódico I_{pa} para la electrolisis oxidativa del compuesto 1a). Efecto de la concentración.

Concentración	Señal (pico)	Potencial pico (E_{pa})(V)	Corriente pico (I_{pa})(μA)
1 mM	1a)	0,60	9,24
	2a)	1,22	17,75
2 mM	1a)	0,62	21,23
	2a)	1,23	25,85
3 mM	1a)	0,63	30,47
	2a)	1,24	45,24

Figura 5: Efecto de la concentración compuesto 1a $v = 50 \text{ mV/s}$. Concentraciones 1.0 mM, 2.0 mM y 3.0 mM. $E_i = E_f = 0.0 \text{ V}$; $E_\lambda = 1.6 \text{ V}$. 30 ciclos. TEABF₄ 0,1M en acetonitrilo.

4.1.4 Efecto de la temperatura.

En la figura 6 se observa como las condiciones térmicas afectan la reacción de la electrolisis oxidativa, donde se encontró que a mayor temperatura el potencial pico tiende a valores más positivo y la caída de la intensidad de corriente es más notoria con respecto a la temperatura ambiente (25°C) que para la temperatura más alta (55°C); se observó que a una temperatura de 45°C las corrientes pico son más altas con valores para la



primera señal de (1a) de 50,82µA y señal (2a) de 94,99µA. La alteración de la cinética de las moléculas hace que no lleguen con suficiente disponibilidad a las vecindades de la superficie del electrodo además de que el desplazamiento del potencial hacia valores más positivos al aumentar la temperatura, podría comprenderse debido a la ecuación del potencial donde el potencial depende la temperatura (ecuación 2).

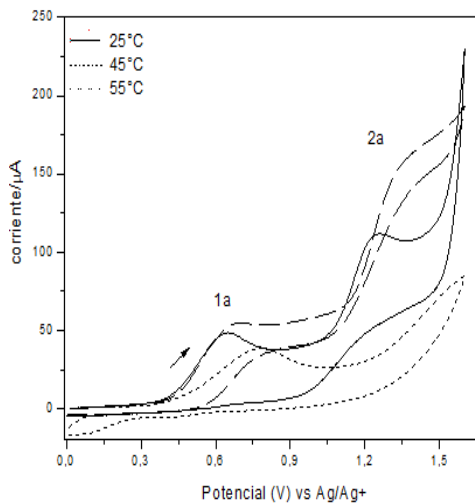


Tabla 5: Efecto de la temperatura en el potencial pico anódico E_{pa} y corriente pico anódico I_{pa} para la electrolisis oxidativa del compuesto 1a.

Temperatura °C	Potencial pico (Epa)(V).		Corriente pico (Ia)(µA).	
	1a	2a	1a	2a
25	0,65	1,25	40,21	72,83
45	0,66	1,35	50,82	94,99
55	0,77	----	35,47	----

Figura 6: Señal voltamperométrica ciclo 1 en cada temperatura 25, 45 y 55 °C, respectivamente en el cuadro se indican los potenciales y corrientes pico para cada señal, compuesto **1a** 3 mM. Electrolito soporte TEABF₄ 0,1M en Acetonitrilo.

Ecuación 2: Potencial pico proceso irreversible (Bard, A.1980)

$$E_p = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{\alpha n_{\alpha} F} \cdot \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_0 \frac{1}{2}}{K^{\circ}} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_{\alpha} F v}{R \cdot T} \right)^{1/2} \right]$$

- E° =potencial formal (V)
- R= constante de los gases (J / (K.mol))
- T=temperatura (K)
- α = coeficiente de transferencia
- n_{α} = número de electrones involucrados en el paso lento de la reacción.
- F=constante de Faraday(C / mol)= 96485 c/mol
- D_0 = coeficiente de difusión(cm² / s)
- k° = constante estándar de velocidad (cm / s)

Este efecto refleja que las especies que se adhieren a la superficie del electrodo dependen de una temperatura para la formación de la barrera electroquímica.



4.1.5 Efecto del sustituyente.

En la figura 7 se enseñan 4 voltamogramas-cíclicos de los compuestos en estudio (1a, 1b, 1c y 1d) observando que para el compuesto 1a) se evidenciaron dos señales la) y la) los cuales mostraron un comportamiento marcado con la caída de la corriente pico en cada uno de los ciclos hasta hacerse cero y exhibiendo potenciales pico que tienden a valores más positivos;

