



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

“Francisco García Salinas”

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS
MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

TESIS

DERIVADOS DE QUINONAS COMO SISTEMAS ELECTROACTIVOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE FLUJO REDOX

Para Obtener el Grado de:

Maestro en Ciencia y Tecnología Química

Presenta:

Q.F.B. Miguel Antonio Muñoz Sánchez

Directora de Tesis:

Dra. Ismailia Leilani Escalante García

Co-Director de Tesis:

Dr. Hiram Hernández López

Zacatecas, Zac., diciembre de 2020

DEDICATORIA

Para mi familia por su comprensión y ayuda en momentos malos y buenos. Me han enseñado a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, y todo ello con una gran dosis de amor y sin pedir nunca nada a cambio.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Electroquímica y en el Laboratorio de Síntesis y Modificación Química de la Maestría en Ciencia y Tecnología Química (MCTQ) de la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas. Se contó con los apoyos financieros otorgados el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de la beca de maestría con registro No 722873 (CVU: 936965).

Se agradece así mismo al personal académico y administrativo asociado al programa de Maestría en Ciencia y Tecnología Química por su disposición y enseñanza, así como por las facilidades y orientación brindadas para la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

Antes que nada, agradezco a Dios por brindarme la sabiduría, perseverancia e inteligencia necesarias para culminar con este proyecto de maestría.

De una forma especial agradezco a mis Padres, Miguel y María ejemplo de trabajo, perseverancia y unidad en la familia, que siempre tienen una respuesta de acompañamiento en las malas y en las buenas, contando con ellos en cada etapa de mi vida con su cariño, comprensión y estímulo permanente.

A mis hermanos, Jesús y Noé quienes siempre están apoyándome en todo momento, gracias por el cariño y por estar presentes siempre en los momentos más importantes, este logro también es de ustedes.

A la Dra. Ismailia y al Dr. Hiram, directores de la tesis, por la confianza depositada en mi persona, por su paciencia, tiempo, dedicación, consejos e ideas ofrecidas para que esta tesis se llevara a cabo.

Al Dr. Gerardo Martínez por todo el conocimiento transmitido durante la etapa de maestría para la culminación de este proyecto.

Al Dr. Sergio Durón por las invaluable lecciones ofrecidas durante el transcurso de la maestría, así como por permitirnos hacer uso de las instalaciones de su laboratorio.

A la Dra. Marisol Galván y al Dr. Guillermo Quiñonez por los consejos, recomendaciones y observaciones realizadas durante las evaluaciones de este proyecto.

Al Dr. Luis Chacón y al Dr. Carlos de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por permitirme realizar la estancia de investigación en dicha institución y por brindarme apoyo con la caracterización de los materiales por RMN.

A mis compañeros de maestría, quienes se convirtieron en amigos entrañables y con los cuales pase momentos realmente memorables; Cristal, Yessica, Fernanda, Erika, Paulina, Arturo, Ivonne, Israel Ángel, Ángeles, etc., a todos ustedes muchas gracias por estar ahí.

A mis compañeros de Laboratorio, Nicté, Alejandra, Ivone, Celeste, Rocío, Daniel, Jerry y Lalo, por los buenos ratos vividos y sobre todo por su ayuda en las adversidades con este proyecto, sin los cuales las horas de trabajo hubieran sido indudablemente bastante más largas.

Y a todo aquel que me brindo su apoyo de manera incondicional ¡Mil gracias!

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. <i>Tecnologías de almacenamiento de energía</i>	4
2.2. <i>Baterías de Flujo Redox (BFR)</i>	9
2.2.1. Evaluación del rendimiento	12
2.2.2. “La era del metal”: baterías de flujo basadas en metales.....	15
2.2.3. Baterías de flujo redox basadas en compuestos orgánicos.	19
2.3. <i>Baterías de flujo redox basadas en quinonas</i>	20
2.3.1. Generalidades.....	20
2.3.2. Antecedentes	21
2.4. <i>Quinonas</i>	33
2.5. <i>Cálculos teóricos y métodos computacionales</i>	36
3. JUSTIFICACIÓN	37
4. HIPÓTESIS	38
5. OBJETIVOS	39
5.1. <i>Objetivo general</i>	39
5.2. <i>Objetivos específicos</i>	39
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
6.1. <i>Validación del método de cálculo teórico de E°</i>	40
6.1.1. Construcción de la Matriz Z	41
6.1.2. Cálculos Teóricos HF/DFT.....	42
6.1.3. Cálculo de potenciales redox estándar ($E^\circ_{Teó}$).....	43
6.1.4. Cálculo de energías de solvatación (ΔG°_{solv})	44
6.1.5. Cálculo de las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO	45
6.2. <i>Cribado molecular</i>	45
6.3. <i>Síntesis de materiales derivados de quinonas</i>	48
6.3.1. Reactivos y solventes empleados para la síntesis orgánica.	48
6.3.2. Síntesis de 2,5-dihidroxi-3,6-bis (4- (hidroximetil) -1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (IV, 50).....	49
6.3.3. Síntesis de 2-((5-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-il) amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (VI,52).....	50
6.3.4. Síntesis de 2,5-bis((5-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-il) amino)-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53).....	51
6.4. <i>Caracterización de los compuestos sintetizados</i>	52
6.4.1. Análisis por espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	52
6.4.2. Análisis por espectroscopia de por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	52
6.4.3. Análisis por espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	52

6.4.4. Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica	53
6.4.5. Prueba de solubilidad	54
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
7.1. Validación del método de cálculo teórico de E°	54
7.2. Correlación entre HOMO/LUMO y $E^{\circ}_{Teó.}$	57
7.3. Cribado molecular	59
7.4. Cálculo de energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO.	67
7.5. Caracterización de los compuestos sintetizados.....	72
7.5.1. Caracterización por FTIR	72
7.5.2. Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica (VC)	78
7.5.3. Ultravioleta-visible	88
7.5.4. Resonancia Magnética Nuclear de 1H	92
7.6. Prueba de solubilidad	93
8. CONCLUSIONES.....	96
9. TRABAJO A FUTURO.....	99
10. REFERENCIAS.....	100
11. ANEXOS.....	114
11.1. Fundamentos computacionales.....	114
11.1.1. Mecánica Molecular.....	114
11.1.2. Mecánica Cuántica.....	115
11.2. Fundamentos electroquímicos.....	132
11.3. Estudios electroquímicos complementarios	139
11.4. Estudios fisicoquímicos complementarios	140
11.4.1. Espectro de IR de 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-p-benzoquinona (I).....	140
11.4.2. Espectro de IR de 2,5-diamino-1,2,4-triazol (II)	141
1.1.1. Espectro de RMN del producto de la síntesis para la obtención de 2,5-bis((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidrociclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53)	143

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. DEMANDA GLOBAL DE ENERGÍA ELÉCTRICA ACTUAL Y PREVISIÓN PROYECTADA PARA 2050 EN UN ESCENARIO DE DESARROLLO SUSTENTABLE. ²	2
FIGURA 2. MEZCLA GLOBAL DE GENERACIÓN ELÉCTRICA POR ESCENARIO. ²	3
FIGURA 3. COMPARACIÓN ENTRE LA CANTIDAD DE ENERGÍA ELÉCTRICA GENERADA NORMALIZADA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO MEDIANTE A) UNA TURBINA DE VIENTO, B) UNA CELDA SOLAR FOTVOLTAICA Y C) LA DEMANDA ELÉCTRICA REGISTRADAS DURANTE 500 H. ⁷	4
FIGURA 4. CLASIFICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA. ^{12,13}	5
FIGURA 5. COMPARACIÓN DEL TIEMPO DE DESCARGA Y LA POTENCIA NOMINAL PARA VARIAS TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA.. ¹³	5
FIGURA 6. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA BATERÍA DE FLUJO REDOX DE VANADIO. ¹³	10
FIGURA 7. CONFIGURACIÓN DE LOS COMPONENTES QUE INTEGRAN LA CELDA DENTRO DE UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX. ¹³	11
FIGURA 8. CRITERIOS DE DISEÑO, COMPONENTES DE CELDA Y PARÁMETROS FÍSICOS QUE DETERMINAN EL DESEMPEÑO DE UNA BFR. ²⁵	13
FIGURA 9. REACCIONES ELECTROQUÍMICAS DE LOS PRINCIPALES MATERIALES ORGÁNICOS ESTUDIADOS PARA APLICACIONES DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN BFRS. ⁶	20
FIGURA 10. A) REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA COMPOSICIÓN DE LA CELDA EMPLEADA POR AZIZ ET AL. ⁵⁰	22
FIGURA 11. A) ESQUEMA DE LA BFR DESARROLLADA POR NARAYANAN ET AL. ⁵¹	22
FIGURA 12. A) REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA BFR ALCALINA (1M KOH) DESARROLLADA POR AZIZ ET AL. ⁵²	23
FIGURA 13. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA PARCIAL DE LA BIBLIOTECA DE SELECCIÓN MOLECULAR. ⁵⁴	25
FIGURA 14. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA DE LAS QUINONAS EVALUADAS EN EL ESTUDIO: 1,4-BENZOQUINONA (BQ), 1,4-NAFTOQUINONA (NQ), 9,10-FENANTRENOQUINONA (PQ), 1,9-ANTRAQUINONA (AQ) Y LA 5,12-NAFTACENQUINONA (NAQ). ⁵⁵	27
FIGURA 15. ESQUEMA QUE MUESTRA LAS PRINCIPALES VÍAS MECANÍSTICAS EN LAS REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN EN FUNCIÓN DE LA VARIACIÓN DEL PH. ⁵⁷	27
FIGURA 16. EL POTENCIAL ESTÁNDAR FORMAL SE DETERMINÓ A PARTIR DEL ANÁLISIS DE CV A TRES VALORES DIFERENTES DE PH PARA LAS QUINONAS ANALIZADAS DIVIDIDAS POR GRUPOS FUNCIONALES SUSTITUYENTES. ⁵⁷	28

FIGURA 17. POSIBLES MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE LAS QUINONAS DENTRO DE UNA BFR. ⁵⁷	29
.....	29
FIGURA 18. BATERÍA DE FLUJO REDOX EMPLEADA POR YANG ET AL. ⁵⁹	30
FIGURA 19. ESTRUCTURA DE LAS QUINONAS EN BASE A SU COMPLEJIDAD QUÍMICA. ⁶²	33
FIGURA 20. PROCESOS DE ELECTRO-REDUCCIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA 1,4-BENZOQUINONA. ⁶²	34
.....	34
FIGURA 21. REACCIONES REDOX QUE PUEDEN EXPERIMENTAR LAS QUINONAS SEGÚN EL MEDIO EN EL QUE SE ENCUENTREN DISUELTAS. ⁵⁸	34
FIGURA 22. REACCIONES DE A) ADICIÓN Y B) SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE LA 1,4-BENZOQUINONA. ⁶⁶	35
.....	35
FIGURA 23. ESTRUCTURAS DE RESONANCIA DE LA 1,4-BENZOQUINONA. ⁶⁸	35
FIGURA 24. ESTRUCTURAS QUÍMICAS DE LAS QUINONAS EMPLEADAS PARA DESARROLLAR EL MODELO DE CALIBRACIÓN.....	41
.....	41
FIGURA 25. FORMAS OXIDADA Y REDUCIDA DE LA 1,4-BENZOQUINONA.	41
FIGURA 26. DISEÑO DE LA MATRIZ Z EN FUNCIÓN DE LAS COORDENADAS INTERNAS DE LAS QUINONAS MEDIANTE MOLDEN 5.7.....	42
.....	42
FIGURA 27. AJUSTE SIMÉTRICO DE LAS COORDENADAS DE LA MATRIZ Z EN CHEMCRAFT.	42
FIGURA 28. CICLO TERMODINÁMICO PARA CALCULAR LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. ⁷⁶	43
FIGURA 29. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS DERIVADOS DE QUINONAS EMPLEADOS PARA EL CRIBADO MOLECULAR.....	46
.....	46
FIGURA 30. GRUPOS FUNCIONALES SUSTITUYENTES EMPLEADOS EN EL CRIBADO MOLECULAR.....	47
FIGURA 31. SÍNTESIS DE LA 2,5-DIAZIDO-3,6-DIHIROXICICLOHEXA-2,5-DIENO-1,4-DIONA (II) A PARTIR DEL ÁCIDO CLORANÍLICO (I) Y AZIDA DE SODIO (NaN ₃) EN RELACIÓN ESTEQUIOMETRICA 1:2, Y EN PRESENCIA DEL ÁCIDO DE LEWIS (CECL ₃ ·7H ₂ O).....	49
.....	49
FIGURA 32. DIAGRAMA DE SÍNTESIS DE LA 2,5-DIHIROXI-3,6-BIS(4-(HIROXIMETIL)-1H-1,2,3-TRIAZOL-1-IL) CICLOHEXA-2,5-DIENO-1,4-DIONA (IV) A PARTIR DE LA 2,5-DIAZIDO-3,6-DIHIROXICICLOHEXA-2,5-DIENO-1,4-DIONA (II) Y ALCOHOL PROPARGÍLICO (III).....	50
.....	50
FIGURA 33. SÍNTESIS DE 2-((5-AMINO-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-IL) AMINO)-5-CLORO-3,6-DIHIROXICICLOHEXA-2,5-DIENO-1,4-DIONA (VI) A PARTIR DEL ÁCIDO CLORANÍLICO (I) Y EL 2,5-DIAMINO-1,2,4-TRIAZOL (V) EN RELACIÓN ESTEQUIOMETRICA 1:1, Y EN PRESENCIA DEL ÁCIDO DE LEWIS (CECL ₃ ·7H ₂ O).	50
.....	50

FIGURA 34. SÍNTESIS 2,5-BIS((5-AMINO-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-IL) AMINO)-3,6-DIhidróxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII) a partir del ácido cloranílico (I) y el 2,5-diamino-1,2,4-triazol (V) en relación estequiométrica 1:2, en presencia del ácido de Lewis ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con aumento de temperatura.	51
FIGURA 35. COMPARACIÓN ENTRE LOS POTENCIALES REDOX CALCULADOS ($E^{\circ}_{\text{TEÓ}}$) CON LOS SEIS DIFERENTES NIVELES DE TEORÍA VS LAS MEDICIONES EXPERIMENTALES DE POTENCIAL (E°_{EXP}) DE CADA UNO DE LOS DERIVADOS DE BENZOQUINONA (BQ), NAFTOQUINONA (NQ) Y ANTRAQUINONA (AQ) EMPLEADOS EN EL MODELO DE CALIBRACIÓN.	55
FIGURA 36. CORRELACIÓN LINEAL ENCONTRADA ENTRE LOS NIVELES DE ENERGÍA DE A) HOMO DE LA ESPECIE REDUCIDA (H_2Q) Y B) LUMO DE LA ESPECIE OXIDADA (Q) EN UNIDADES ATÓMICAS VS EL POTENCIAL REDOX CALCULADO TEÓRICAMENTE ($E^{\circ}_{\text{TEÓ}}$ EN V) EMPLEANDO EL FUNCIONAL HÍBRIDO B3LYP 6-311++G(D,P) Y EL MODELO DE SOLVATACIÓN PCM.	58
FIGURA 37. DISTRIBUCIÓN DE $E^{\circ}_{\text{TEÓ}}$ Y $\Delta G^{\circ}_{\text{SOLV}}$ CALCULADOS A PARTIR DE LAS ESPECIES DERIVADAS DE QUINONAS EMPLEADAS PARA EL CRIBADO MOLECULAR MEDIANTE EL FUNCIONAL B3LYP 6-311++G(D,P).	62
FIGURA 38. INTERACCIÓN ELECTRÓNICA ENTRE LA QUINONA Y EL 1,2,3-TRIAZOL.	63
FIGURA 39. INTERACCIÓN ELECTRÓNICA QUINONA-PIRROL.	66
FIGURA 40. DISTRIBUCIÓN DE LAS ENERGÍAS DE GAP (E_{GAP} EN eV) VS LOS VALORES DE POTENCIAL REDOX CALCULADOS TEÓRICAMENTE ($E^{\circ}_{\text{TEÓ}}$ EN V) MEDIANTE EL FUNCIONAL HÍBRIDO B3LYP 3-11++G(D,P).	68
FIGURA 41. MECANISMO DE REACCIÓN DE A) ADICIÓN NUCLEOFÍLICA EN EL CARBONO B Y B) ADICIÓN 1,2 EN EL GRUPO CARBONILO. ^{66,68}	70
FIGURA 42. MECANISMO PROPUESTO PARA LA REACCIÓN ENTRE LA ESPECIE NUCLEOFÍLICA Y LA 1,4-BENZOQUINONA EN PRESENCIA DE ÁCIDOS DE LEWIS. ⁶⁸	71
FIGURA 43. ESPECTRO DE IR DEL A) ÁCIDO CLORANÍLICO (I), Y DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS REACCIONES PARA LA FORMACIÓN DE: B) 2,5-DIAZIDO-3,6-DIhidroxíciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (II) Y DE C) 2,5-DIhidroxi-3,6-bis(4-(hidroximetil)-1H-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (IV, 50)	73
FIGURA 44. ESPECTRO DE IR DE LAS ESPECIES PRECURSORAS: A) ÁCIDO CLORANÍLICO, B) 2,5-DIAMINO-1,2,4-TRIAZOL; Y DE LA ESPECIE SINTETIZADA C) 2-((5-AMINO-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-IL) AMINO)-5-CORO-3,6-DIhidroxíciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VI) Y D) 2,5-BIS ((5-	