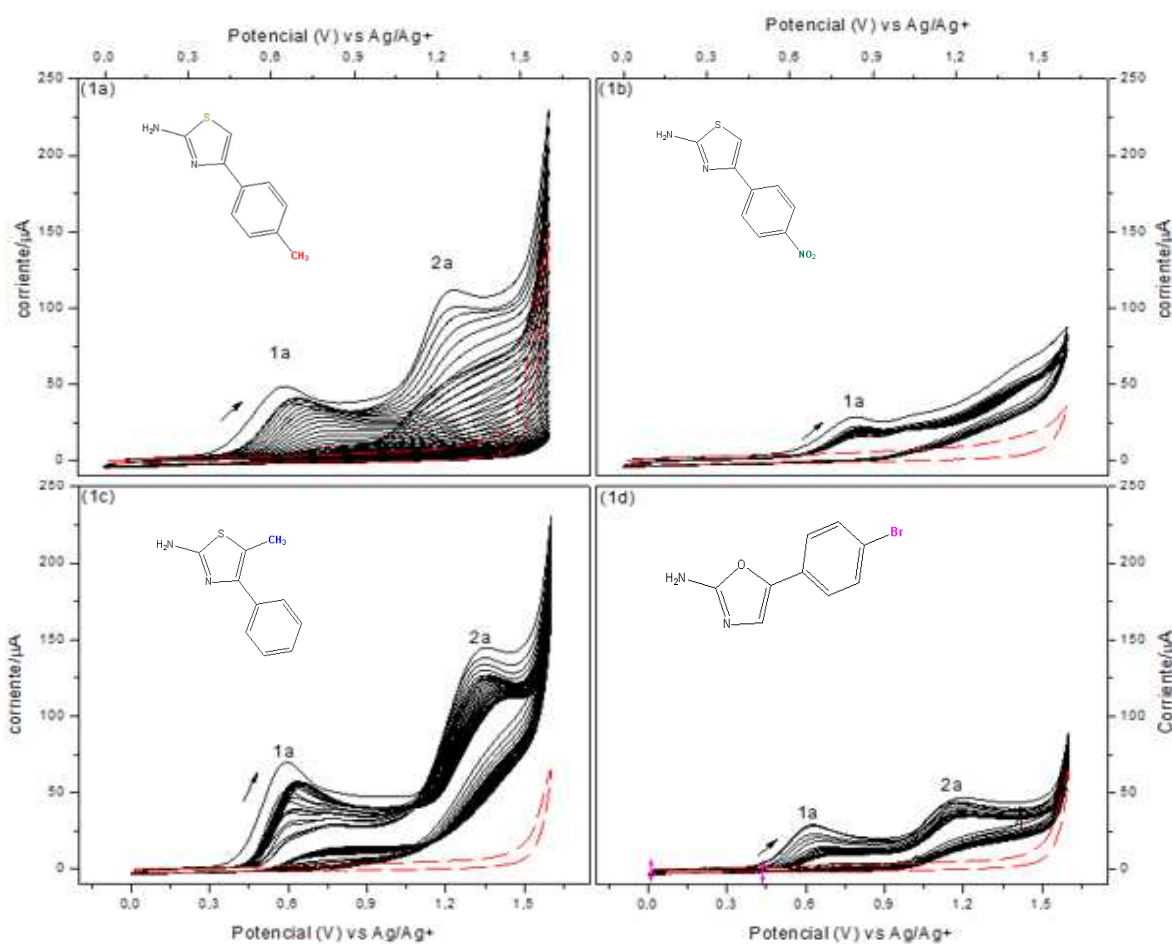


Figura 7: Señales voltamperométricas de los 4 compuestos en estudio (1a, 1b, 1c y 1d), 3 mM. Velocidad de barrido a 100 mV/s. $E_i = E_f = 0.0$ V; $E_\lambda = 1.6$ V. TEABF4 0.1M en Acetonitrilo.

Este comportamiento se podría atribuir a especies que se están electro-generando en la superficie del electrodo de trabajo produciendo una barrera electroquímica en la superficie del electrodo (Mehmet Yıldırım, 2012); Para el compuesto 1b) la segunda



señal (IIa) desaparece desde el primer ciclo además de que disminuye significativamente la corriente pico con respecto a la evidenciada en el compuesto 1a), se nota una caída de la corriente pico hacia un valor en el cual los ciclos fueron constantes y no se observó la caída de la intensidad con tendencia a cero además se observó el desplazamiento hacia valores positivos pero a valores menores con respecto al compuesto 1a). Con el compuesto 1c) las dos señales se mantienen hasta el ciclo 30 con corrientes pico muy similares al compuesto 1a). No se observa la tendencia de la caída de intensidad y el desplazamiento a valores positivos es muy leve con respecto a lo observado en el 1a). Este comportamiento marcado es una evidencia contundente de la importancia de la ocupación de un sustituyente en la posición 5 del anillo tiazolico en el cual se encuentra un metilo, ya que es una diferencia estructural que no se encuentra en el compuesto 1a). Para el compuesto 1b), en el cual el anillo tiazolico se sustituyó por un azolico y un bromo en la posición 4 al fenil las dos señales se conservaron con el decaimiento esperado de la intensidad de corriente y con desplazamiento de los ciclos a valores positivos menores que los anteriores compuestos. Para observar mejor el proceso entre cada ciclo se graficaron los ciclos 1, 10 y 30 de cada uno de los compuesto (1a), 1b), 1c) y 1d)).

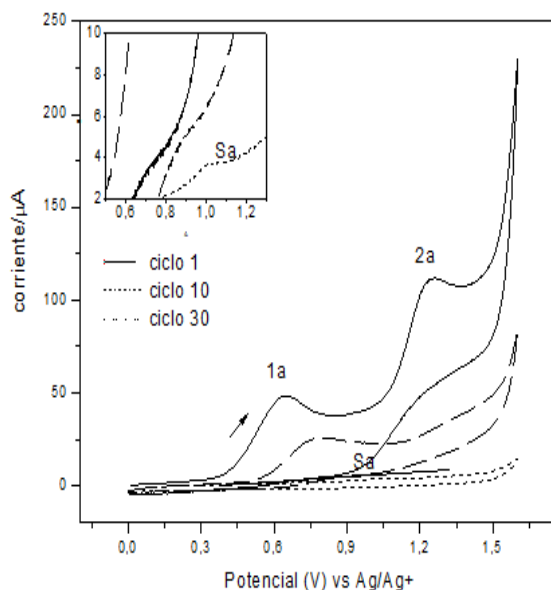


Tabla 6: Potencial pico anodico Epa y corriente pico anodico Ipa para la electrolisis oxidativa del compuesto 1a) para los ciclos 1, 10 y 30.

Compuesto	Señal	Potencial pico (Epa)(V)	Corriente pico (Ia)(µA)
1a)			
Ciclo 1	I. a	0,65	40,21
	II. a	1,25	72,83
	Sa	1,01	1,84
Ciclo 10	I. a	0,77	22,05
	II. a	----	----
Ciclo 30	I. a	----	----
	II. a	----	----

Figura 8: Voltametría-cíclica de 1a), potencial de ventana 0,0V hasta 1,6V, Ciclos 1, 10 y 30. En el inserto se observa la ampliación de un shoulder (Sa) (señal nueva independiente) señal de las especies que se han electro-generando en ciclo 30.

En la figura 8 se realiza un análisis por separado de los voltamogramas cíclicos de los barridos 1,10 y 30. En el barrido 1 se observa 2 picos bien definido (Ia y IIa), (ver tabla 6); la primera señal de oxidación se atribuye a la eliminación de un electrón del átomo de nitrógeno de grupo amino formando un catión radical mientras que la señal 2a) se atribuye a la oxidación del catión radical en su forma completamente oxidada una posible reacción en cadena donde se produce una barrera electroquímica (S.M. sayah, 2016) que se adhiere rápidamente al electrodo de trabajo, con un color marrón con tonos amarillos como se muestra en la imagen 3.

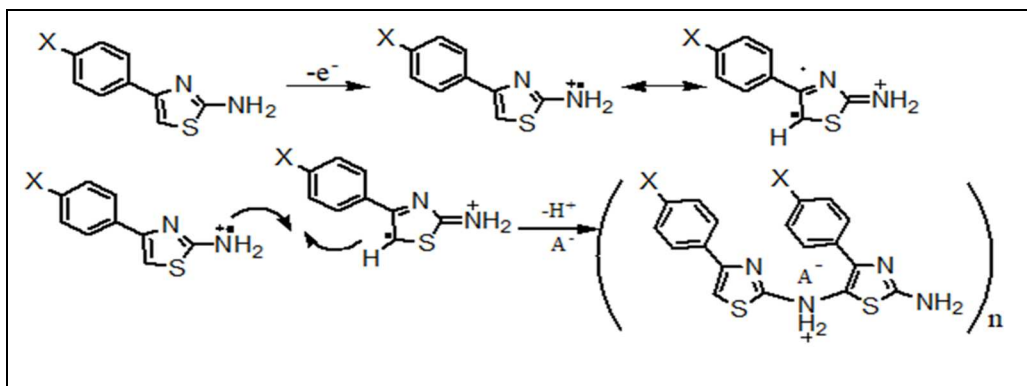
Se enseña el barrido 10 para el cual la señal (2a) desaparece y para el barrido 30 en donde no se evidencio ninguna de las dos señales iniciales. Por otro lado, se puede observar una señal shoulder (Sa), (señal nueva independiente) con un (Epa: 1,01 V y Ipa: 1,84 µA) el cual se le atribuye a especies intermediarias durante la electro-oxidación. En proceso se están observando dos señales después de circular un potencial frente un electrodo de referencia donde en la superficie del electrodo de trabajo carbón vítreo se llevó acabo la reacción de interés; la posible reacción que estaría regida por la formación de radicales catiónicos en donde la aplicación de este potencial oxidativo genera un aumento de las concentraciones de las especies radicales por encima de un monómero neutro en la cercanías del electrodo (S.M. sayah, 2016), es decir las especies químicas con radicales catiónicos