AMINO-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-IL) AMINO) -3,6-DIHI-DROXICICLOHEXA-2,5-DIENO-1,4-DIONA (VII). INSERTO: COMPLEJO DE TRANSFERENCIA DE CARGA PROPUESTO.....	76
FIGURA 45. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DEL A) ÁCIDO CLORANÍLICO (I) Y B) COMPUESTO SINTETIZADO (II); EVALUADOS EN MEDIO ÁCIDO, H ₂ SO ₄ 0.5 M (1), MEDIO ALCALINO, KOH 1M (2), Y SOLVENTE ORGÁNICO, 0.1 M TBATF ₄ /DMSO (3), A UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 100 MV ⁻¹	78
FIGURA 46. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO (DESDE 10 MV ⁻¹ HASTA 300 MV ⁻¹), Y RELACIÓN LINEAL DE LAS CORRIENTES PICO FRENTE A LA RAÍZ CUADRADA DE LA VELOCIDAD DE EXPLORACIÓN, (I _{PA} E I _{PC} VS V ^{1/2}), DEL ÁCIDO CLORANÍLICO (A) Y DE LA ESPECIE SINTETIZADA II (B) 5 MM, EN H ₂ SO ₄ 0.05 M (1) Y EN KOH 1 M (2) RESPECTIVAMENTE.	81
FIGURA 47. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE A) ÁCIDO CLORANÍLICO, B) 2,5-DIAMINO-1,2,4-TRIAZOL, C) COMPUESTO SINTETIZADO VII, A UNA CONCENTRACIÓN DE 5 MM Y EVALUADOS EN MEDIO ÁCIDO, H ₂ SO ₄ 0.5 M (1), MEDIO ALCALINO, KOH 1M (2), Y SOLVENTE ORGÁNICO, 0.1 M TBATF ₄ /DMSO (3), A UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 100 MV ⁻¹	84
FIGURA 48. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO (10 MV/s - 300 MV/s) Y DIAGRAMAS DE CORRIENTES PICO ANÓDICA Y CATÓDICA FRENTE A LA VELOCIDAD DE BARRIDO, v ^{1/2} (MV/s) ^{1/2} , DE A) 2,5-DIAMINO-1,2,4-TRIAZOL, B) PAR REDOX 1 DEL COMPUESTO SINTETIZADO VII, C) PAR REDOX 2 DEL COMPUESTO SINTETIZADO VII, EN H ₂ SO ₄ 0.05 M (1), Y EN KOH 1 M (2).....	86
FIGURA 49. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE ALGUNOS COMPLEJOS DE TRASFERENCIA DE CARGA FORMADOS A TRAVÉS DE PUENTES DE HIDRÓGENO ENTRE QUINONAS Y COMPUESTOS AROMÁTICOS HETEROCÍCLICOS QUE POSEEN ÁTOMOS CON PARES DE ELECTRONES LIBRES.....	87
FIGURA 50. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DEL ÁCIDO CLORANÍLICO Y DEL COMPUESTO OBTENIDO EN LA SÍNTESIS DE LA 2,5-DIAZIDO-3,6-DIHI-DROXICICLOHEXA-2,5-DIENO-1,4-DIONA (II)	90
FIGURA 51. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS DEL 2,5-DIAMINO-1,2,4-TRIAZOL (LÍNEA GRIS PUNTEADA) Y DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS SÍNTESIS DE 2-((5-AMINO-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-IL) AMINO)-5-CLORO-3,6-DIHI-DRÓXICICLOHEXA-2,5-DIENO-1,4-DIONA (VI) (LÍNEA CONTINUA ROJA) Y 2,5-BIS((5-AMINO-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-IL) AMINO)-3,6-DIHI-DRÓXICICLOHEXA-2,5-DIENO-1,4-DIONA (VII) (LÍNEA CONTINUA AZUL).....	91

FIGURA 52. ESPECTROS DE ^1H -RMN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN II (A1), VI (A2) Y VII (A3).	93
FIGURA 53. HERRAMIENTAS DE TRÍADA DE MECÁNICA MOLECULAR. ⁷²	115
FIGURA 54. PANORAMA GENERAL DE LOS MÉTODOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL BASADOS EN LA MECÁNICA CUÁNTICA Y LA MECÁNICA CLÁSICA, Y SUS APROXIMACIONES MÁS IMPLEMENTADAS RESPECTIVAMENTE. ^{69,141,142}	118
FIGURA 55. DOS POSIBLES POSICIONES DE LOS ELECTRONES ALREDEDOR DE UN NÚCLEO, IGUAL DE PROBABLES SEGÚN EL MÉTODO DE HARTREE FOCK. ⁷²	120
FIGURA 56. NÚMERO DE ARTÍCULOS CUANDO SE BUSCA DFT COMO TEMA EN WEB OF KNOWLEDGE (GRIS), CITAS DE B3LYP (AZUL) Y CITAS DE PBE (VERDE). ¹⁴³	122
FIGURA 57. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA SIMPLIFICACIÓN DEL CÁLCULO A PARTIR DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA.....	123
FIGURA 58. ESCALERA DE JACOB DE LOS MÉTODOS DFT APROXIMADOS. ¹⁵⁴	125
FIGURA 59. APROXIMACIÓN DE UN ORBITAL DE TIPO SLATER CON VARIOS ORBITALES DE TIPO GAUSSIANO. ⁷²	128
FIGURA 31. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL CONJUNTO DE BASES 6-31G DE UN ÁTOMO DE CARBONO. ⁷⁴	129
FIGURA 61. NOTACIÓN COMPACTA SUGERIDA POR POPLE PARA REPRESENTAR EL NIVEL DE TEORÍA UTILIZADO MEDIANTE UNA FUNCIÓN BASE. ⁷²	130
FIGURA 62. MAGNITUDES PRINCIPALES DE UN VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO DE UNA ESPECIE REVERSIBLE SIMULADO CON EC_SIMULATOR. ¹⁶¹	135
FIGURA 63. VCS SIMULADOS MEDIANTE EL USO DE EC_SIMULATOR. ¹⁶¹ A) CV CON $k^0 = 1, 10^{-4}$ Y $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ PARA LAS TRANSFERENCIAS DE ELECTRONES REVERSIBLES, CUASI-REVERSIBLES E IRREVERSIBLES RESPECTIVAMENTE. B) VCS EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE EXPLORACIÓN PARA UN VOLTAMPEROGRAMA REVERSIBLE CON $k^0 = 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. ¹⁶²	136
FIGURA 64. ESPECTRO DE IR DE LA 2,5-DICLORO-3,6-DIHDRÓXI-P-BENZOQUINONA (I).	140
FIGURA 65. ESPECTRO DE IR DEL 2,5-DIAMINO-1,2,4-TRIAZOL (V).	142

ABREVIATURAS

Siglas	Significado
\hat{E}	Densidad de energía ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)
η_{act}	Sobrepotencial por activación (V)
η_{conc}	Sobrepotencial por concentración (V)
η_{ohm}	Sobrepotencial óhmico (V)
λ	Longitud de onda (nm)
A	Amperes
ANOVA	Análisis de varianza
AQ	Antraquinona
AQDS	Ácido 9,10-antraquinona-2,7-disulfónico
B3LYP	Función de correlación de intercambio de tres parámetros de Becke, Lee, Yang y Parr
BFR	Batería de flujo redox
BQ	Benzoquinona
C	Concentración ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); Coulomb ($\text{A}\cdot\text{s}$)
CAES	Compressed air energy storage
CC	Coupled-Cluster
CCF	Cromatografía en capa fina
CE	Eficiencia coulombica (%) del inglés Coulombic Efficiency
CI	Configuración de interacciones
D	Coefficiente de difusión ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_a	Coefficiente de difusión anódica ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_c	Coefficiente de difusión catódica ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
DFT	Teoría del funcional de la densidad del inglés Density Functional Theory
DHAQ	2,6-dihidroxi-antraquinona
DHAQDS	Ácido 1,8-dihidroxi-9,10-antraquinona-2,7-disulfónico
DMSO-d6	Dimetilsulfóxido deuterado
E	Energía (eV)
E°	Potencial redox estándar (V)
$E^{\circ'}$	Potencial formal (V)

$E_{1/2}$	Potencial de media onda (V)
E_{celda}	Potencial de celda (V)
ECES	Sistemas de almacenamiento electroquímico del inglés Electrochemical Energy Storage
ECM	Error cuadrático medio
EDG	Grupos donadores de electrones del inglés Electron Donating Groups
EE	Eficiencia energética
E_{Exp}	Potencial redox experimental (V)
E_{Gap}	Energía de Gap (eV)
$E^{\circ}_{Teó}$	Potencial redox estándar teórico (V)
E_{pa}	Potencial de pico anódico (V)
E_{pc}	Potencial de pico catódico (V)
eq	Equivalente
EWG	Grupo atractor de electrones del inglés Electron Withdrawing Group
E_{xc}	Energía de intercambio y correlación electrónica
F	Constantes de Faraday (96485 C/mol o 23.061 kcal/mol·V)
GC	Glassy carbon
GGA	Aproximaciones de gradiente generalizadas
G°	Energía libre de Gibbs estándar
GTO	Orbitales tipo Gaussiano
GVB	Enlace de valencia generalizado del inglés Generalized Valence Bond
HF	Hartree-Fock
HOMO	Orbital molecular de mayor energía ocupado del inglés Highest Occupied Molecular Orbital
I	Corriente (A)
I_c	Corriente catódica (A)
I_d	Corriente de descarga (A)
I_p	Corriente pico (A)
I_{pa}	Corriente pico anódica (A)
I_{pc}	Corriente pico catódica (A)
IR	Infrarrojo
K	Kelvin

k^0	Constante de velocidad estándar heterogénea (cms-1)
LDA	Aproximación de densidad local del inglés Local Density Approximation
LSDA	Aproximación de densidad de rotación local del inglés Local Spin Density Approximation
LUMO	Orbital molecular de menor energía desocupado del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Pendiente
MCSCF	Método del campo auto-consistente de multi-configuración del inglés Multi-configurational self-consistent field
MM	Mecánica Molecular
MNDO	Omisión modificada del solapamiento diferencial del inglés Modified Neglect of Diatomic Overlap
MP	Moller-Plesset
mT	Coefficiente de transferencia de masa del inglés mass transfer
n	Número de electrones
NQ	Naftoquinona
OECD	Organización para la cooperación y el desarrollo económico del inglés Organization for Economic Co-operation and Development
Ox	Especie en estado oxidado
P	Densidad de potencia ($W \cdot kg^{-1}$)
PCM	Modelo Continuo Polarizable del inglés Polarizable continuum model
pH	Potencial de hidrógeno
PHES	Pumped hydro energy storage
pKa	Logaritmo negativo de la constante de disociación de un ácido débil
Q	Quinona
QH ₂	Hidroquinona
r	Radio del electrodo (cm)
Red	Especie en estado reducido
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Segundos
Sat.	Saturado
SCRF	Campo de reacción autoconsistente del inglés Self-Consistent Reaction Field

SHE	Electrodo estándar de hidrógeno del inglés Estándar Hydrogen Electrode
SOC	Estado de carga del inglés State of Charge
STO	Orbitales tipo Slater del inglés Slater type orbitals
t	Tiempo (s)
T	Temperatura
T.A.	Temperatura ambiente
TBABF ₄	Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Ultravioleta visible
ν	Velocidad de barrido ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
$\nu^{1/2}$	Raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ^{1/2}
V _c	Voltaje de carga
VC	Voltamperometría cíclica
V _d	Voltaje de descarga
VE	Eficiencia voltaica del inglés voltaic efficiency
VRB	Batería de flujo redox de vanadio del inglés Vanadium Redox Battery
ΔE_p	Separación de potenciales pico
ΔG^0	Cambio en la energía libre de Gibbs estándar
ΔG^0_{solv}	Cambio en la energía libre de Gibbs estándar de solvatación
η	Sobrepotencial o Polarización
$\rho(r)$	Densidad electrónica
Ψ	Función de onda

RESUMEN

La naturaleza intermitente y fluctuante de las fuentes de energía renovables como la energía eólica y solar, resaltan como una necesidad apremiante el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía capaces de modular los picos de generación y demanda de energía a favor de integrar en mayor medida la aplicación de las energías renovables. Por su parte, las Baterías de Flujo Redox (BFR) representan los dispositivos electroquímicos más adecuados para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala debido a su diseño modular, escalabilidad y operación flexible. Sin embargo, la mayoría de las BFR disponibles actualmente se basan en la utilización de especies metálicas como electrolitos activos, los cuales son bastante costosos, poco abundantes y su extracción u obtención conllevan problemas asociados con la contaminación ambiental. A partir de ello, los materiales orgánicos redox basados en quinonas se alzan como candidatos alternativos y prometedores para hacer frente a estos inconvenientes debido a las importantes ventajas que conlleva el uso de estas especies como lo son la diversidad molecular, la adaptabilidad estructural y la abundancia natural. Debido a la diversidad estructural de las moléculas orgánicas, el descubrimiento de quinonas u otras moléculas orgánicas activas redox para aplicaciones de almacenamiento de energía es un campo abierto de investigación.

En el presente proyecto de investigación, presentamos un enfoque computacional de alto rendimiento que aplicamos a un total de 132 moléculas entre quinonas e hidroquinonas, correspondientes a 66 pares redox, las cuales se emplearon tanto para el desarrollo de un modelo de calibración, así como para el cribado molecular. A partir de ello se estableció un método altamente preciso para el cálculo del $E^{\circ}_{Teó}$ en solvente acuoso basado en cálculos teóricos ab initio/DFT con el empleo del funcional híbrido B3LYP 6-311++G(d,p). El ajuste lineal alcanzado en el método de calibración ($R^2 = 0.997$) y el bajo error cuadrático medio observado (0.0142 V) sugieren un gran nivel de precisión en cuanto al cálculo de $E^{\circ}_{Teó}$ incluso superior a muchos estudios computacionales reportados. Del cribado molecular se identificaron 8 especies derivadas de la 1,4-BQ que cumplieron con un valor de $E^{\circ}_{Teó}$ adecuado para su aplicación como electrolitos redox negativos o como electrolitos redox positivos en una BFR y, con un valor mínimo de ΔG°_{Solv} (-81 kJ/mol). Dentro de estas especies, cuatro especies resultaron candidatas para su uso como electrolito negativo (43, 47, 52 y 53) y cuatro especies como electrolito positivo (31, 32, 41 y 50). De estos resultados, es posible proponer la síntesis química de un sistema redox acuoso de quinonas a partir de cálculos teóricos para su aplicación en baterías de flujo redox con un potencial de celda de ≈ 0.65 V y con buena solubilidad en medio acuoso.

Además, a partir de los estudios realizados por voltamperometría cíclica y de los parámetros electroquímicos calculados, se identificó al 3,5-diamino-1,2,4-triazol como una especie orgánica con propiedades electroquímicas interesantes para su aplicación en baterías de flujo redox en medio alcalino, y de la cual no se encuentra evidencia hasta el momento de su estudio como posible electrólito redox para aplicaciones de almacenamiento de energía en baterías de flujo.

ABSTRACT

The intermittent and fluctuating nature of renewable energy sources such as wind and solar energy, highlights the need of the development of energy storage devices capable of modulating the demand of energy in favor of increasing their application. On the other hand, Redox Flow Batteries (RFB) represent the most suitable electrochemical devices for large-scale energy storage applications due to their modular design, scalability and flexible operation. However, most of the RFBs currently available are based on the use of metallic species as active electrolytes, which are quite expensive, not very abundant and their extraction or obtaining entails problems associated with environmental impact. From this, organic redox materials based on quinones rise as alternative and promising candidates to face these drawbacks due to the important advantages that the use of these species entails, such as molecular diversity, structural adaptability and natural abundance. Due to the structural diversity of organic molecules, the discovery of quinones or other redox active organic molecules for energy storage applications is an open field of research.

In this research project, we present a high-performance computational approach that applied a total of 132 molecules between quinones and hydroquinones, corresponding to 66 redox pairs, which were used both for the development of a calibration model, as well as for the molecular screening. Based on this, a highly precise method was established for the calculation of E°_{Teo} in aqueous solvent based on ab initio / DFT theoretical calculations with the use of the functional hybrid B3LYP 6-311 ++ G (d, p). The linear fit achieved in the calibration method ($R^2 = 0.997$) and the low mean square error observed (0.0142 V) suggest a high level of precision in terms of calculating E°_{Teo} even higher than many reported computational studies. From the molecular screening, 8 species derived from 1,4-BQ were identified that present an E°_{Teo} value suitable for its application as negative redox electrolytes or as positive redox electrolytes in RFB and, with a minimum value of ΔG°_{solv} (-81 k·J/mol). Within these species, four species were candidates for use as a negative electrolyte (43, 47, 52 and 53) and four species as a positive electrolyte (31, 32, 41 and 50). From these results, it is possible to propose the chemical synthesis of an aqueous quinone redox system from theoretical calculations for its application in redox flow batteries with a cell potential of ≈ 0.65 V and with good solubility in aqueous medium.

In addition, from the studies performed by cyclic voltammetry and the calculated electrochemical parameters, 3,5-diamino-1,2,4-triazole was identified as an organic species with interesting electrochemical properties for its application in redox flow batteries in alkaline medium, and of

which no evidence is found until the moment of its study as a possible redox electrolyte for energy storage applications in flow batteries

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, el desarrollo de las tecnologías energéticas ha impulsado grandes avances en la sociedad humana de la época. Cada innovación en el área de la energía ha venido acompañada por el rápido progreso de las fuerzas productivas de la sociedad contemporánea, una enorme mejora en la calidad de vida y grandes cambios en el entorno humano.

El empleo de la energía para la sociedad ha experimentado cuatro revoluciones a lo largo de la historia. El uso del fuego representó la primera revolución; por ejemplo, el uso de la leña para cocinar, calentar, iluminar y defenderse. Posteriormente, el empleo de combustibles fósiles como el carbón y el petróleo representó la segunda revolución. A principios del siglo XVIII, el descubrimiento y la explotación del carbón, así como la invención de la tecnología del motor a vapor y, posteriormente, la producción y el uso de petróleo y, entonces, el uso de derivados a gran escala provocó la primera revolución industrial en la que los motores de combustión interna, como los automóviles, aviones, entre otros nuevos inventos cambiaron radicalmente el estilo de vida y trabajo de la sociedad de la época. Mientras que, los descubrimientos de Faraday relacionados con la electricidad y el electromagnetismo representaron otra revolución en cuanto al uso de energía hasta ese momento. En la década de 1940, la invención del reactor nuclear controlado fue el preludeo de la tercera revolución energética. Luego en 1973, la primera crisis petrolera indicó que la era de este combustible fósil terminaría en algún momento no muy lejano. A partir de entonces se pronosticó que el agotamiento de la energía fósil y sus derivados llegaría inevitablemente a su término, además de reconocer el impacto adverso en el cambio climático global que ocasiona el uso de estas fuentes de energía. Actualmente el atractivo de la utilización de energía limpia y renovable está creciendo y, su propósito es reemplazar gradualmente las fuentes de energía fósiles con fuentes tales como la hidroeléctrica, biomasa, solar, eólica, geotérmica, etc., buscando asegurar el desarrollo sostenible de la humanidad. A partir de esto se puede decir que la cuarta revolución energética ya ha comenzado.¹

Durante más de doscientos años, el rápido desarrollo de las sociedades industriales se ha basado en la explotación de enormes reservas de energía fósil no renovable y de bajo costo, en donde los recursos formados durante cientos de millones de años se han consumido en un tiempo relativamente corto, generando un impacto ambiental considerable, por lo que a largo plazo esta elección parece ser insostenible. Aunado a ello, la creciente demanda energética, en particular por

parte de los grandes países industrializados y la mejora continua del nivel de vida de las personas, han provocado en su conjunto que la demanda eléctrica aumente considerablemente. Además, con el actual foco de atención hacia los problemas ambientales, es necesario no solo el uso óptimo de las fuentes de energía convencionales, sino también su reemplazo gradual por fuentes renovables que sean respetuosas con el medio ambiente.