estarán rodeadas de más radicales catiónicos generándose un propagación radical-radical. Además de que la concentración del compuesto en estudio cada vez será menor como se muestra en la corriente pico que disminuye en cada uno de los ciclos como se puede ver en la figura 8 molécula 1a) y soportaba por la ecuación Randles-Sevcik (Sevcik, 1948) en la cual se muestra que la corriente pico es directamente proporcional a la concentración. Este fenómeno se le podría atribuir a que el monómero debe difundir desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo el cual su área superficial está disminuyendo debido a las adherencias de las especies que se están electro-generando; esta disminución de la superficie activa ocasiona que se necesite un sobre potencial para oxidar la molécula.



Imagen 3: Electrodo de trabajo (pulido) carbón vítreo imagen de la izquierda antes de empezar a correr los ciclos. La imagen de la derecha evidencia la barrera una vez se han corrido 30 ciclos de compuesto 1a) velocidad de barrido 100 mV/s



Reacción 1: propagación de especies electro-generadas vía radical-radical (Mehmet Yildirim, 2012).



Este re-arreglo del radical catión se explica por la naturaleza de estos compuestos heterociclos donde los dobles enlaces de la hibridación sp^2 en los carbonos ofrece la oportunidad de que se deslocalicen electrones π generando formas tautómeras (Gonzalez B, 2015) de la molécula que pueden predominar de acuerdo a la naturaleza del sustituyente en el anillo. En este caso parece ser que el sustituyente amino en el anillo tiazólico favorece la migración del radical catiónico hasta la posición 5 debido al aporte de electrones π (Gonzalez B, 2015). La conformación del mecanismo ilustrada en la reacción 1 es el mecanismo planteado para la barrera oxidativa.

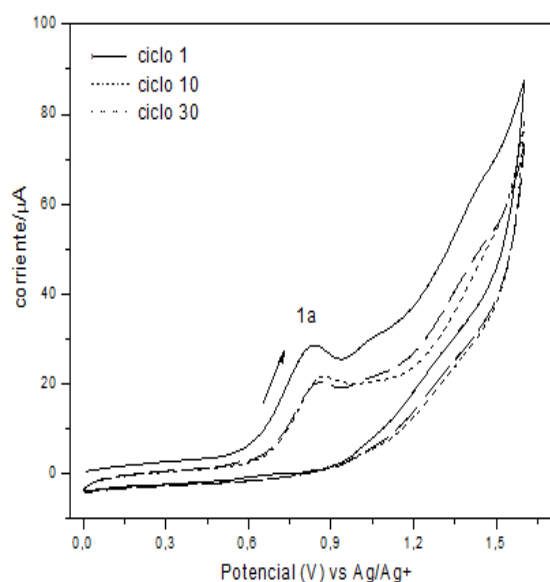


Tabla 7: Potencial pico anódico E_{pa} y corriente pico anódico I_{pa} para la electrolisis oxidativa del compuesto 1b) para los barridos 1, 10 y 30.

Señal (pico)	Potencial pico (E_{pa})(V)	Corriente pico (I_{pa})(μA)
1a) ciclo 1	0,83	23,05
2a)ciclo 1	----	----
1a) ciclo 10	0,84	17,17
2a) ciclo 10	----	----
1a) ciclo 30	0,85	17,27
2a) ciclo 30	----	----

Figura 9: Voltametría cíclica de 1b). Concentración 3.0 mM a (100 mV/s) potencial de ventana 0,0V hasta 1,6V electrolito TEABF₄. Ciclos 1, 10, 15 y 30.



Imagen 4: Electrodo de trabajo carbón vitreo. Compuesto 1b) una vez se han corrido 30 barridos de compuesto 1a) velocidad de barrido 100 mV/s en las mismas condiciones que se mencionaron anteriormente superficie sin color.

En la figura 9 se enseña la voltametría cíclica del compuesto 1b) donde sólo se encuentra una señal 1a) con valores de potencial pico ($E_{pa} = 0,83V$) y corriente pico ($I_{pa} = 23,05\mu A$) para el primer ciclo, indicando que con respecto al compuesto 1a) la intensidad pico para esta señal disminuyó un 42,66% esto con respecto al valor de la intensidad pico de la primera señal 1a); además se observa que la señal se mantiene hasta el ciclo 30 con desplazamientos del potencial pico hacia la derecha, esto se podría tomar como indicativo que para la molécula con el sustituyente nitro en la posición 4 al fenil la estructura no generó la cantidad de especies necesarias para mostrar el comportamiento observado en el compuesto 1a), por otro lado el sustituyente nitro con características electroatrasoras estén atrayendo densidad de carga a la molécula haciendo que los electrones presentes en los grupos amino estén atraídos con mayor intensidad y se le atribuya a que no se perciba la segunda señal provocando que al radical catión requiera valores de potencial más positivos para llevar a cabo la electrolisis oxidativa por lo cual no se pueda observar los colores característicos de la barrera (café-amarillo) imagen 4 ni el efecto de la barrera electro-generada exhibió en el compuesto 1a).

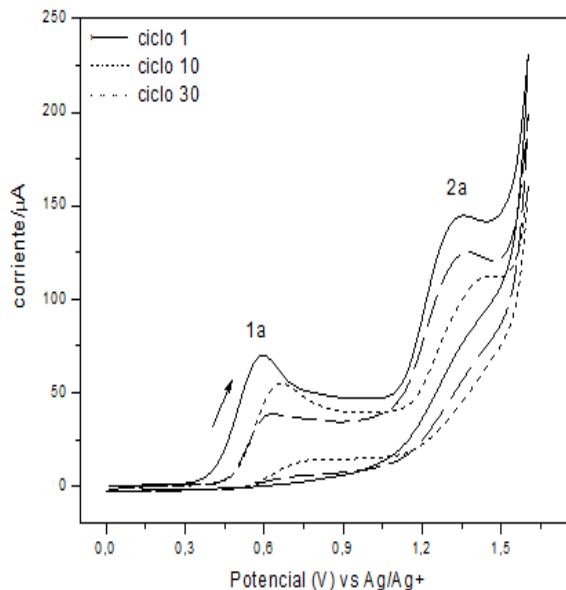


Tabla 8: Potencial pico anodico Epa y corriente pico anodico Ipa para la electrolisis oxidativa del compuesto 1c) para los ciclos 1, 10 y 30.

Señal (pico)	Potencial pico (Epa)(V)	Corriente pico (Ia)(µA)
1a) ciclo 1	0,58	68,19
2a)ciclo 1	1,34	95,87
Sa	----	----
1a) ciclo 10	0,60	36,22
2a) ciclo 10	1,35	89,48
1a) ciclo 30	0,65	51,88
2a) ciclo 30	1,42	72,44

Figura 10: Voltametría cíclica del compuesto 1c) concentración 3 mM (100 mV/s) potencial de ventana 0,0V hasta 1,6V electrolito soporte TEABF₄.



Imagen 5: Imagen electrodo de trabajo carbón vítreo después de 30 ciclos de compuesto 1c) velocidad de barrido 100 mV/s ventana de potencial 1-6v electrolito de soporte TEABF₄ medio acetonitrilo imagen con el compuesto c). Evidencia que la película café no se formó.



En la figura 10 se observa para el compuesto 1c) que las dos señales 1a) y 2a) se sostienen desde el ciclo 1 hasta el 30 y la intensidad disminuye hasta una corriente pico para la señal 1a a un valor de $51,9 \mu\text{A}$ y una corriente pico para la señal 2a de $72,4 \mu\text{A}$ con esta voltametría cíclica es contundente que la posición 5 al anillo tiazol es importante para el efecto de generación de la barrera electroquímica sobre la superficie del electrodo ya que la sustitución de un hidrogeno por un grupo metilo con respecto al compuesto 1a) no exhibe el comportamiento esperado. La intensidad no decae con respecto a cada ciclo y su desplazamiento en cuanto al potencial pico no esta tan marcado hacia valores positivos, en términos generales la estructura no presenta el mismo comportamiento acercando a la hipótesis del mecanismo propuesto para la reacción de modo que en esta ubicación no se estaría trans-posicionando el radical catiónico y no se estaría llevando a cabo el proceso de propagación además se toma evidencia fotográfica donde la película de color café no se formó en la superficie del electrodo (imagen 2).

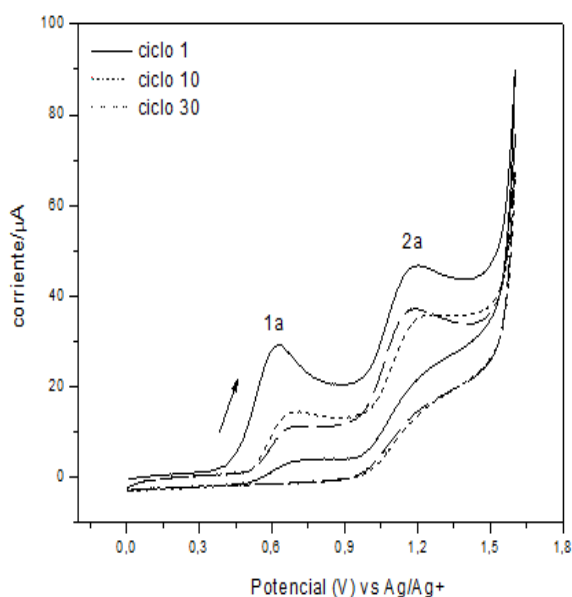


Tabla 9: Potencial pico anódico E_{pa} y corriente pico anódico I_{pa} para la electro-oxidación del compuesto 1d), ciclos 1, 10, 30.