La [Figura 1](#) ilustra la generación de energía eléctrica actual y las tendencias que se proyectan a mitad del siglo XXI. En este gráfico se estima que la demanda eléctrica para 2050 aumentará a más de 45 000 TWh, aproximadamente un 70% más de lo que se consume actualmente.² Asimismo se observa que la demanda energética actual es cubierta principalmente por combustibles fósiles no renovables como el carbón, el petróleo y el gas natural sin importar el nivel de desarrollo económico. Sin embargo, estas fuentes de energía no renovables son limitadas y no pueden garantizar el desarrollo sostenible a largo plazo. Se prevé que las reservas de petróleo y gas natural globales a las tasas de consumo actuales serán agotadas en 40 y 70 años, respectivamente.³

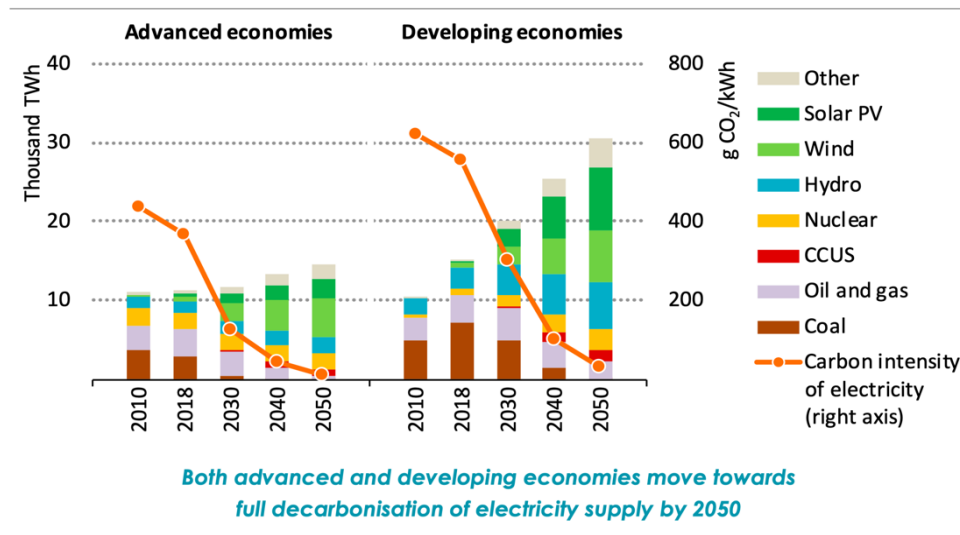


Figura 1. Demanda global de energía eléctrica actual y previsión proyectada para 2050 en un escenario de desarrollo sustentable.² Nota: CCUS = Captura, utilización y almacenamiento de carbono.

Además, el empleo de estas fuentes de energía fósil provoca la emisión de grandes cantidades de sulfuros, nitruros, óxidos de carbono y nitrógeno y otros gases de efecto invernadero que, al ser liberados a la atmósfera en su conjunto conllevan al deterioro del clima global y al aumento en la frecuencia de eventos climáticos extremos. Es por ello que, actualmente se plantea que el suministro mundial de electricidad, en un escenario de desarrollo sostenible, se desplace rápidamente desde los combustibles fósiles hacia fuentes de energía renovables. La meta es que el

60% de la producción mundial de electricidad provenga de fuentes bajas en carbono para el 2030, aumentando al 94% en 2050 (frente al 36% actual) como se observa en la [Figura 2](#).^{2,4,5}

Por lo anterior, se proyecta que la energía eólica y solar se conviertan en las dos principales fuentes de generación para 2040 y, que por lo menos, suministren la mitad de la producción mundial de electricidad para 2050.^{2,4} La participación en la generación de energía a nivel mundial de ambas fuentes renovables de energía aumentó del 2% en 2010 al 7 % en 2018. Asimismo, se espera que su integración alcance el 40% en el 2040 y se eleve al 50% para 2050 en un escenario de desarrollo sostenible.²

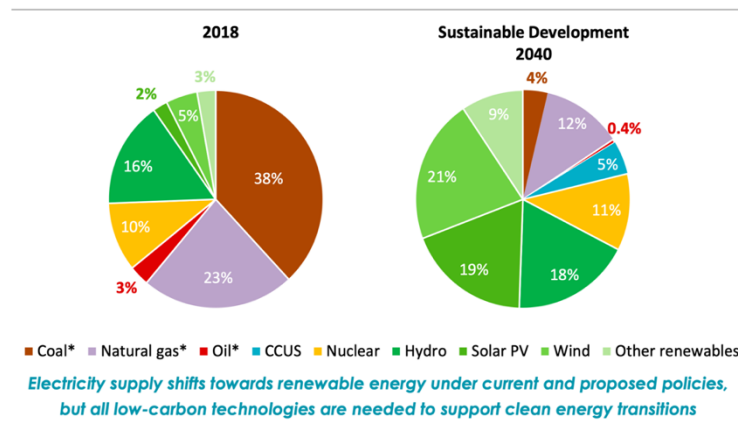


Figura 2. Mezcla global de generación eléctrica por escenario.²
 Nota: CCUS = Captura, utilización y almacenamiento de carbono.

Actualmente la energía solar y eólica representan las fuentes de energía renovables de más rápido crecimiento a nivel mundial en cuanto a la producción de electricidad, con un incremento promedio de 6.3 % por año.^{4,6} Además, los costos de las tecnologías eólica y solar en particular están disminuyendo considerablemente, lo que refuerza el argumento económico para cambiar directamente del carbón a las energías renovables.

Sin embargo, la integración de ambas fuentes de energía alternativas a la red eléctrica actual representa un desafío considerable debido a su naturaleza intermitente. Es decir, su aplicación es limitada debido a que dependen de las condiciones del clima, la ubicación, la hora, el día, la estación del año, la intensidad de la luz, la velocidad del viento, entre otras. En consecuencia, durante un día soleado y los días ventosos hay energía disponible o, en ocasiones, un excedente, esto debido a que la producción supera la demanda de energía; por el contrario, en períodos nublados y sin viento la producción de energía es mínima o nula. De esta forma, el aprovechamiento de la energía renovable resulta ser ineficiente o esta subutilizado ya que los

máximos de producción de energía eólica o solar, [Figura 3A](#) y [3B](#), respectivamente, por lo regular no coinciden con la demanda de energía eléctrica, [Figura 3C](#), como se ilustra en la [Figura 3](#).

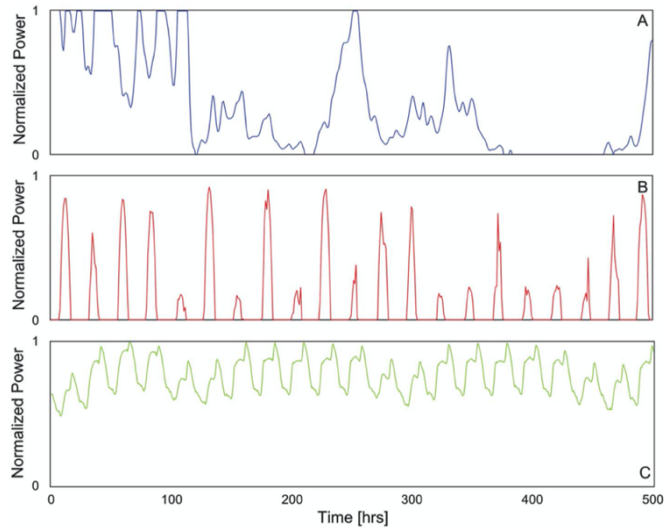


Figura 3. Comparación entre la cantidad de energía eléctrica generada normalizada en función del tiempo mediante A) una turbina de viento, B) una celda solar fotovoltaica y C) la demanda eléctrica registradas durante 500 h. Nota: Solo la forma de este perfil es importante, por lo que, por simplicidad, esta función se normalizó a la unidad en su valor máximo.⁷

El desarrollo e implementación de las energías renovables actualmente se encuentra limitado por este fenómeno, por lo que es apremiante garantizar la calidad de la energía bajo la premisa del funcionamiento seguro y estable de la red eléctrica a través del tiempo. En este aspecto, la integración de un Sistema de Almacenamiento de Energía estaría contribuyendo a la solución de este desafío al proporcionar una gestión efectiva de la generación y demanda energética y, por lo tanto, mejorar la confiabilidad de la red a través del tiempo. Una opción a esta problemática son las **Baterías de Flujo Redox (BFR)** las cuales representan una tecnología de almacenamiento de energía atractiva de fácil escalamiento, diseño flexible, gran estabilidad y con altas eficiencias energéticas. Además, esta tecnología es ideal para satisfacer las necesidades de almacenamiento de energía renovable a gran escala, así como para mejorar su aprovechamiento, además de mejorar la estabilidad y la eficiencia de la red eléctrica.⁸⁻¹¹

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Tecnologías de almacenamiento de energía.

Durante los últimos años, se han introducido y demostrado con éxito varias tecnologías de almacenamiento de energía disponibles para aplicaciones a gran escala, las cuales se pueden dividir de forma general en 5 categorías: mecánicas, eléctricas, químicas, electroquímicas y térmicas como

se muestra en la [Figura 4](#).¹¹

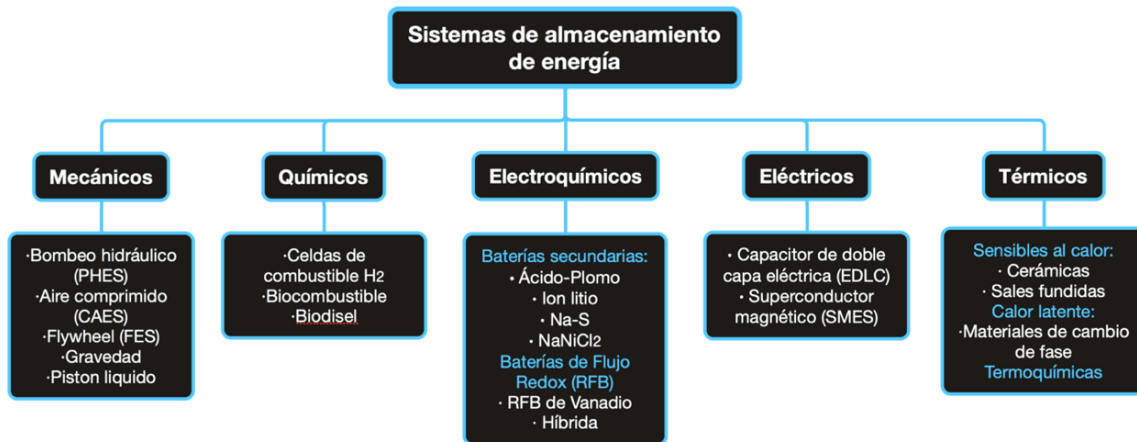


Figura 4. Clasificación de las tecnologías de almacenamiento de energía.^{12,13}

Dentro de las tecnologías mecánicas, los sistemas de almacenamiento de energía mediante bombeo hidráulico (del inglés Pumped Hydro Energy Storage o **PHEES**), representan el 99% de la capacidad de almacenamiento de energía mundial con 127,000 MW de potencia de descarga. Por su parte, el almacenamiento mediante aire comprimido (del inglés Compressed Air Energy Storage o **CAES**), ocupa un distante segundo lugar con 440 MW de potencia.^{11,14,15} La [Figura 5](#) ilustra las características de varios de estos sistemas de almacenamiento en términos de clasificación de potencia, que identifican algunas aplicaciones potenciales, y la duración de la descarga.¹³

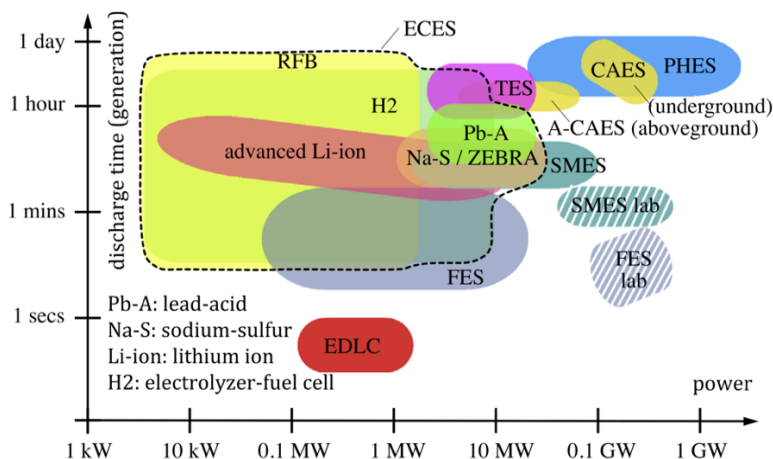


Figura 5. Comparación del tiempo de descarga y la potencia nominal para varias tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica. Las comparaciones son de carácter general debido a que varias de las tecnologías presentan valores de potencia más amplios y tiempos de descarga más largos que los ilustrados.¹³

Actualmente, ambas tecnologías representan sistemas de almacenamiento a gran escala, de

alta energía y alta potencia, capaces de almacenar reservas significativas de energía y liberarlas a la red durante periodos largos de tiempo. El funcionamiento en el que se basan ambos sistemas es en teoría bastante sencillo. En concreto, la energía eléctrica se almacena en forma de energía potencial, es decir, la energía eléctrica se emplea para bombear agua a un depósito de mayor elevación o bien, para comprimir aire a presiones más altas. Posteriormente, la energía potencial generada se recupera convirtiéndola nuevamente en electricidad a través de una turbina de manera relativamente fácil. Sin embargo, ambos sistemas requieren de localizaciones geográficas y geológicas especiales, lo cual conlleva a grandes inversiones de capital, un impacto ambiental considerable y altos costos de mantenimiento para su desarrollo e implementación.^{11,12,14}

Por otro lado, los sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos (del inglés Electrochemical Energy Storage o ECES) almacenan la energía eléctrica en forma de energía química. Entre las tecnologías de almacenamiento de energía, ésta característica es de gran interés debido a su gran flexibilidad y modularidad, lo que lleva a su escalabilidad y facilidad de operación, además de que no se genera un impacto ambiental considerable tal como se presenta en la [Tabla 1](#).¹³ Asimismo, se observa en la [Figura 5](#) y se resume en la [Tabla 2](#) que los sistemas de almacenamiento electroquímicos exhiben largos de tiempos de descarga, que pueden ir desde los segundos hasta las horas o días según sea necesario y dependiendo del sistema químico empleado para el almacenamiento de energía. Además, los ECES son capaces de generar la potencia necesaria para cumplir con diferentes aplicaciones de red.¹⁶ Estos sistemas ofrecen las más altas eficiencias energéticas, especialmente para el almacenamiento de energía eléctrica generada a partir de sistemas eólicos y solares. Adicionalmente, los ECES son de gran interés tecnológico ya que permitirían facilitar la integración de estas fuentes renovables de energía a la red eléctrica convencional debido a que pueden instalarse en cualquier lugar, sin restricciones geológicas o geográficas, con pequeño o nulo impacto ambiental tal como se especifica en la [Tabla 1](#) para las características de diseño y operación de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía.^{12,14,17}

Tabla 1. Características generales de diseño y operación de los principales sistemas de almacenamiento de energía.¹³

Sistemas de almacenamiento de energía	Escalabilidad	Flexibilidad	Independencia W-Wh	Impacto ambiental	Seguridad	Madurez tecnológica
Mecánicos						
Bombeo hidráulico	✓✓	↓	✓	✓✓✓	↓	Desarrollada
Aire comprimido	↓	↓	✓	✓✓✓	↓	Desarrollada

Flywheel	✓✓✓	✓✓	✓	↓	✓	Comercial
Eléctricos						
Superconductores magnéticos	✓✓	↓	✓	↓	✓✓✓	En desarrollo
Capacitor de doble capa	↓	✓✓	✗	↓	✓✓	Demo
Químicos						
Celdas de combustible (H ₂)	✓✓✓	✓✓✓	✓	↓	✓✓	En desarrollo
Electroquímicos						
Ácido-Plomo (PbO ₂)	✓✓	✓✓	✗	↓	✓✓✓	Desarrollada
Sodio-Azufre (Na-S)	✓✓	✓✓	✗	↓	✓✓	Comercial
Sodio-níquel-cloro (NaNiCl ₂)	✓✓	✓✓	✗	↓	✓✓	Comercial
Ion litio	✓✓✓	✓✓✓	✗	↓	✓	Comercial
Baterías de flujo redox (VRFB)	✓✓✓	✓✓✓	✓	↓	✓✓✓	En desarrollo

* ✓✓✓: Alto; ✓✓: Bueno; ✓: Medio; ↓: Bajo; ✓: Si; ✗: No.

Las tecnologías de almacenamiento electroquímico incluyen a las llamadas baterías secundarias como lo son la batería de ácido-plomo, ion litio, sodio azufre, entre otras y, a las baterías de flujo redox (Figura 4). Estas tecnologías ofrecen una solución potencial para el almacenamiento de energía a gran escala ya que actúan como un mediador entre la producción de electricidad intermitente y la demanda para la entrega instantánea de energía eléctrica. Sin embargo, cada una de ellas posee sus ventajas y limitaciones como se reporta en la Tabla 2.