<i>Señal (pico)</i>	<i>Potencial pico (E_{pa})(V).</i>	<i>Corriente pico (I_a)(μA).</i>
1a) ciclo 1	0,62	26,63
2a) ciclo 1	1,18	42,57
Sa	----	----
1a) ciclo 10	0,65	11,10
2a) ciclo 10	1,19	25,30
1a) ciclo 30	0,69	11,72
2a) ciclo 30	1,22	22,66

Figura 11: Voltametría cíclica del compuesto 1d). Concentración 3 mM (100 mV/s) potencial de ventana 0,0V hasta 1,6V, electrolito de soporte TEABF_4 .



Imagen 6: Electrodo de trabajo carbón vítreo imagen una vez se han corrido 30 ciclos de compuesto 1d) velocidad de barrido 100 mV/s ventana de potencial 1-6 V electrolito de soporte de TEABF₄ medio Acetonitrilo, evidencia de que la película café-amarilla no se llegó a formar.

En la voltametría cíclica de la figura 11 del compuesto 1d se observan dos señales (Ia y IIa) se sostuvieron desde el ciclo 1 hasta el 30, la intensidad no decayó con tendencia a cero como el compuesto 1a) además de que el desplazamiento a valores positivos no fue muy marcado esto se atribuye a la ocupación del carbono 5 con respecto al anillo tiazolico además de que la falta evidencia del color café-amarillo en la superficie del electrodo (imagen 6) exhibe que la barrera no se formó.

En este compuesto se ha sustituido del anillo tiazolico el azufre ([Ne]3s²3p⁴) por un átomo de oxígeno ([He]2s²2p⁴) ambos elementos pertenecen al grupo 16 de la tabla periódica con 6 electrones de valencia lo que indica que están enlazados de la misma manera pero con la diferencia que los electrones de valencia del oxígeno se encuentran en un nivel de energía menor haciéndolo más electronegativo. Debido a esto la resonancia del grupo oxazol se ve menos favorecida que la del grupo tiazol (Prada, 2015), provocando que se haga más difícil la deslocalización electrónica dentro del anillo aromático y no se evidencie la barrera electro-generada sobre la superficie del electrodo.



5. Conclusiones

De acuerdo a las evidencias experimentales se logró determinar que la barrera electroquímica depende de diferentes condiciones experimentales, como tipo de electrolito soporte donde se ve favorecido por una estructura menos voluminosa al igual que de la velocidad de barrido en la cual se lleva a cabo la electrolisis oxidativa y que las corrientes pico son directamente proporcionales a $v^{1/2}$ donde las velocidades más lentas favorecen el proceso para que se perciba notoriamente el efecto de bloqueo del electrodo y se requieran menos ciclos para caída de la intensidad; de acuerdo al efecto del sustituyente. Para el compuesto 1a) se determinó que la inclusión de un compuesto electro-atractor como lo es el grupo nitro logró que parcialmente atraer densidad electrónica del grupo amino generando un sobre potencial para llevar a cabo el proceso y que en consecuencia la señal 2a) no aparezca en la ventana de estudio. Con el compuesto 1c) se determinó la importancia de la ubicación 5 con respecto al anillo tiazólico ya que bloqueando esta posición la caída de la intensidad se sostuvo, no se percibió el efecto de bloqueo y el color café propio de la barrera electroquímica; demostrando parcialmente que la conectividad de las especies electro-generadas se estarían llevando a través de esa ubicación. Para el compuesto 1d) se sustituyó el anillo tiazólico por el oxazolico estableciendo que el incremento de un átomo más electronegativo no favoreció el proceso de la generación de esta barrera sosteniendo la caída de la intensidad; de acuerdo a los datos hallados hay evidencia suficiente para determinar que la especie electro-generada en la superficie del electrodo es un compuesto diferente con un color diferente al compuesto de partida y que procede de la oxidación del anillo tiazólico.