Desde el año 2000 a la fecha, las baterías de ion-litio es una de las tecnologías de almacenamiento más importante a nivel de aplicaciones portátiles y móviles. Los altos voltajes de celda (~3.7 V), las altas eficiencias coulombicas (~85-95 %) y las altas densidades de energía (200–500 W h/L) y de potencia (1500-10,000 W/L) permiten disminuir el número de celdas en serie, así como las conexiones y componentes electrónicos asociados para obtener el voltaje requerido por un dispositivo. Las baterías de ion-litio representan una participación de más del 50% en el mercado que corresponde a su uso dispositivos portátiles, sin embargo, aún existen retos tecnológicos y comerciales para su desarrollo a mayor escala. El principal reto a vencer es su alto costo en la producción de energía, > 600 USD/kWh, el cual se asocia al uso de empaques especiales y al diseño de circuitos internos de protección contra una sobrecarga. Dado que las baterías de ion-litio todavía son costosas, solo pueden competir con las baterías de plomo ácido en aquellas aplicaciones que requieran tiempos de descarga cortos. Además, la seguridad es un problema grave en las baterías de ion-litio, ya que sus electrodos, al estar compuestos de óxidos metálicos son térmicamente

inestables. Además al emplear solventes orgánicos, estos pueden descomponerse a temperaturas elevadas, liberando oxígeno y generando una acumulación de presión dentro de la celda, que puede conducir a una fuga térmica que se manifieste en forma de fugas, humo, llamas e incluso explosiones. En conclusión, su baja seguridad, el corto ciclo de vida y los costos asociados al diseño del dispositivo, limitan su aplicación para el almacenamiento de energía a gran escala.^{11,12,14,18}

Por otro lado, la batería de sodio-azufre (Na-S) también presenta una alta densidad de energía (150–250 W h/L) y una densidad de potencia aceptable (140–180 W/L), sin embargo, su aplicación también se ha visto limitada debido a sus temperaturas de funcionamiento, 300-350 °C ya que se requiere de una fuente de calor externa que utiliza la energía almacenada en la batería, en consecuencia, se reduce parcialmente el rendimiento de la batería. Además, el alto costo de capital (> 300 USD/kWh) y el alto riesgo operacional debido a la combustión del sodio metálico en contacto con agua son una de las principales limitantes para su aplicación a gran escala.^{11,13,18} Por el contrario, la batería de sodio-níquel (NaNiCl₂) ha demostrado un mayor nivel de seguridad, diseño flexible y la facilidad de operación por lo que ha sido empleada con éxito en los campos de energía eólica, solar y como fuente de energía en algunos vehículos eléctricos. No obstante, su baja densidad de energía (95–120 Wh/Kg) y de potencia (150 W/Kg) representan las principales limitantes para su comercialización, aunado a las altas temperaturas de operación, por lo que la optimización en el diseño de estas baterías es primordial al igual que con las baterías de Na-S.^{12,13,16}

Tabla 2. Especificaciones técnicas de las principales tecnologías de almacenamiento de energía.^{12,13,16-21}

Sistema de almacenamiento de energía	Rango de potencia (MW)	Densidad de energía Wh/kg (Wh/L)	Densidad de potencia W/kg (W/L)	Tiempo de descarga (ms-h)	Tiempo de respuesta (ms-h)	Tiempo de vida (años)	Ciclos de vida	Costo capital (\$/kWh)	Eficiencia % (carga/descarga)	Voltaje nominal (V)
Mecánicos										
Bombeo hidráulico	10-5k	0.5-1.5 (0.5-1.5)	0.5-1.5	1 – 24 h	min	30-60	10k-30k	5-100	70-85	----
Aire comprimido	5-300	30-60 (3-6)	0.5-2	1 – 24 h	min	20-40	8k-13k	50-400	41-75	----
Flywheel	0.01-0.250	10-30 (20-80)	400-1500 (1k-2k)	ms - 15 min	seg	15-20	20k-100k	1k-5k	90-95	----
Eléctricos										
Capacitor de doble capa	0.01-0.3	0.05-15 (10-30)	10-10 ⁶	ms - min	ms	25-30	100k-500k	300-2k	85-95	2.3-400
Superconductores magnéticos	0.01-10	0.5-5 (0.2-2.5)	500-2k	ms - seg	ms	20-30	20k-100k	1k-10k	90-97	----
Químicos										
Celdas de combustible (H ₂)	0.3-50	600-1.2k (500-3k)	5-800	seg - 24 h	seg	5-15	1k-10k	1-15	30-50	0.2-1.1

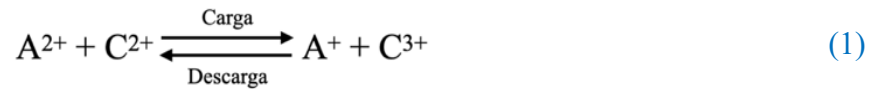
Electroquímicos										
Ácido-Plomo (PbO ₂)	< 20	30-50 (50-90)	200-400 (10-400)	seg - 5 h	ms	5-15	500-2k	150-400	70-90	2-2.35
Sodio-Azufre (NaS)	10-34	150-250 (150-250)	150-230 (140-180)	6 – 7.2 h	ms	10-15	2.5k-4k	300-500	75-90	2.1
Sodio-níquel-cloro (NaNiCl ₂)	0.01-0.3	95-120 (60-150)	150-200 (220-300)	seg - h	ms	10-14	2.5k+	100-200	85-90	2.58
Ion litio	0.05-100	120-230 (200-500)	150-2k (1.5k-10k)	min – 1 h	ms	20-25	4k-10k	400-2.5k	85-95	3.6-4.2
Batería de flujo redox (VRB)	2-100	25-35 (25-35)	< 2	5 – 10 h	ms	10-20	>>13k	500-800	85	1.4-1.5

Por otra parte, las baterías de flujo redox poseen un gran potencial para superar todos estos inconvenientes. En la [Tabla 1](#) y [2](#) se indican algunas de las ventajas de las BFR con respecto a su vida útil, costos, aspectos de seguridad, modularidad, y aplicabilidad flexible.¹³ Varios estudios han demostrado que el uso de estos dispositivos como sistemas de almacenamiento de energía pueden proporcionar una solución alterna y eficiente para solventar la intermitencia de las energías renovables. Además, las baterías de flujo podrían tener la capacidad necesaria para equilibrar la generación de energía y el consumo de esta a través de la red eléctrica existente con un funcionamiento eficaz y flexible.^{12,13,16,17}

2.2. Baterías de Flujo Redox (BFR)

Las BFR son dispositivos electroquímicos que poseen la capacidad de almacenar energía eléctrica en forma de energía química y, que a diferencia de las baterías convencionales lo hacen almacenando la energía en materiales electroactivos disueltos en electrolitos líquidos.^{13,20,22} El principio básico de almacenamiento de energía de las BFRs consiste en un par de reacciones de oxidación y reducción electroquímica que ocurren en dos electrolitos líquidos (con concentraciones típicas de 1-5 M) que contienen iones de especies electroactivas disueltas (0.1-2 M, dependiendo en gran medida de la especie utilizada).^{8,13} Las reacciones de oxidación y reducción tienen lugar sobre la superficie de los electrodos porosos, donde ocurre la transferencia de electrones y, según sea carga, o bien descarga, los electrodos se comportan como ánodo o cátodo, mientras que los iones en solución ayudan a la difusión de las especies electroactivas. Como se ilustra en la [Figura 6](#), la batería posee dos contenedores externos donde se almacena el electrolito positivo y el electrolito negativo, así como dos electrodos separados por una membrana de intercambio iónico que impide la difusión y mezcla de las especies, además, de prevenir el contacto eléctrico entre los electrodos.^{13,17} El electrolito es alimentado a cada uno de los electrodos por medio de una bomba

como se representa en la Figura 6. En este tipo de dispositivos de almacenamiento la conversión de energía eléctrica a energía química y viceversa ocurre en el interior de la celda y se basa en reacciones electroquímicas reversibles de dos pares redox (A^{2+}/A^+ y C^{3+}/C^{2+}) sobre la superficie de los electrodos, [Ecuación 1](#).¹



Durante la carga de la batería, se emplea una fuente de energía para llevar a cabo reacciones redox no espontáneas de las especies electroactivas disueltas en el electrolito sobre los electrodos, almacenando así energía en forma de energía química. Durante la etapa de descarga, las reacciones redox en la dirección inversa tienen lugar sobre los electrodos de forma espontánea las cuales, generan electricidad.^{1,10,13,23}

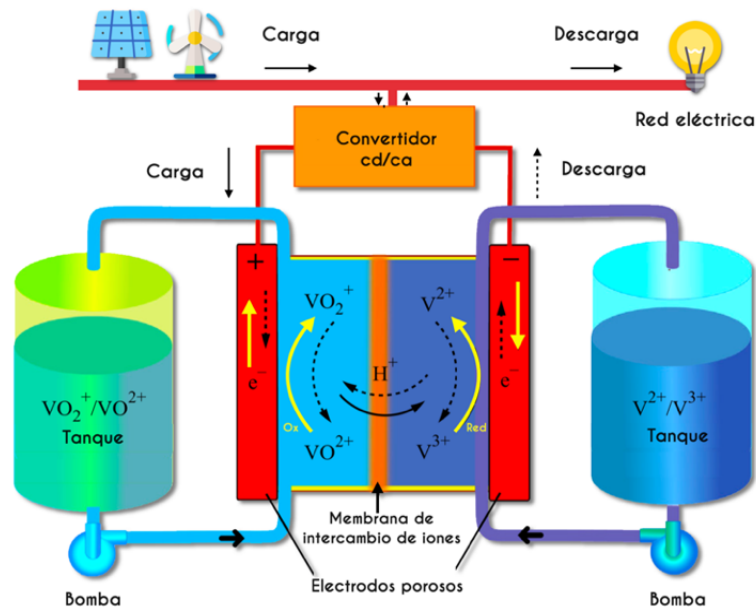


Figura 6. Representación esquemática de la batería de flujo redox de vanadio.¹³

En la [Figura 7](#) se muestra una imagen que corresponde a una monocelda de una BFR y sus componentes. En la [Figura 7 a](#), se observa el ensamblaje de los componentes de la BFR: Electrodos, membrana y platos bipolares con canales de flujo que, además, de conducir la corriente eléctrica, permiten distribuir el electrolito redox a través de los electrodos. Generalmente, los electrodos empleados en una BFR son electrodos porosos de carbón (ej. fieltro de carbón), mientras que los platos bipolares son fabricados a partir de placas de grafito. La membrana de intercambio iónico

comúnmente empleada es el Nafión® la cual sirve como conductor o portador de carga mientras que impiden que los electrolitos de los dos lados de la batería se mezclen.^{13,23,24}

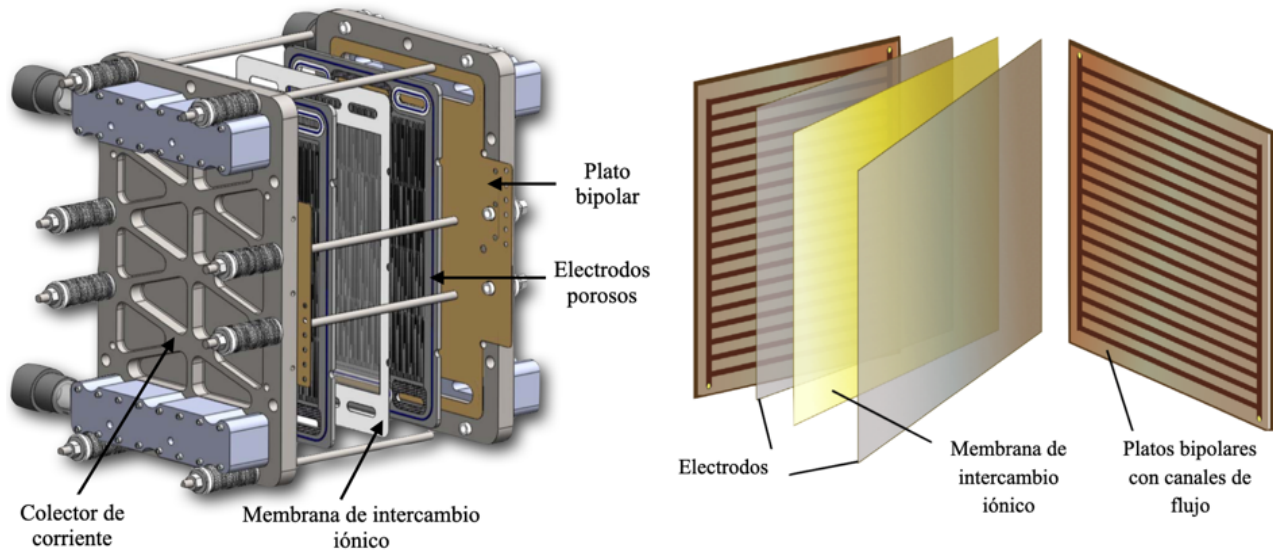


Figura 7. Configuración de los componentes que integran la celda dentro de una batería de flujo redox.¹³

El diseño y optimización del ensamblaje de los principales componentes (electrodos, membrana y platos bipolares), así como el sistema redox electroactivo determinan prácticamente el desempeño global de la BFR. Sin embargo, otros componentes como el electrólito soporte, solvente (medio acuoso o no acuoso) y velocidad de flujo juegan un papel importante en el diseño de esta tecnología para el almacenamiento de energía.^{8,25}

Una de las principales ventajas de las BRF es su diseño ya que, a diferencia de las baterías convencionales, el electrolito redox es bombeado al interior de la celda para que las especies electroactivas reaccionen sobre la superficie de los sitios activos de los electrodos. En general, este mecanismo evita que los electrodos sufran reacciones redox complejas, cambios estructurales y deformaciones mecánicas, prolongando así su vida útil a más de 10,000 ciclos durante 10-20 años.^{1,22,26} Sin embargo, la principal ventaja de las BRF es que la energía y la potencia no están acopladas y se pueden escalar de manera independiente según la aplicación. Por ejemplo, la densidad de energía es función de la concentración de la especie electroactiva y del volumen del electrolito mientras que, la densidad de potencia está determinada por el número de celdas en un stack y el área de los electrodos.^{1,22} Además, de este diseño flexible, las BRFs presentan otras ventajas las cuales se mencionan a continuación:

- **La densidad de energía y la densidad de potencia se encuentran desacopladas:** La potencia del sistema está determinada por el número de celdas y el tamaño de los electrodos, mientras que la capacidad de almacenamiento de energía está determinada por la concentración de la especie y el volumen del electrolito.^{23,24,27}
- **Alta durabilidad:** La característica más distintiva de una BFR es que los electrodos no participan en las reacciones, por lo tanto, el rendimiento del dispositivo se mantiene sin cambios, al contrario de la mayoría de las baterías recargables tradicionales en las que el ciclo repetido da como resultado el deterioro de los materiales del electrodo. Además, una vez agotados los electrolitos, los tanques externos pueden ser alimentados con nueva solución o bien, remplazados con facilidad.^{23,27}
- **Diseño modular flexible:** Gracias a su arquitectura única, las BFR pueden diseñarse para una amplia gama de necesidades de energía y potencia. Son fácilmente escalables al aumentar o disminuir el tamaño de los tanques reservorios o el número de celdas en el stack según se requiera.^{8,9,24,27}
- **Tiempo de respuesta corto:** La mayoría de las reacciones redox en las que se basan las BFR son rápidas (cinética de reacción rápida), lo cual determina que el tiempo de respuesta sea bastante corto (milisegundos).^{25,27}
- **Eficiencia del ciclo:** La eficiencia del ciclo de la batería es de alrededor del 80% - 85%. La pérdida principal de energía en una BRF es en la recirculación de los electrolitos por bombeo y en la pérdida de especies electroactivas por reacciones intermediarias irreversibles no deseadas.^{8,9,24,28}
- **Mínima autodescarga:** Las BRFs reportan una mínima autodescarga debido a que las especies electroactivas están almacenadas en tanques externos separados, evitando así una mezcla entre ellas. Esta ventaja es de gran importante cuando se almacena energía en la BRF por períodos muy largos de tiempo.^{8,28,29}

2.2.1. Evaluación del rendimiento

Los criterios de diseño y su relación con los componentes de celda y los parámetros físicos que determinan el desempeño global de una batería de flujo redox (BRF) se presentan en el diagrama de la [Figura 8](#). Asimismo, la relación entre los criterios de diseño, componentes y los parámetros físicos se representa en la [Figura 8](#) por los conectores en línea sólida, o bien, por líneas punteada. Dentro de los principales criterios de diseño se encuentran la densidad de energía (\hat{E}),

densidad de potencia (P), la eficiencia energética (EE) y la durabilidad del sistema a largo plazo, los cuales se describen a continuación.^{25,26}

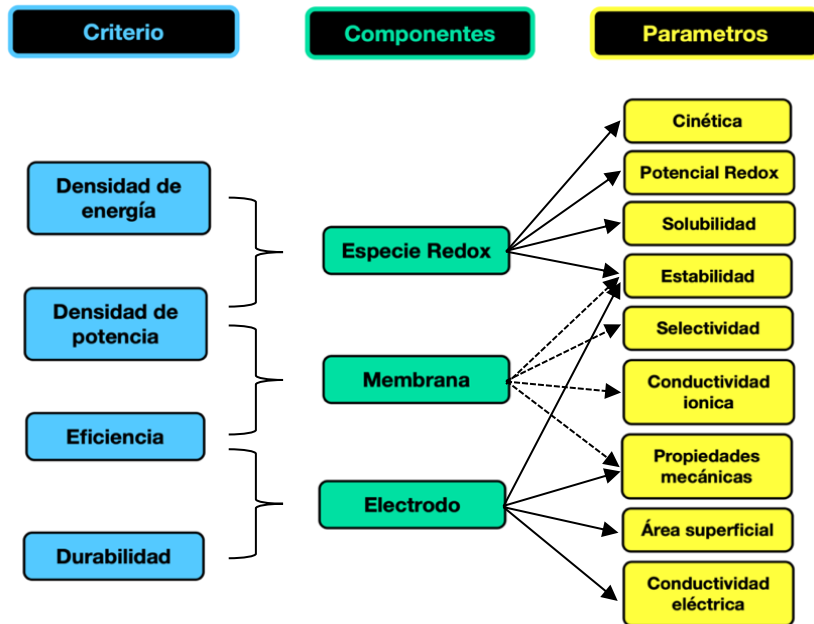


Figura 8. Criterios de diseño, componentes de celda y parámetros físicos que determinan el desempeño de una BFR.²⁵

La **densidad de energía** (\hat{E}), corresponde a la cantidad máxima teórica de energía que se puede almacenar por unidad de masa (Wh/kg), o volumen (Wh/L) y es calculada como se muestra en la **Ecuación 2**:

$$\hat{E} = \frac{1}{2} n E_{celda} C \quad (2)$$

De acuerdo a la Ecuación 2, la densidad de energía (\hat{E}) es directamente proporcional al número de electrones transferidos (n), a la concentración de especies activas redox (C) y al potencial de celda (E_{celda}). Por lo tanto, para lograr una alta densidad de energía, es preferible que un mayor número de electrones se encuentren involucrados en la reacción redox, la solubilidad de las especies sea lo más alta posible, y que los valores de potencial anódico y catódico permitan obtener un mayor voltaje de celda ($E_{celda} = E_{anódico} - E_{catódico}$).^{25,30,31}