6. Referencias

- Bard, A. & Faulkner, L. (1980). *Electrochemical methods 2ª edición. Peak current and potential irreversible charge transfer* (pág. 223). New York: John Wiley y Sons, Inc.
- Bekhit, A. & Fahmy, h. (2010). Synthesis and biological evaluation of some thiazolylypyrazole derivatives as dual anti-inflammatory antimicrobial agents. *Europe. Journal Med. Chem.* Vol 45, (pág 6027-6038).
- Cauquis, G. & Cahmy, H. (1978). *Electrochemical oxidation of substituted thiazoles: 2-amino-4-ethoxy carbonyl-5-(4-ethoxycarbonyl)-5methylthiazol*). *Journal of Heterocyclic chemistry, department of Chemistry.* Vol 16, (pág 413).
- Gonzalez, B. (2015). *Química heterocíclica*. Mexico D.f: universidad Nacional a distancia.



Morales-morales, J. (2018). Study of the electrochemical oxidation of 2-thiazolamine and 2-Oxazolamine on a platinum wire as working electrode. Journal of physics. Institute of Physics Publishing (IOP): Conference Series ISSN: 1742-6596 (pág 1-8).

Cruz, J. (2003). *Experimental and Theoretical Study of the 3-Amino-1,2,4-triazole and 2 Aminothiazole Corrosion Inhibitors in Carbon Steel*. Journal of The Electrochemical. Vol 150, (pág B26-B35).

Morales-Morales, J. (2018). *A preliminary study of cyclic voltammetry in glassy carbon*. Journal of Physics. Institute of Physics Publishing (IOP): Conference Series ISSN: 1742-6596

Mehmet Yıldırım, I. k. (2012). *Electrochemical syntheses and characterizations of poly(2-aminobenzothiazole)s*. Synthetic Metals. Vol 162, (pág 834– 842).

Morales-Morales, J. (2014). *Estudio voltamperométrico en DMSO con electrodo de carbón vítreo de derivados 4-(4-x-fenil)-2-aminotiazoles*. Journal of physics. Institute of Physics Publishing (IOP): Conference Series ISSN: 1742-6596 (pág 1-8).

Mori, M. (2014). *Functional and Structural characterization of 2-amino-4- phenylthiazole inhibitors of the HIV-1 Nucleocapsid protein with antiviral activity*. Journal Acs Chemical Biology. Vol 9, (pág 1950-1955).

Morita, M. (1995). *Electrochemistry. Power sources*. Vol 54, (pág 215-234).

Nernst, W. (1889). *Ecuacion de nernst para calcular el potencial de un electrodo*. Oberzibelle: Universidad de Wurzburg .

Goyal, R. (1987). *Electrochemical oxidation of 2-aminobenzothiazol*. Boletin de la sociedad Quimica Francesa. Vol 5, (pág 791-794)

Sayah, S. (2016). *Electrosynthesis and characterization of adheren poly(2-aminobenzothiazole) on pt-electrode from acidic solution*. Arabian journal of chemistry. Vol 9, (pág 576-586).

Sayyah, S. (2006). *Electrochemical polymerization of 2-amino-4-(4-methoxyphenyl)thiazole and characterization of the obtained polymer*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. Vol 55, (pág 79-101).

Sevcik, a. (1948). *Polografia oscilografia con tension triangular periódica*. Colección de comunicaciones Químicas Checoslovacas. Vol 13, (pág 349-377).

Shaolinmu chuanxiang, C. (1997). *The kinetic behavior for the electrochemical polymerization of aniline in aqueous solution*. Synthetic metals. Vol 88, (pág 249-254).



Villamarin, A. (2017). *Estudio de la oxidación electroquímica de derivados 4-(4-x-fenil)-2-aminotiazoles y 5-(4-x-fenil)-oxazol-2ylamina (tesis de pregrado)*. Cali: Universidad santiago de Cali.

Vukovic , S. (2008). *Thiazole*. *arch pharm(weinheim)*. Vol 341, (pág 491-496).

Zhi-hua, Z. (2017). *Synthesis, anticancer y antibacterial activities of novel 2-amino-4-phenylthiazole derivatives containing amide moiety*. *Journal of Chemistry*. Vol 37, (pág 25-75).

Ayers, P. & Parr, R. (2001). *Variational Principles for Describing Chemical Reactions. Reactivity indices based on the external potential*. *Journal of the American Society of Chemistry*. Vol 123, (pág 2007-2017).

Bard, A. & Faulkner, I. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications 2a edition. Controlled potential microelectrode Techniques-Potential sweep methods*. *John Wiley and sons. inc. New York*. Chapter 6, (pág 223-224).???

Barnes, J., Triebe, F. & Wley, M. (1982). *The electrochemical reduction of fluorenone imine, 9-aminofluorene, and several n-substituted derivatives in dimethylformamide*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. Vol 139, (pág 395–411).