La densidad de potencia (P) corresponde a la potencia que puede entregar una batería por unidad área (A/cm^2) y al igual que la densidad de energía, se escala linealmente con el potencial de celda (E_{celda}), además, es directamente proporcional a la densidad de corriente (i) según la **Ecuación 3**:³⁰

$$P = i E_{celda} \quad (3)$$

La eficiencia energética (EE) es una medida de la cantidad de energía real liberada en la descarga en relación con la cantidad de energía requerida para cargar la celda y refleja la utilización de energía.^{25,30} Se calcula a partir de la eficiencia coulombica (CE) y de la eficiencia voltaica (VE) a partir de la Ecuación 4

$$EE = CE \times VE \quad (4)$$

En la Ecuación 5, la eficiencia coulombica (CE) corresponde a la carga total que está disponible durante el ciclo de descarga (Q_d) en relación con el número de culombios utilizados para el ciclo de carga (Q_c) y viene dada por la siguiente expresión:

$$CE = \frac{Q_d}{Q_c} = \frac{\int_0^{t_d} I_d dt}{\int_0^{t_c} I_c dt} \times 100\% \quad (5)$$

Cuando I_c e I_d son iguales:

$$CE = \frac{t_d}{t_c} \quad (6)$$

donde CE = eficiencia coulombica (%), I_d = corriente de descarga (A), I_c = corriente de carga (A), t_d = tiempo de descarga (A), t_c = tiempo de carga (A), t = tiempo (s). En general, el cruce de especies redox, la irreversibilidad de la reacción redox y las reacciones secundarias, como la reacción de evolución de H_2 o la electrólisis del electrolito puede dar como resultado una CE por debajo del 100%. La CE generalmente se ha adoptado para evaluar la selectividad de los separadores de membrana catiónica o aniónica.^{25,32}

La eficiencia de voltaje (VE), Ecuación 7, mide los efectos de la polarización o las pérdidas de voltaje. Se calcula como la relación entre el voltaje promedio de descarga y el voltaje promedio de carga a corriente constante.

$$VE = \frac{\int V_d dt}{\int V_c dt} \times 100\% \quad (7)$$

donde VE = eficiencia de voltaje (%), V_d = voltaje de descarga (V), V_c = voltaje de carga (V). La diferencia entre los voltajes de carga y descarga es causada por una variedad de sobrepotenciales (η) incluyendo polarización de activación (η_{act}), polarización de concentración (η_{conc}) y polarización óhmica (η_{ohm}):

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{ohm} \quad (8)$$

La selección de especies redox con cinética rápida y baja viscosidad, electrolitos con alta conductividad iónica, colectores de corriente con buena conductividad eléctrica y un diseño de

canal de flujo adecuado permiten disminuir el sobrepotencial y lograr una alta densidad de energía en la BFR ^{25,30,32} De acuerdo a la Ecuación 5 y 7, la Ecuación 4 se puede escribir, como se indica en la Ecuación 9

$$EE = \frac{\int I_d V_d dt}{\int I_c V_c dt} \times 100\% \quad (9)$$

De tal forma que la eficiencia energética (EE) es un indicador del rendimiento general de la celda que refleja los fenómenos asociados a la eficiencia coulombica y a la eficiencia de voltaje en función de la densidad de corriente. ^{30,32}

En cuanto a la durabilidad de la BFR, ésta se determina por la estabilidad de las especies redox, de las membranas y electrodos. Se dice que un sistema BFR es de larga duración cuando se tiene una pareja de electrolito negativo y positivo totalmente reversible, una membrana mecánicamente estable y altamente selectiva, es decir, que evite el cruce de las especies redox pero que permita transporte de iones, así como, contar con un electrodo con alta área superficial, estable y resistente a la corrosión bajo las condiciones de operación del dispositivo. ²⁵

En resumen, los criterios de diseño se encuentran relacionados entre sí y dependen en gran medida de los componentes principales de la batería. Sin embargo, las especies electroactivas redox es uno de los componentes más importantes debido a que sus propiedades determinan el desempeño general de la batería. Por ejemplo, la solubilidad, el potencial redox, la estabilidad química y el costo de los materiales activos impactan directamente en la densidad de energía, la densidad de potencia, el voltaje de la celda, el ciclo de vida útil y en el costo del sistema en general. ^{8,10,13,25,27,33} Por lo tanto, un sistema de especies redox debe poseer una cinética de electrodo rápida con la finalidad de reducir el sobrepotencial de activación (polarización); así como, un potencial de electrodo amplio entre las dos especies redox que permitan obtener un alto potencial de celda; además, las especies redox deben ser altamente solubles para producir altas densidades de energía y presentar una gran estabilidad química para extender el tiempo de vida útil del dispositivo. De esta forma y a partir de la década de 1970, se han investigado numerosos sistemas redox para baterías de flujo con distintas especies electroactivas. Entre ellos se pueden mencionar los sistemas hierro/cromo, vanadio/bromo, bromo/polisulfuro, zinc/cerio, zinc/bromo, vanadio/vanadio, entre otros.

2.2.2. “La era del metal”: baterías de flujo basadas en metales.

El desarrollo de las BFR modernas se demostró por primera vez en la década de 1970 cuando se le encargó a la NASA el desarrollo de un sistema de almacenamiento de energía, luego del

embargo petrolero de 1967. Como resultado, Hagedorn y Thaller ³⁴ propusieron y desarrollaron la BFR de hierro/cromo que utilizó como el par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} como electrolito positivo y Cr^{3+}/Cr^{2+} como electrolito negativo, ambos disueltos en ácido clorhídrico. Este sistema reportó un potencial de celda de 1.18 V de acuerdo a las reacciones que se presentan en las Ecuaciones 10 y 11. Desafortunadamente, el sistema redox reportado de 1 kW/13 kWh mostró una disminución rápida de su capacidad debido al cruce de los materiales activos a través de la membrana y, por lo tanto, se obtuvo un rendimiento limitado de la batería.^{34,35}



En 1986, Skyllas-Kazacos et al.³⁶ desarrollaron una batería de flujo redox basada completamente en vanadio, VRB, (Figura 6). El sistema vanadio representa desde entonces la BFR más estudiada, en consecuencia, más avanzada y, actualmente, en demostración y comercialización. Este sistema emplea como especies redox vanadio disuelto en una solución de ácido sulfúrico. En particular, el par redox V^{3+}/V^{2+} funge como electrolito negativo mientras que el par redox V^{5+}/V^{4+} como electrolito positivo (Ecuaciones 12 y 13), generando entre ellos un potencial de celda de 1.26 V. Una ventaja de la BFR de vanadio es que se reduce el cruzamiento de las especies electroactivas a través de la membrana debido a los cuatro estados de oxidación del vanadio empleados, permitiendo alcanzar una vida útil de hasta 10-20 años.^{8,10}



La batería de Zn/Br₂ representa otro sistema que ha generado mucho interés y se ha investigado durante décadas debido a su alta densidad de energía, alto potencial de celda, alta reversibilidad y bajo costo de los reactivos. La batería de flujo de zinc/halógeno tuvo su origen en la década de 1880 por Renard quien concibió una batería de Zn/Cl. Posteriormente, Bradley propuso la batería de Zn/Br₂, la cual alcanzó un mayor desarrollo por Exxon y Gould en las décadas de 1970 y 1980.^{10,37} En este sistema, el Zn²⁺ disuelto se reduce a Zn metálico (Zn⁰) en el electrodo negativo mientras que en el electrodo positivo los iones Br⁻ son oxidado para producir Br₂.⁸ Las Ecuaciones 14 y 15 representan las reacciones de electrodo del sistema Zn-Br para generar un potencial de celda de 1.85 V aproximadamente.^{9,38}



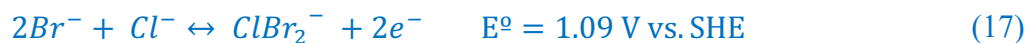


El sistema Zn/Br₂ presenta una solubilidad de 2.0 M en solución de KCl 4M, lo que permite alcanzar densidades de energía entre 65–75 Wh·kg⁻¹.^{8,16,39} Sin embargo, la solubilidad de la especie cargada Br₂ disminuye en medio acuoso reduciendo significativamente la densidad de energía de la batería. Además, la estabilidad de la batería esta limitada por la corrosividad de Br₂, la formación de dendritas por la reducción del Zn en el electrodo negativo, la alta velocidad de autodescarga, la baja eficiencia de energía y el ciclo de vida corto.³⁵ Recientemente, se ha desarrollado un sistema RFB de zinc-poliyoduro con la finalidad de reemplazar el de corrosión que presenta el bromo. Las reacciones de este sistema son la siguiente reacción:^{38,40}



La batería tiene un voltaje teórico de alrededor de 1.30 V y, debido a la alta solubilidad del yoduro de zinc (~ 7.0 M), se puede obtener una alta densidad de energía teórica de ~ 322 Wh / L.²² De hecho, en un estudio se demostró una densidad de energía de descarga de 166.7 Wh / L en el sistema, el cual se encuentra cerca de la densidad de energía que presentan las baterías de ion litio base LiFePO₄ de gama baja.⁴⁰

En los últimos años, Skyllas-Kazacos reportó estudios sobre una batería de vanadio-bromo en una solución de ácido clorhídrico (1.5–2 M)³⁵ que presentó un desempeño superior con respecto al sistema Zn/Br₂. En general, esta batería emplea V³⁺/V²⁺ como electrolito negativo y Br⁻/Br₃⁻ como electrolito a través de las siguientes las reacciones redox:



De acuerdo a las reacciones en 17 y 18, el potencial de celda que brinda este sistema es de 1.35 V y, se obtuvo una densidad de energía cercana a los 50 Wh/kg⁻¹ la cual se asocia a la alta solubilidad de las especies electroactivas (1.0 y 3.0 M). Sin embargo, este prototipo mostró una pérdida rápida de la capacidad de almacenamiento de energía debido al cruce de iones de vanadio a través de la membrana a hacia el electrodo positivo. Este fenómeno se asoció a la gran diferencia en la fuerza iónica entre los dos electrolitos y presentó problemas durante la operación como lo fue la generación de vapores peligrosos por las reacciones del bromo.^{8,9,41}

En la [Tabla 3](#) se presenta un resumen y la comparación de las características más importantes de algunos sistemas redox investigados con posibilidades para una aplicación práctica, así como,

sus principales desventajas. En la [Tabla 3](#), la mayoría de las BFR consisten en materiales inorgánicos, particularmente en especies metálicas y halógenos. Alguna literatura hace referencia a los avances históricos y proporcionan evaluaciones más exhaustivas sobre éstas opciones.^{6,10,16,37}

[Tabla 3. Principales características y desempeño para diversos sistemas de baterías de flujo.](#)^{6,8,16,22,24,25,35,38}

Sistema de BFR	Potencial de celda (V)	Concentración (M)	Densidad de energía (WhL ⁻¹)	Ciclos de vida útil	Desventajas
Fe/Cr	1.18	1.25	15.8	90	Poca estabilidad, cruce de especies
VRB	1.25	1.5-2.5	25-42	>1000	Alto costo del V, baja densidad de energía
Zn/Br ₂	1.82	2	65-75	> 300	Dendritas Zn, corrosividad Br ₂
Zn/I ₂	1.30	7	322	50	Dendritas de Zn, alto costo
V/Br ₂	1.35	1-3	50	-	Cruce de V, toxicidad Br ₂
Polisulfuro/Br ₂	1.5	1.3-2.6	26	50	Cruce de Br ₂ , precipitación de S
Zn/Ce	2.4	0.8	37.5-120	50	Evolución de H ₂
H ₂ /Br	1.09	1	-	100	Costo del catalizador de Pt, cruce de Br ₂

VRB: Batería de flujo redox de vanadio

Dentro de éstos, la batería de flujo redox de vanadio ([Figura 6](#)) es la más desarrollada actualmente con algunos prototipos en demostración y en una etapa inicial de comercialización. El sistema redox de vanadio utiliza los cuatro diferentes estados de oxidación de este metal, lo que conduce a una contaminación cruzada mínima entre electrolitos y proporciona una gran ciclabilidad a largo plazo (> 1000 ciclos estables).⁴² Sin embargo, los recursos limitados de vanadio, el alto gasto asociado con los materiales necesarios para la constitución de celda y el riesgo de toxicidad debido al uso de grandes cantidades de vanadio soluble, han sido las principales limitantes para su producción en gran volumen. Por ejemplo, el costo del sistema asciende a los \$320 kWh⁻¹, lo cual es sustancialmente más alto que la meta de \$100 kWh⁻¹ establecida por el Departamento de Energía de los Estados Unidos. Desafortunadamente, los materiales redox-activos corresponden a un gran porcentaje del costo total.⁴³ Por otro lado, la baja densidad de energía (<50 kWh⁻¹) que exhiben los diferentes sistemas de BRF en comparación con baterías de litio (> 200 kWh⁻¹) representa el principal reto tecnológico para una penetración generalizada en el mercado.^{11,18} Actualmente, los sistemas basados en zinc poseen densidades de energía mayores a 50 kWh⁻¹ ([Tabla 3](#)), sin embargo, existen otras limitaciones de diseño que detienen su aplicación práctica como lo es el rápido crecimiento de dendritas debido a la reducción del metal sobre, el cruce de materiales, la evolución de gases y una lenta cinética electroquímica.^{6,22} Por lo tanto, la optimización en el diseño de estos sistemas aun demandan mayores estudios e investigaciones así como su demostración práctica, por lo que su comercialización no es viable aún. En consecuencia, es necesario explorar otros sistemas

redox con capacidades similares a los sistemas metálicos, pero con menor complejidad de diseño, mayor estabilidad química y con un menor impacto ambiental. En este sentido, las baterías de flujo redox han sido señalados como una opción alterna a los sistemas redox metálicos

2.2.3. Baterías de flujo redox basadas en compuestos orgánicos.

Los materiales orgánicos con actividad redox han atraído la atención de muchos investigadores para su empleo como sistemas redox en lugar de especies metálicas para el diseño de BFRs ya que es posible desarrollar BFR con una alta densidad energética, alta solubilidad y bajo impacto ambiental a un costo asequible. Investigaciones recientes plantean que los compuestos orgánicos pudieran proporcionar valores de energía específica cercana a los 150 Wh/kg o bien, una densidad de energía de 210 Wh/L lo cual es comparable con los valores registrados por baterías de ion litio (120 Wh/kg; 270 Wh/L). Esta proyección se basa en un escenario de rendimiento para una BFR con especies redox de un peso molecular de aproximadamente 120 g/mol, una transferencia de 2 electrones, un potencial de celda de 1.5 V y una eficiencia energética del 75% (Tabla 4).^{44,45}

Tabla 4. Comparación de parámetros energéticos entre la BFR orgánica proyectada vs la batería de ion de litio y la BFR de vanadio convencional.⁴⁴

Parámetro	Batería de flujo redox de Vanadio	Batería de iones de litio	Proyección BFR orgánica
e^- transferidos	1	< 1	2
Concentración de especie activa (molL ⁻¹)	2	Nulo	6
Potencial de celda (V)	1.4-1.8	3.6	1.5
% Eficiencia energética	75	90	75
Capacidad de carga (AhL ⁻¹)	54	Nulo	320
Densidad de energía (WhL ⁻¹)	20-50	270	210
Energía específica (Whkg ⁻¹)	15-30	120	150

*Rendimiento asumido para una BFR orgánica con especies redox de un peso molecular de aproximadamente 120 g/mol, una transferencia de 2 electrones, potencial de celda de 1.5 V y una eficiencia energética del 75%.

A partir de esto, se observa claramente como el uso de materiales orgánicos proporciona una gran oportunidad de investigación debido a su bajo costo, bajo impacto ambiental y sobre todo a su capacidad de ajuste estructural, lo cual permitiría mejorar las propiedades de estos materiales. Además, muchas de estas especies orgánicas existen en abundancia en la naturaleza, lo cual las convierte en materiales "verdes", seguros y económicos. Como se muestra en la Figura 9, las familias de compuestos que se investigan actualmente para aplicaciones de almacenamiento de energía incluyen metalocenos, dialcoxibencenos, carbonilos (incluidas las quinonas), radicales de nitróxido y heterocíclicos aromáticos. Debido a la amplia distribución de potenciales redox que

presentan, estos materiales se han utilizado como ánodos o cátodos en BFR acuosas y no acuosas. Sin embargo, aunque todavía se encuentra en etapa de desarrollo, algunas BFR orgánicas, principalmente aquellas basadas en la familia de las quinonas, han generado rendimientos comparables con los sistemas tradicionales basados en compuestos inorgánicos como se detalla en las siguientes secciones.

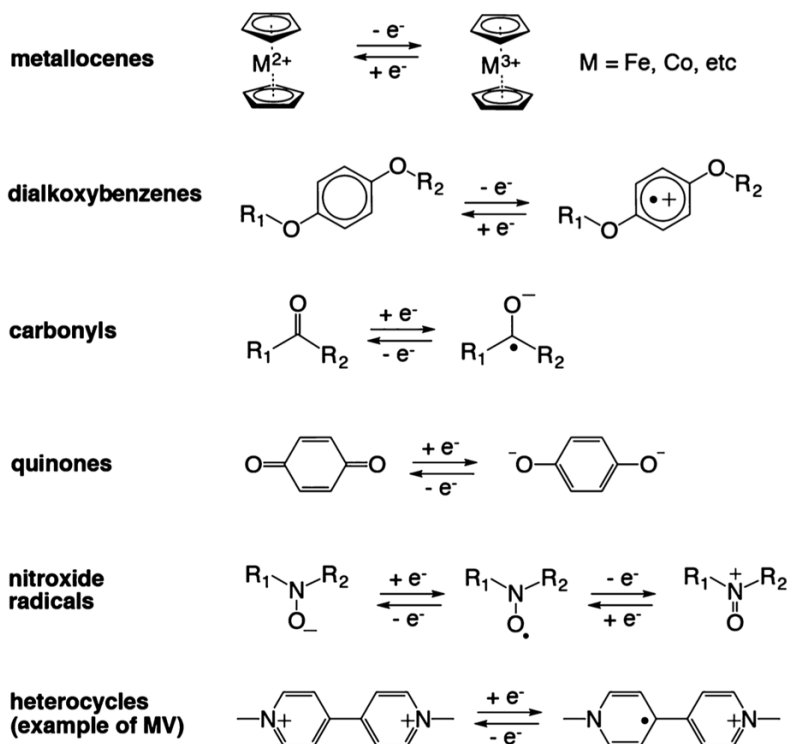


Figura 9. Reacciones electroquímicas de los principales materiales orgánicos estudiados para aplicaciones de almacenamiento de energía en BFRs.⁶

2.3. Baterías de flujo redox basadas en quinonas.

2.3.1. Generalidades

Inspirados en las propiedades de transferencia de electrones de las quinonas en los sistemas biológicos, recientemente estos compuestos se han propuesto como materiales electroactivos prometedores para aplicaciones de almacenamiento de energía. Las quinonas y sus derivados parecen ser buenos candidatos ya que ofrecen bajo costo, poca o nula toxicidad y una alta reversibilidad en las reacciones electroquímicas.³⁷ El uso de este tipo de moléculas proporciona además una gran flexibilidad debido a la amplia gama de estructuras moleculares potenciales y sus correspondientes mecanismos electroquímicos, así como a su capacidad de ajuste sintético mediante la cual es posible modificar propiedades fisicoquímicas como el potencial redox, la solubilidad y la carga iónica, lo cual brinda un importante margen de maniobra en cuanto al diseño

general de la batería.⁴⁶ Es por ello que el desarrollo de nuevas especies redox derivadas de quinonas para aplicaciones de almacenamiento de energía representa un campo abierto y prometedor de investigación.

Sin embargo, a pesar del progreso en los últimos años, la implementación práctica y comercialización de BFR basadas en quinonas aún no es posible debido a algunos retos técnicos y financieros asociados. Por ejemplo, en comparación con la BFR de vanadio, solo muy pocas baterías basadas en quinonas poseen una combinación de propiedades convincentes en términos de solubilidad, potencial redox y estabilidad.^{37,47,48} Es por eso que el desafío actual para las BFRs basadas en quinonas es el de alcanzar una alta densidad de energía (gobernada por el producto de la concentración de la especie electroactiva y el potencial de la celda) manteniendo el costo del reactivo por kWh de capacidad de almacenamiento de energía por debajo del valor correspondiente para el vanadio.

2.3.2. Antecedentes

Si bien las propiedades químicas y electroquímicas de oxidación-reducción de los compuestos orgánicos como las quinonas son bien conocidas desde hace ya tiempo, muy pocos de estos materiales han sido explotados para el almacenamiento de energía, especialmente como baterías recargables. Recientemente, Xu y Wen⁴⁹ en 2009 exploraron el desempeño de una batería con ácido 1,2-benzoquinona disulfónico como electrolito positivo en combinación con sulfato de plomo como electrolito negativo. En el estudio se obtuvieron eficiencias coulumbicas del 99% y una eficiencia energética del 70% durante 100 ciclos. Estos resultados postularon a las quinonas solubles como materiales prometedores para el desarrollo de nuevas BFRs orgánicas.

Posteriormente en 2014, Aziz et al.⁵⁰ desarrollaron la primera BFR acuosa libre de metales, basada en el ácido 9,10-antraquinona-2,7-disulfónico y el ácido 1,8-dihidroxi-9,10-antraquinona-2,7-disulfónico como electrolitos negativos (AQDS y DHAQDS por sus siglas en inglés) acoplado con bromo como electrolito positivo, ambos disueltos en H₂SO₄ 1 M como electrólito soporte (Figura 10). La batería proporcionó una densidad de potencia notablemente alta de 1 Wcm⁻² en un estado de carga (SOC) del 90%, lo cual refleja una cinética rápida para ambos pares redox, además, alcanzó valores de potencial de celda de entre 0.69 V hasta 0.92 V.

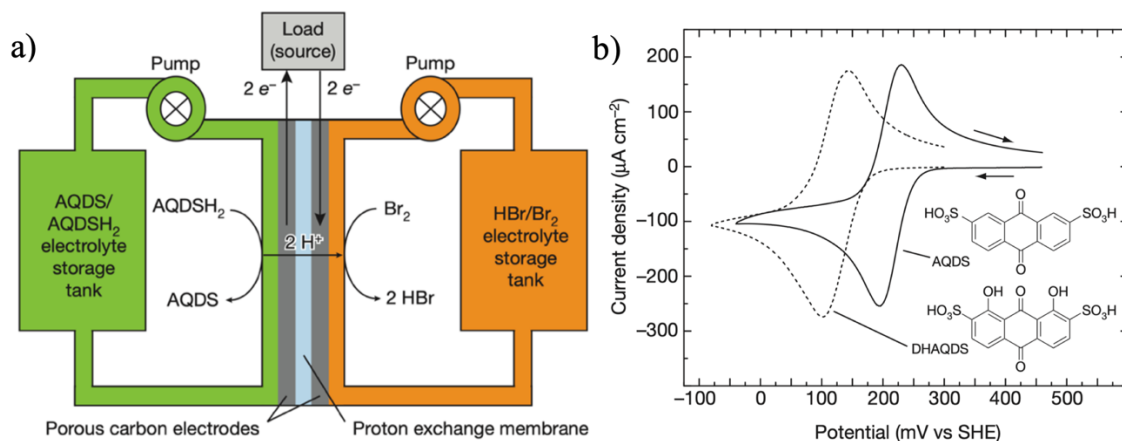


Figura 10. a) Representación esquemática de la composición de la celda empleada por Aziz et al.⁵⁰ Se muestra el modo de descarga; Las flechas se invierten para el modo electrolítico/carga. b) Voltamperograma cíclico del ácido AQDS y del ácido DHAQDS 1mM en H₂SO₄ 1 M en electrodo de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

En 2014, Narayanan et al.⁵¹ implementaron por primera vez una BFR totalmente basada en quinonas, mediante la utilización de parejas redox orgánicas solubles en agua como sistemas de almacenamiento de energía. En concreto, derivados de quinonas como el ácido 4,5-dihidroxibenceno-1,3-disulfónico como electrolito positivo y ácido antraquinona-2,6-disulfónico como electrolito negativo (Figura 11).

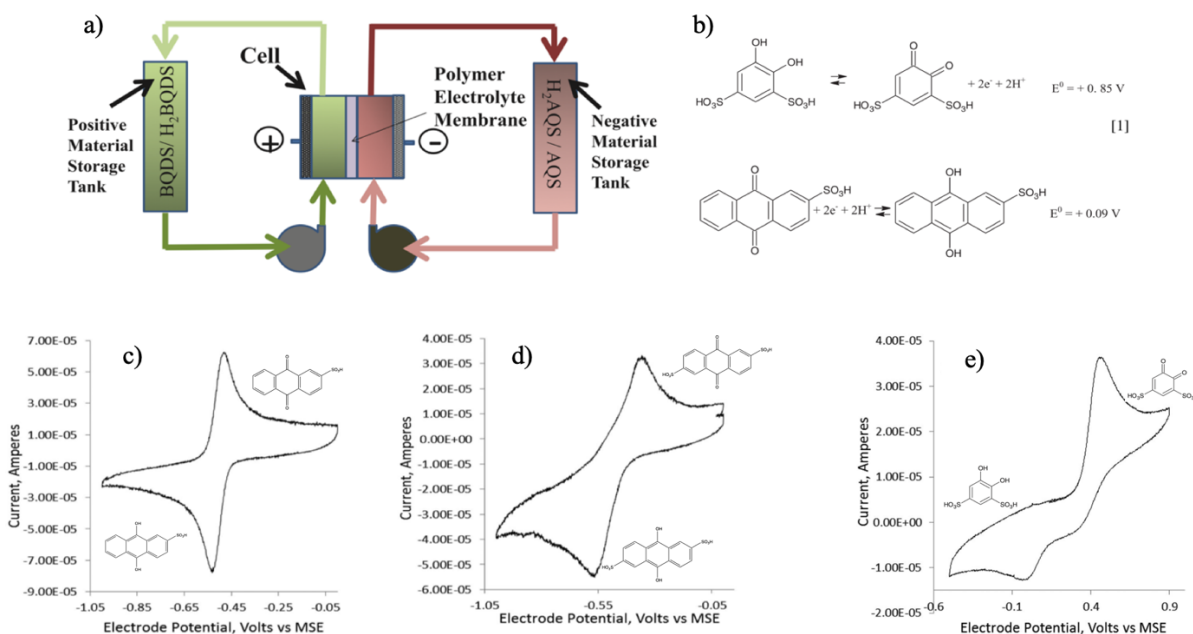


Figura 11. a) Esquema de la BFR desarrollada por Narayanan et al.⁵¹ b) Reacciones de oxidación y reducción que se llevan a cabo dentro de la batería. Voltamperogramas cíclicos de c) ácido antraquinona-2-sulfónico 1 mM, (d) ácido antraquinona-2,6-disulfónico 1 mM y e) ácido 1,2-benzoquinona-3,5-disulfónico 1 mM. Velocidad de barrido: 5 mV/s empleando un electrodo de carbono vítreo en ácido sulfúrico 1 M.

Los resultados mostraron que estas parejas redox orgánicas se someten a una “rápida” transferencia de electrones acoplada a protones para almacenar o liberar energía eléctrica sin el uso de electrocatalizadores costosos, evitando también el uso de metales pesados, tóxicos y costosos como el vanadio o el cromo y, para algunos casos, el empleo de disolventes orgánicos volátiles e inflamables. Además, la batería fue capaz de cargarse y descargarse repetidamente con una eficiencia energética del 70% a 100 mA/cm^2 y un 100% de eficiencia coulombica durante 100 ciclos, alcanzando una densidad de potencia de 100 mW/cm^2 cuando se opera a altas concentraciones de reactivos. Este prototipo alcanzó un $E_{\text{celda}} \approx 0.76 \text{ V}$.⁵¹

En ese mismo año, Michael Aziz et al.⁵² evaluaron una BFR basada en 2,6-dihydroxiantraquinona (2,6-DHAQ), la cual fue adaptada a una solución alcalina (1M KOH) para ser utilizada como electrolito redox negativo y en donde se empleó ferrocianuro de potasio como electrolito positivo (Figura 12a). Este sistema fue capaz de alcanzar densidades de potencia $> 0.45 \text{ Wcm}^{-2}$ a temperatura ambiente y 0.7 Wcm^{-2} a 45°C . La eficiencia de corriente superó el 99%, con una eficiencia energética del 84%. Se observó una pérdida del 0.1% en la capacidad de carga durante cada ciclo. Se exploraron tres posibles mecanismos de pérdida de la eficiencia: descomposición química, cruce del electrólito a través de la membrana y fugas en el sistema de bombeo. Los voltamperogramas cíclicos mostraron un potencial de celda de 1.20 V al combinar las dos semirreacciones (Figura 12b), valor cercano al obtenido con la BFR de vanadio (1.4-1.8 V).^{44,52}

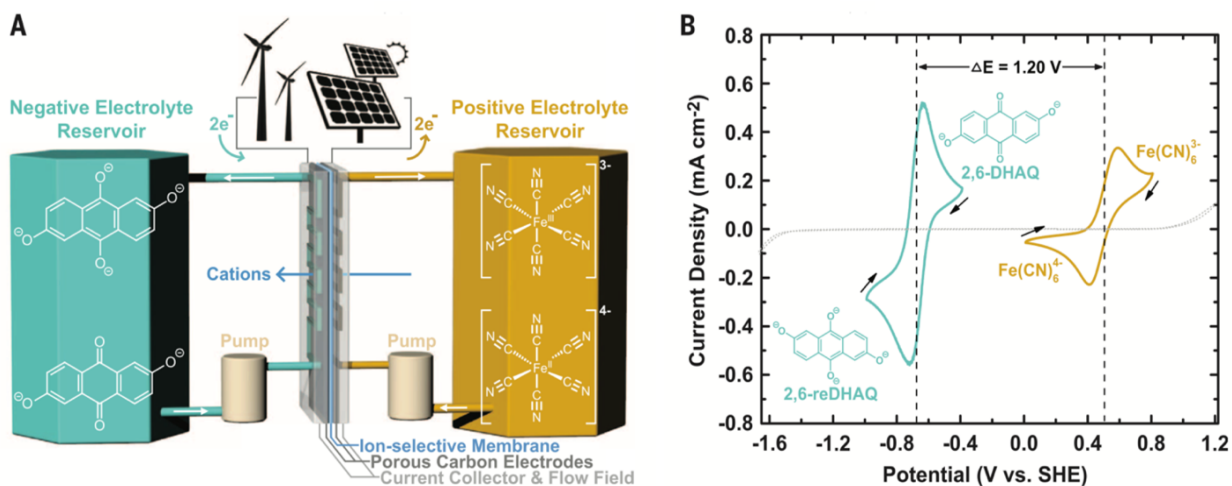


Figura 12. a) Representación esquemática de la BFR alcalina (1M KOH) desarrollada por Aziz et al.⁵² en modo de carga. b) Voltamperogramas cíclicos de 2,6-DHAQ 2 mM (curva verde) y ferrocianuro (curva oro) escaneado a 100 mV/s en un electrodo de carbono vítreo.

En 2016, nuevamente Michael Aziz et al.⁵³ reportaron el desempeño de una batería de flujo redox de quinona-bromuro, evaluando la dependencia de la composición del electrolito, la velocidad de flujo, la temperatura de operación, los electrodos, los materiales de membrana y el tratamiento previo de estos últimos (sonicación de los electrodos en isopropanol, inmersión en una mezcla de HNO₃/H₂SO₄, calentamiento de la membrana, etc). En el estado de descarga, el electrolito negativo contenía 1 M de ácido 9,10-antraquinona-2,7-disulfónico (AQDS) disuelto en 1 M de H₂SO₄ y el electrolito positivo estaba compuesto de 3 o 3.5 M de ácido bromhídrico y 0.5 o 2 M de Br₂. Las reacciones redox que se llevan a cabo durante el proceso de carga en cada lado se describen en las Ecuaciones 19 y 20:



Los resultados de este estudio se utilizaron para desarrollar una celda con una densidad de potencia galvánica máxima de 1.0 W/cm², cuyo valor corresponde a un 75% de la potencia alcanzada por las BFR de vanadio convencionales (1.34 W/cm²).⁵³

Recientemente, los avances en las tecnologías de la computación y las metodologías teóricas han permitido nuevos enfoques basados en análisis teóricos de alto rendimiento que disminuyen los tiempos de búsqueda de electrolitos óptimos para sistemas de almacenamiento de energía eléctrica. Ejemplo de ello es la investigación llevada a cabo por Aspuru-Guzik et al.⁵⁴ en 2015. Esta se desarrolló mediante un enfoque de selección computacional de alto rendimiento aplicado a 1,710 quinonas (Q) e hidroquinonas (QH₂), en el cual se identificaron una serie de especies prometedoras para ser empleadas como electrólitos positivos o negativos en BFR, permitiendo así obtener una batería completamente basada en quinonas.

Para explorar las propiedades electroquímicas de estas moléculas de manera teórica, se generó una biblioteca virtual de quinonas mediante la alteración de la estructura base y la sustitución del anillo con diversas clases de grupos funcionales (Figura 13). A partir de cálculos teóricos cuánticos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT), se calculó el potencial estándar de reducción (E^0) de las moléculas. En base a esto, se encontró que las quinonas derivadas de la 9,10-antraquinona (9,10-AQ) son las especies más adecuadas para su implementación en el lado negativo de las BFR ya que obtuvieron los valores más bajos de E^0 , mientras que los derivados de la 1,2-benzoquinona, 2,3-naftoquinona y 2,3-antraquinona (1,2-BQ, 2,3-NQ y 2,3-AQ) se consideraron apropiados para el lado positivo de la batería al obtener los valores más altos de E^0 .

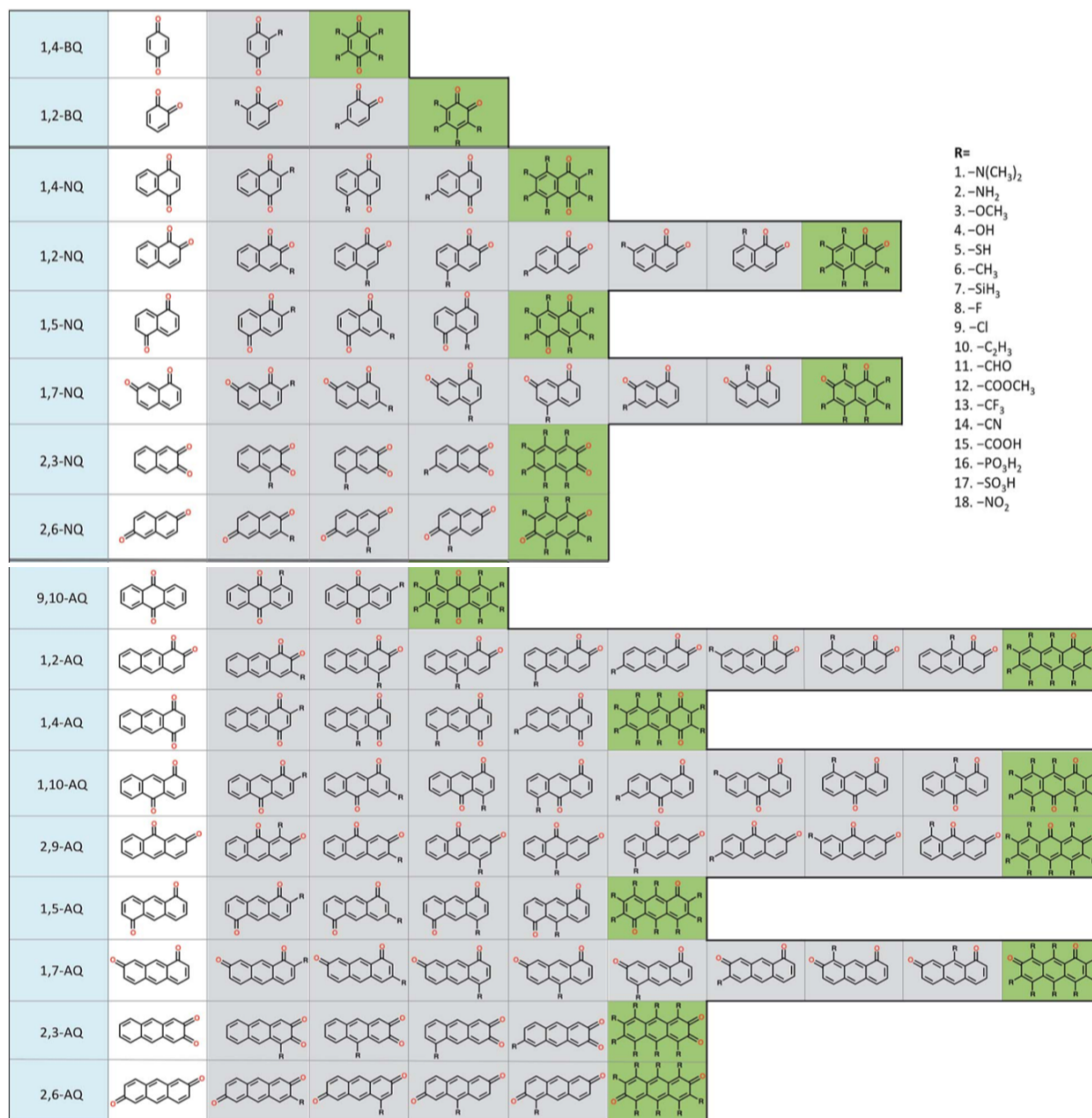


Figura 13. Representación esquemática parcial de la biblioteca de selección molecular. Los isómeros BQ, NQ y AQ principales se muestran a la izquierda (blanco). Estos isómeros de quinona están funcionalizados con 18 grupos R diferentes por separado (gris) y completamente (verde) para generar un total de 1710 moléculas de quinona.⁵⁴