Bekhit, A., Fahmy H. & Rostom, S. (2010) *Synthesis and biological evaluation of some thiazoly/pyrazole derivatives as dual anti-inflammatory antimicrobial agents*. *European Journal of medicinal Chemistry*. Vol 45, (pág 6027–6038).

Chattaraj, P. & Giri, S., (2009). *Electrophilicity index within a conceptual DFT framework*, *Annual Report Section “c”(Physical Chemistry)*. Vol 105, (pág 13–39).

Cohen, M. (1996) *Theory of chemical reactivity. Information distance analysis of bond multiplicities in model systems*. Springer, Berlin. Vol 183, (pág 143).

De vleeschouwer, F. (2007). *Electrophilicity and nucleophilicity index for radicals*, *journal Organic letters* Vol 9, (pág 2721–2724).

Dodson, R. & King, I. (1945) *The reaction of ketones with halogens and thiourea*. *Journal of the American Chemical society*. Vol 67, (pág 2242-2243).



Dreizler, R. & Gross, E. (1990) *Density-functional theory*; springer: berlin.

Ebenso, E., Isabirye, D. & Eddy, N. (2010). *Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium*, International journal of molecular sciences. Vol 6, (pág 2473-2498).

Goyal, R., Gupta, N. V., Oyama, M. & Bachheti, N. (2006) *Differential pulse voltammetric determination of atenolol in pharmaceutical formulations and urine using nanogold modified indium tin oxide electrode*. Journal of the electrochemical society. Vol 8, (pág 65–70).

Goyal, R., Gupta, N. V., Oyama, M. & Bachheti N. (2007) *Gold nanoparticles modified indium tin oxide electrode for the simultaneous determination of dopamine and serotonin: Application in pharmaceutical formulations and biological fluids*. Journal Talanta. Vol 72, (pág 976–983).

Mocelo-Castell, R., Villanueva-Novelo, Carlos., Cáceres-Castillo, David., Carballo, R., Quijano-Quiñones R., Quesadas-Rojas M., Cantillo-Ciau, Z., Cedillo-Rivera R., Moo-Puc R. E., Moujir, L. M. & Mena-Rejón, G. J. (2015) *2-Amino-4-arylthiazole Derivatives as Anti-giardial Agents: Synthesis, Biological Evaluation and QSAR Studies*. De Gruyter Journal open chemistry. Vol 13, (pág 1127–1136).

Morales-Morales, J. A., Frontana, C., Aguilar-Martínez, M., Bautista-Martínez J. A., González, F., & González I. (2007) *Analysis of the substituent effect on the reactivity modulation during self-protonation processes in 2-nitrophenols*. Journal of Physical Chemistry A. Vol 111, (pág 8993-9002).

Morales, B., Pérez, C., Quintero–Mármol E., Arias, T., Mena, R. (2006) *Preparation, Antimicrobial Activity, and Toxicity of 2-Amino-4-arylthiazole Derivatives*. Heteroatom Chemistry. Vol 17, (pág 254–260).

Nicholson, R. S. (1965) *Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics*. Journal of the American Chemical society. Vol 37, (pág 1351–1355).



Núñez, F. & Reyes, R. J. (2008). *Mol. Struct: Journal of molecular structure*. Vol 8, (pág127–134).

Pearson, R. G. (1999). *Maximum chemical and physical hardness*. Journal of chemical education. Vol 76, (pág 267).

Port, A., Sanchez-Aris, M., Cervello, E., Jaime, C., Virgili, A., Farriol, M. & Gallardo, I. (2003) *Reduction of Aromatic Imino Derivatives: Chemical, Electrochemical, and Theoretical Studies*. Journal Polycyclic Aromatic Compounds. Vol 23, (pág 457–470).

Qin, Y. J., Wang, P. F., Makawana, J. A., Wang, Z. C., Wang, Z. N., Yan, G., Jiang, A. Q. & Zhu, H. L. (2014) *Design, synthesis and biological evaluation of metronidazole–thiazole derivatives as antibacterial inhibitors*. Journal Bioorganic y medicinal chemistry letters. Vol 24, (Pág 5279).

Sayyah, S. & Azooz, R. E. (2016) *Electrosynthesis and characterization of adherent poly(2-aminobenzothiazole) on Pt-electrode from acidic solution*. Arabian journal of chemistry. Vol 9, (pág S576–S586).

Tsuji, K. & Ishikawa, H. (1994) *Synthesis and anti-pseudomonal activity of new 2-isocephems with a dihydroxypyridone moiety at C-7*. Journal Bioorganic y medicinal chemistry letters. Vol 4, (pag 1601-06).

Zhan, S. & Hawley, M. D. (1991) *Electrochemical properties of benzophenone imine and the use of the corresponding anion radical as a strong electrogenerated base J*. Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol 319, (pag 275–290).