Además, se observó, que independientemente del número de anillos, la funcionalización de las quinonas con grupos donadores de electrones (EDG por sus siglas en inglés), como -OH y -NH₂, -N(CH₃)₂ disminuye la afinidad electrónica de los compuestos y da como resultado valores bajos de E^0 . Por otra parte, la funcionalización de quinonas con grupos electroattractores (EWG por sus siglas en inglés), como -COOH, -CHO, -PO₃H₂, -COOCH₃, SO₃H, -CF₃, -CN, y -NO₂ mostró un efecto opuesto y dio como resultado valores altos de E^0 . En el estudio, el ΔG^0_{solv} se tomó como un descriptor de solubilidad en medios acuosos. Se obtuvieron los valores de ΔG^0_{solv} de las

quinonas mediante cálculos teóricos DFT (PBE / 6-31G **) y un modelo de solvatación de Poisson-Boltzmann. El ΔG^0_{solv} de un compuesto representa la diferencia entre la energía total de la forma solvatada y la energía total de la forma de fase gaseosa, por lo tanto, un valor negativo de ΔG^0_{solv} se relacionó con una buena solubilidad acuosa. En base a esto, se observó que, para quinonas de todos los tamaños, la incorporación de grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, y $-\text{PO}_3\text{H}_2$ en la estructura base, disminuyen significativamente el ΔG^0_{solv} y, por tanto, se predice que estos grupos incrementarán la solubilidad acuosa de las especies, lo cual puede ser explicado en base a la capacidad de estos grupos funcionales para formar puentes de hidrógeno. Otro factor crítico observado en el ajuste de las propiedades electroquímicas de las quinonas es la posición de los grupos sustituyentes en el anillo. Por ejemplo, los efectos de los grupos electrodonadores como $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$, para generar E^0 negativos, aumentan cuando estos se colocan cerca de los grupos cetona de las quinonas. De manera similar, los efectos de los grupos electroattractores como $-\text{NO}_2$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ y $-\text{CHO}$, para obtener valores positivos de E^0 , se potencian cuando se colocan cerca de los grupos cetónicos. Por otra parte, es posible lograr una mayor solubilidad acuosa sustituyendo los hidrógenos de la quinona que se ubican más alejados de los grupos cetona mediante grupos funcionales hidrofílicos, como $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{PO}_3\text{H}_2$. Como resultado final del estudio, se identificaron 31 quinonas con potenciales redox < 0.2 V y 28 quinonas con > 1.0 V, las cuales se proponen como moléculas altamente prometedoras para su síntesis e implementación en BFRs.⁵⁴

Otro ejemplo del uso de las herramientas computacionales para la búsqueda de electrolitos redox, es un estudio llevado a cabo por Ding et al.⁵⁵ en 2016, el cual integró el análisis molecular junto con un análisis electroquímico y el modelado computacional para explorar BFR orgánicas basadas en quinonas. En concreto se evaluaron 5 quinonas distintas, la 1,4-benzoquinona (BQ), 1,4-naftoquinona (NQ), 9,10-fenantrenoquinona (PQ), 1,9-antraquinona (AQ) y la 5,12-naftacenquinona (NAQ) para investigar la relación que existe entre sus estructuras moleculares y las propiedades electroquímicas. A partir de esto, se calcularon los niveles de energías de HOMO-LUMO y los valores de energía de gap (E_{gap}) para las distintas quinonas: 3.87, 4.05, 3.41, 4.26 y 3.55 eV para BQ, NQ, PQ, AQ y NAQ, respectivamente (Figura 14). De acuerdo a la teoría de orbitales moleculares de frontera,⁵⁶ la buena conductividad de una molécula se atribuye a pequeños huecos entre los niveles de energía, lo que permite que la molécula tenga un fuerte flujo de electrones, es decir al presentar menores valores de E_{gap} , mayor sería la capacidad de transferencia de electrones de la especie. El análisis anterior sugiere que un diagrama de energía es una

herramienta útil para comprender mejor las propiedades electroquímicas de las especies redox de origen orgánico.

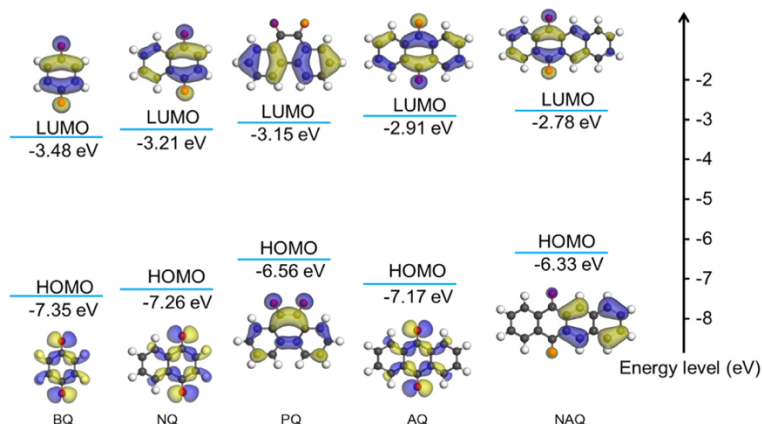


Figura 14. Diagrama de niveles de energía de las quinonas evaluadas en el estudio: 1,4-benzoquinona (BQ), 1,4-naftoquinona (NQ), 9,10-fenantrenoquinona (PQ), 1,9-antraquinona (AQ) y la 5,12-naftacenquinona (NAQ).⁵⁵

Ese mismo año Wedege, K. et al.⁵⁷ llevaron a cabo un estudio de 33 compuestos principalmente basados en quinonas, en donde se evaluaron experimentalmente en términos de potencial redox dependiente del pH, solubilidad y estabilidad. Por lo general, las quinonas llevan a cabo reacciones de reducción/oxidación reversibles de dos electrones, además, el potencial redox es fuertemente dependiente del pH, ya que la reacción puede involucrar o no a dos protones,⁵⁸ tal como se ilustra en la ruta mecánica del esquema de cuadrados de la Figura 15.

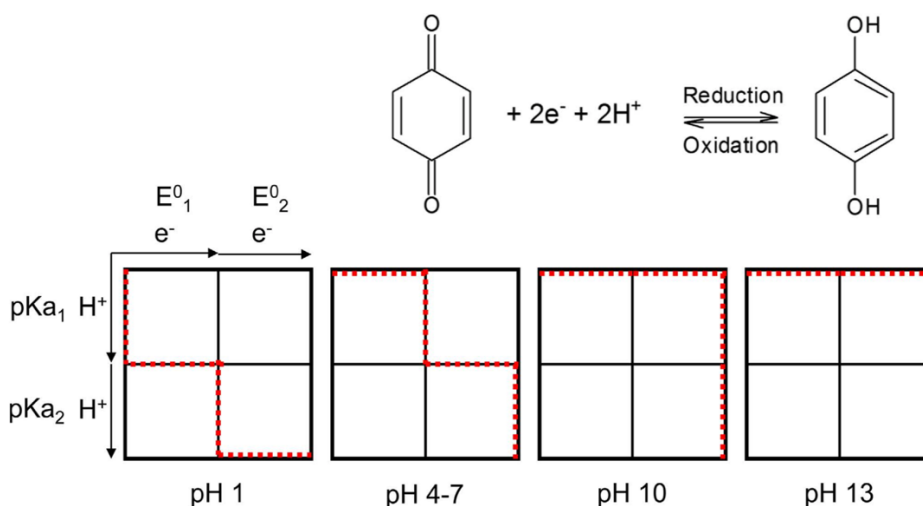


Figura 15. Esquema que muestra las principales vías mecánicas en las reacciones de óxido-reducción en función de la variación del pH. El movimiento horizontal representa la transferencia de electrones y el vertical representa la transferencia de protones.⁵⁷

Por ejemplo, a un valor $\text{pH} < \text{pKa}_1$, la reacción incluye dos protones y, por lo tanto, el E^0 ,

disminuye con 59 mV por unidad de pH (a 25 ° C). En $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ y $pK_a < pH$ solo están involucrados uno y ningún protón respectivamente, por lo que el E^0 disminuye con 30 y 0 mV por unidad de pH, respectivamente. En general, las reacciones que incluyen protones son más lentas y dan como resultado una constante de velocidad electroquímica más baja (k_0) y, en última instancia, pueden conducir a una mayor resistencia de transferencia de carga en la BFR. Por lo tanto, la elección del pH en el entorno BFR influye fuertemente en el rendimiento electroquímico de la quinona. Esto se confirma al revisar los resultados obtenidos de potencial estándar formal los cuales se determinaron por voltamperometría cíclica a tres diferentes valores de pH. En este estudio, las quinonas se dividieron según los grupos funcionales incorporados en la estructura base como se muestra en la [Figura 16](#).

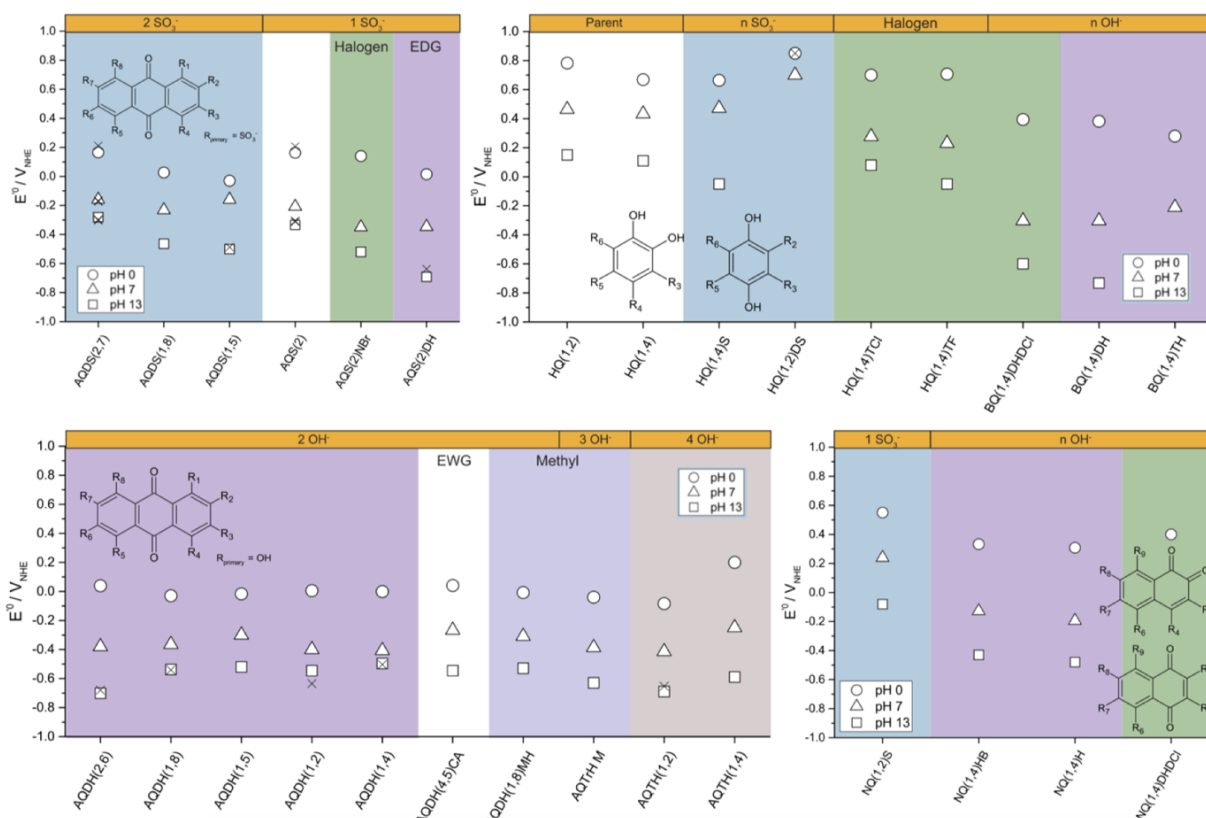


Figura 16. El potencial estándar formal se determinó a partir del análisis de CV a tres valores diferentes de pH para las quinonas analizadas divididas por grupos funcionales sustituyentes. Las cruces indican valores de la literatura.⁵⁷

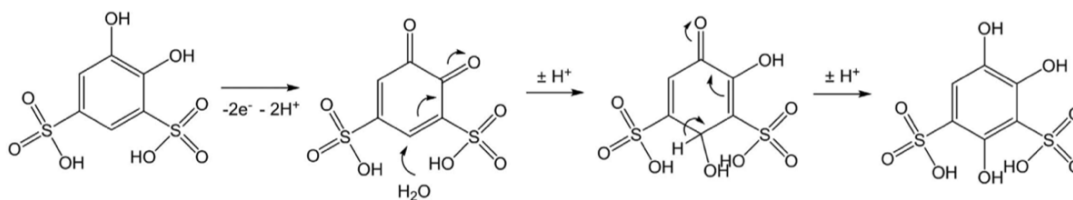
Además, en este estudio se analizó la estabilidad química y los posibles mecanismos de degradación que conducen a la pérdida de la capacidad a lo largo del tiempo ([Figura 17](#)):

- Adición de agua mediante el mecanismo de adición de Michael en 1,2 HQ (1,2) DS
- Epoxidación y ataque nucleofílico en NQ (1,4) H

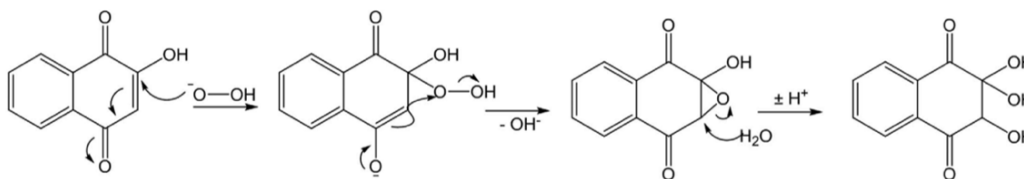
(c) Formación de superóxido y peróxido de hidrógeno con hidroquinonas

(d) Reacción de sustitución nucleofílica en NQ (1,2) S

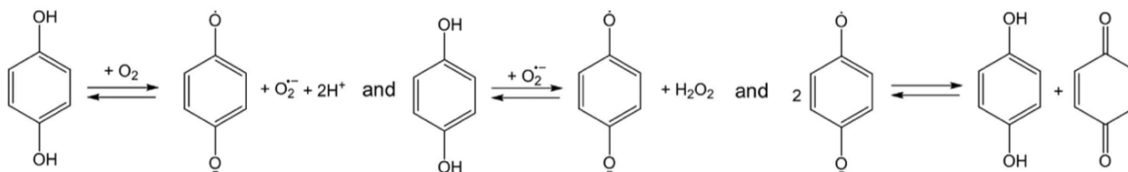
a)



b)



c)



d)

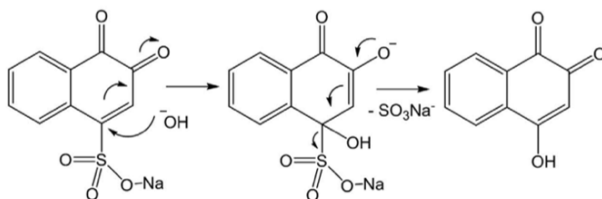


Figura 17. Posibles mecanismos de degradación de las quinonas dentro de una BFR. (a) adición de agua de mediante el mecanismo de adición de Michael en 1,2 HQ (1,2) DS que resulta de la oxidación electroquímica en la batería, (b) epoxidación y ataque nucleofílico en NQ (1,4) H, (c) formación de superóxido y peróxido de hidrógeno con hidroquinonas y (d) reacción de sustitución nucleofílica de NQ (1,2) S.⁵⁷

De manera general, los resultados arrojan que los derivados de antraquinonas (AQ) presentan un E° suficientemente bajo como para ser empleados en el lado negativo de una BFR, además de una alta solubilidad y una estabilidad química aparentemente elevada.

Los datos experimentales presentados en este estudio, en conjunto con otros trabajos reportados en la literatura, demuestran que el principal desafío consiste en desarrollar especies redox orgánicas altamente solubles y químicamente estables para el lado positivo de la batería, con

un E^0 suficientemente alto que permita alcanzar un potencial de celda > 1.5 V, comparable al de las BFR de vanadio. A pesar de que las benzoquinonas (BQs) generalmente presentan los E^0 más positivos (alrededor de +0.4 a +1.2 V vs SHE a pH = 0), estas moléculas no son lo suficientemente solubles ni estables en soluciones acuosas, como se reportó para la mayoría de las benzoquinonas estudiadas en este trabajo.⁵⁷

Recientemente Yang et al.⁵⁹ publicaron un estudio acerca del rendimiento de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (DHBQ) como un material prometedor para ser empleado como electrolito negativo a pH's básicos, en base a que la DHBQ es altamente soluble en KOH 1M y presenta bajos potenciales de reducción E^0 (-0.72 V vs SHE a pH 14). Además, sugieren que la DHBQ se puede obtener a precios mucho más bajos que las antraquinonas para su empleo como electrolitos negativos en BFR. De manera que, la DHBQ y el par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ demostraron un potencial de celda de 1.21 V cuando se emplearon como electrolito negativo y electrolito positivo, respectivamente, en una BFR. La representación esquemática del sistema estudiado y los voltamperogramas de cada una de las especies se muestran en la [Figura 18](#).

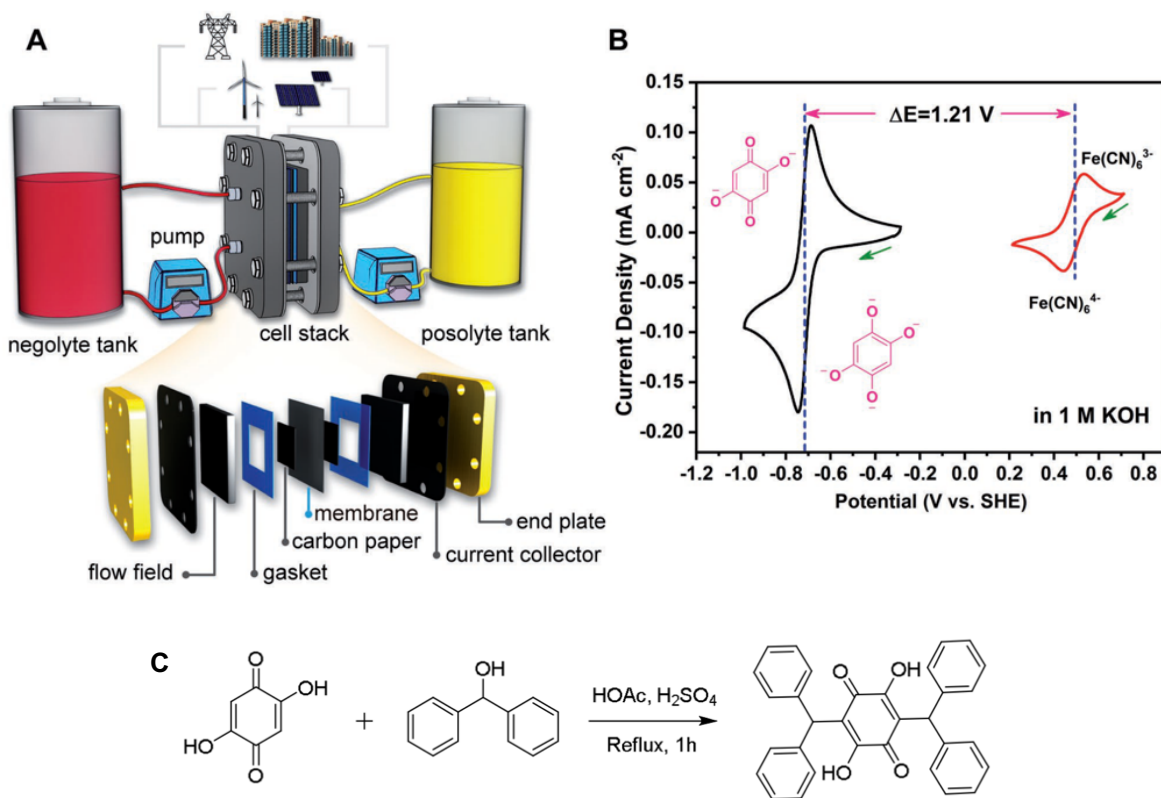


Figura 18. Batería de flujo redox empleada por Yang et al.⁵⁹ A) Composición de la batería. B) VC de 1×10^{-3} M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, (línea roja) y 1×10^{-3} M de DHBQ/ DHBQ-reducida (línea negra) en 1 M de KOH a una velocidad de barrido de 10 mV/s C) Síntesis de DPM-DHBQ

En este estudio, se obtuvieron densidades de potencia cercanas a 300 mWcm^{-2} siendo la resistividad de la membrana la principal limitación de este sistema. Asimismo, se registró una pérdida de la capacidad del 0.24% por ciclo la cual se asoció al cruzamiento de DHBQ a través de la membrana y a su inestabilidad química. Los autores sugieren que la descomposición química de la DHBQ durante el ciclo de celda se origina por el ataque nucleofílico de los iones hidróxido en los átomos de carbono no sustituidos de DHBQ. Sobre la base del supuesto mecanismo de descomposición química, se adoptaron estrategias para aumentar aún más la tasa de retención de capacidad al disminuir la concentración de hidróxido en el electrolito soporte y al bloquear las posiciones no sustituidas en el anillo de la benzoquinona. Por lo tanto, se llevaron a cabo modificaciones en la estructura química para verificar la efectividad de mejorar la estabilidad química de DHBQ mediante el bloqueo de las posiciones no sustituidas a partir de la introducción de 2 grupos difenilmetil (Figura 18 C). La 3,6-bis(difenilmetil)-2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (DPM-DHBQ) obtenida se caracterizó por voltamperometría cíclica. Los resultados indican que la DPM-DHBQ propiedades redox y la reducción y la reoxidación ocurren a -1.0 y -0.5 V, respectivamente, mostrando un potencial de media onda ($E_{1/2}$) de aproximadamente -0.75 V vs. SHE. El potencial redox es cercano al de DHBQ, y los picos catódico y anódico se mantienen sin cambios durante las exploraciones repetidas. Sin embargo, la adición de anillos aromáticos extra para bloquear los átomos de carbono no sustituidos dio lugar a una mayor separación de picos en el CV, lo que implica una cinética redox lenta en electrodos de carbono vítreo. La incorporación de anillos aromáticos extra también causó una disminución severa de la solubilidad que impidió los estudios de celda completos.⁵⁹

De acuerdo a los reportes disponibles actualmente en la literatura, el uso de quinonas como electrolitos redox en una batería de flujo es viable; además, son una opción muy atractiva para sustituir las especies metálicas, sin embargo, los estudios en esta área son recientes por lo que es necesario enfocar un mayor número de esfuerzos e investigaciones para el desarrollo tecnológico y la demostración del desempeño de este tipo especies en aplicaciones relacionadas principalmente con el almacenamiento de energía. Dentro de las ventajas que presentan las quinonas se pueden mencionar las siguientes:

- **Escalabilidad:** las quinonas se encuentran compuestas de carbono, hidrógeno y oxígeno, elementos abundantes en el medio ambiente, y por tanto se pueden obtener a bajo costo y en grandes escalas. Debido a que algunas quinonas son productos naturales, también existe

la posibilidad de que el material pudiera obtenerse de forma renovable.⁶⁰

- **Cinética:** las quinonas se someten a una reacción redox de dos electrones extremadamente rápida en electrodos de carbón vítreo simples y económicos, y no requieren la utilización de costosos catalizadores.^{58,61}
- **Estabilidad:** las quinonas deben exhibir un mínimo cruce de membranas debido a su tamaño molecular relativamente grande y a su carga en solución acuosa.
- **Solubilidad:** A pesar de que las quinonas poseen una solubilidad acuosa limitada, en especial cuando se aumenta el peso molecular, esta puede ser notablemente mejorada con la introducción de grupos funcionales hidrofílicos (-OH, -NH₂, -COOH, -HSO₃, -H₂PO₃) a la estructura base de la quinona.
- **Capacidad de ajuste:** el potencial de reducción, la estabilidad y la solubilidad de las quinonas se pueden optimizar mediante la introducción de distintos grupos funcionales electrodonadores o electroattractores al anillo quinónico.

Estas características las convierten en moléculas candidatas ideales para ser utilizadas como especies electroactivas dentro de baterías de flujo redox de bajo coste. El desafío actual para las BFR basadas en quinonas es alcanzar una alta densidad de energía (gobernada por el producto de la concentración del reactivo y el potencial de la celda) a la par de mantener el costo del reactivo por kWh de capacidad de almacenamiento de energía por debajo del valor correspondiente para el vanadio.

2.4. Quinonas

Las quinonas comprenden una gran familia de compuestos orgánicos dotados de una química rica y fascinante. Este tipo de compuestos se encuentran presentes en la naturaleza y son formados a partir de la oxidación de compuestos aromáticos para generar la correspondiente dicetona. Se caracterizan por poseer una estructura 1,4-dioxo-2,5-ciclohexadieno (para-quinonas) y 1,2-dioxo-3,5-ciclohexadieno (orto-quinonas). La 1,4-benzoquinona o *p*-benzoquinona comprende la estructura básica de los compuestos quinoides. De manera general las quinonas se dividen en tres grupos de acuerdo a su grado de complejidad química: benzoquinonas, naftoquinonas y antraquinonas (Figura 19).⁶²

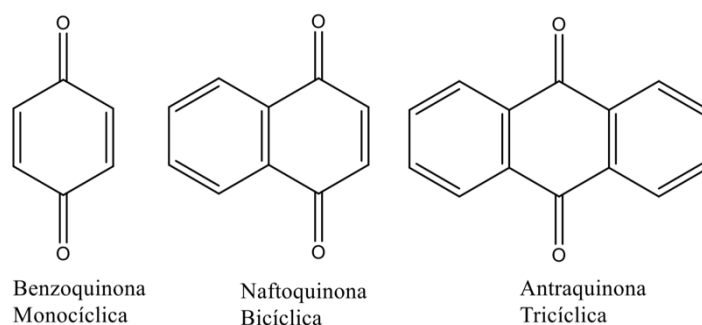


Figura 19. Estructura de las quinonas en base a su complejidad química.⁶²

Se han descrito más de 1200 quinonas, principalmente en el reino vegetal: en angiospermas, gimnospermas, hongos, líquenes y, muy raramente, en helechos. También se encuentran en el reino animal, especialmente en equinodermos y artrópodos.⁶² Las quinonas desempeñan un papel fundamental en las funciones biológicas, incluida la fosforilación oxidativa y la transferencia de electrones.⁶³ Su papel como agentes de transferencia de electrones en procesos metabólicos primarios como la fotosíntesis y la respiración es vital para la vida humana. Un gran número de derivados de 1,4-benzoquinona como subunidad básica exhiben aplicaciones farmacológicas prominentes, como antibióticos, antitumorales, antipalúdicos, antineoplásicos, anticoagulantes y actividad herbicida.⁶⁴ Se ha descrito que las actividades biológicas que presentan las quinonas se deben a su capacidad de aceptar uno o dos electrones para formar su correspondiente anión o dianión (Figura 20).^{62,65} Estas propiedades dependen directamente de su estructura química y de la naturaleza electrónica de los grupos que sustituyen el núcleo de la quinona.⁶⁶ De manera general este comportamiento puede ser explicado en base a que la molécula posee enlaces carbono-carbono conjugados y grupos ceto los cuales permiten la deslocalización y el reordenamiento de los electrones π , lo que la convierte en una molécula muy susceptible a experimentar reacciones de óxido-reducción con gran facilidad.⁶⁷

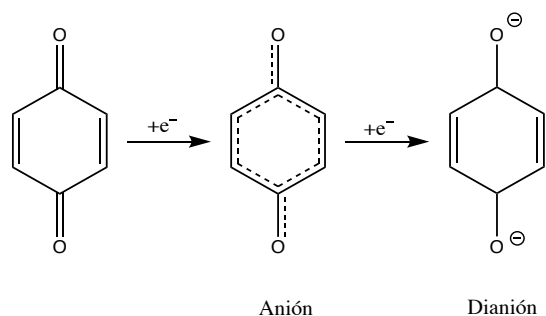
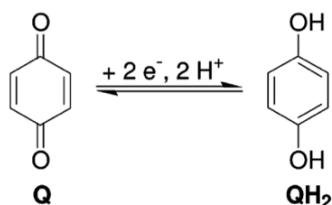


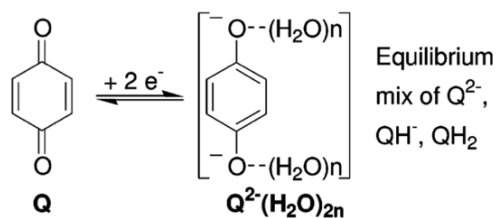
Figura 20. Procesos de electro-reducción de la estructura de la 1,4-benzoquinona.⁶²

Las reacciones redox de estas moléculas siguen diferentes mecanismos dependiendo de la naturaleza de los medios de reacción. Así, para solventes próticos, la reacción redox tiene lugar en un solo paso e involucra dos electrones, mientras que para solventes apróticos se confirman dos pasos de un electrón como se muestra en la Figura 21. El primer ejemplo se presenta en los casos en que la concentración de protones $[H^+]$ excede la de quinona $[Q]$, mientras que para situaciones en las que la concentración de quinona excede la concentración de protones, la reducción de quinona (Q) a menudo conduce a una mezcla de equilibrio de las especies Q^{2-} , QH^- y QH_2 .⁵⁸

(a) Buffered H_2O or unbuffered with $[H^+] > [Q]$



(b) Unbuffered H_2O with $[H^+] < [Q]$



(c) Aprotic solvents

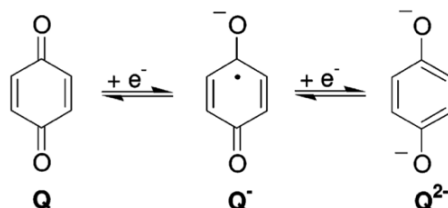


Figura 21. Reacciones redox que pueden experimentar las quinonas según el medio en el que se encuentren disueltas.⁵⁸

Las quinonas poseen una estructura química de 1,4-diona α , β -insaturada, como se mencionó previamente, la cual determina su reactividad y que permite modificar propiedades importantes como el potencial de redox y la solubilidad mediante la adición de distintos grupos funcionales. Se ha demostrado que estas moléculas experimentan principalmente reacciones de adición o sustitución nucleofílica (Figura 22). Esto se debe a que son compuestos de naturaleza electrofílica, por lo que pueden experimentar reacciones de adición nucleofílica (adición de Michael) en el carbono β o adición 1,2 en el grupo carbonilo.^{66,68} En el primer caso, la quinona puede experimentar una adición nucleofílica en la que el nucleófilo reacciona cediendo un par de electrones libres a la quinona, actuando como electrófilo, combinándose y enlazándose covalentemente con ella.

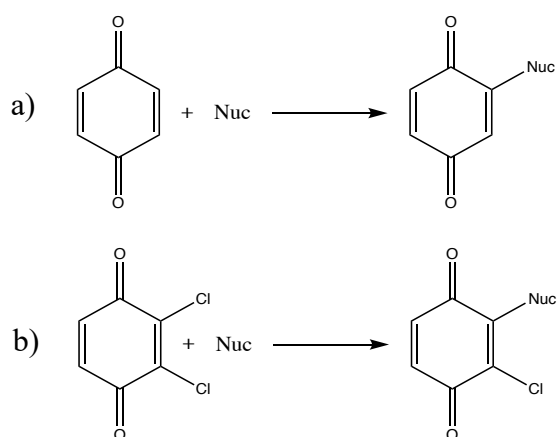


Figura 22. Reacciones de a) adición y b) sustitución nucleofílica de la 1,4-benzoquinona.⁶⁶

Esto puede ser fácilmente explicado debido a la naturaleza dicarbonílica α , β -insaturada de la estructura de la quinona, con una especial reactividad en el carbono β debido a la conjugación existente entre el doble enlace adyacente al grupo carbonilo. El átomo de carbono β es electrofílico ya que comparte la carga positiva parcial con el carbono carbonílico por resonancia (Figura 23). Debido a esta característica estructural, las quinonas pueden experimentar tanto la adición 1,4 como 1,2 por parte de una especie nucleofílica.⁶⁸

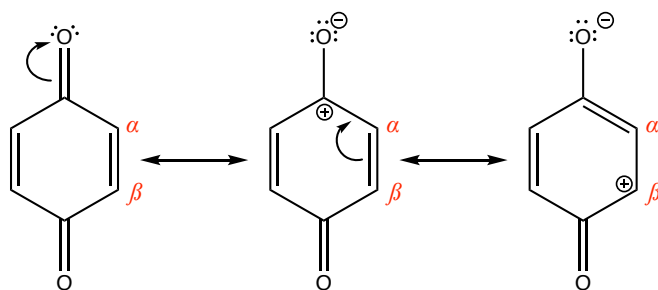


Figura 23. Estructuras de resonancia de la 1,4-benzoquinona.⁶⁸

2.5. Cálculos teóricos y métodos computacionales

La química computacional y los cálculos teóricos a partir de ésta, nacen con la necesidad de comprender aspectos importantes que no se pueden resolver de forma práctica, como lo es conocer estados intermediarios en reacciones que se efectúan rápidamente, conocer el comportamiento de un material a temperaturas muy altas difíciles de alcanzar en un laboratorio o, simplemente, calcular propiedades en sistemas de alto costo.⁶⁹ Anteriormente, la química teórica explicaba fenómenos químicos mediante la física clásica, sin embargo, su investigación y su desarrollo fue innovándose hasta incluir en ella la física cuántica, la cual se basa en las ecuaciones de Erwin Schrödinger, incluyendo cálculos y matemáticas avanzadas que requieren el uso de herramientas computacionales para su resolución.⁶⁹⁻⁷³

La química computacional es una disciplina emocionante y emergente que se ocupa del modelado y la simulación por computadora de sistemas como biomoléculas, polímeros, medicamentos, moléculas inorgánicas y orgánicas, etc. Desde su aparición, la química computacional ha crecido hasta el estado en que se encuentra hoy y se hizo popular al beneficiarse enormemente de las tremendas mejoras en el hardware y software de las computadoras durante las últimas décadas. Con un alto poder de cómputo, utilizando instalaciones de cómputo en paralelo o en cuadrícula y con algoritmos numéricos más rápidos y eficientes, la química computacional se puede usar de manera muy efectiva para resolver problemas químicos y biológicos complejos. Los principales requisitos computacionales son:⁷⁴

1. Energías y estructuras moleculares
2. Optimización de la geometría a partir de una entrada empírica
3. Energías y estructuras de los estados de transición
4. Energías de enlace
5. Energías de reacción y todas las propiedades termodinámicas
6. Orbitales moleculares
7. Momentos multipolo
8. Cargas atómicas y potencial electrostático
9. Frecuencias vibratorias
10. Espectros IR y Raman
11. Espectros de RMN
12. Propiedades magnéticas
13. Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades
14. Vías o mecanismos de reacción

15. Propiedades como el potencial de ionización
16. Modelado de estados excitados
17. Propiedades de modelado de superficie, etc

De manera general, la química computacional permite obtener información estructural de sistemas químicos por medio de cálculos matemáticos basados en leyes fundamentales de la física. Estos cálculos matemáticos se sustentan en unos fundamentos teóricos. En la actualidad la única teoría capaz de dar una interpretación a las ecuaciones de movimiento de sistemas del tamaño de las moléculas es la mecánica cuántica, sin embargo, con ayuda de ciertos modelos, se utilizan también cálculos basados en mecánica clásica. Es por que confluyen dos grandes líneas en los cálculos de estructuras moleculares, los métodos que parten de una concepción cuántica y los que lo hacen desde los modelos clásicos. En principio, desde la formulación de la mecánica cuántica, se conoce formalmente la manera de obtener de forma exacta la información estructural de un sistema molecular; sin embargo, aunque formalmente se conoce la teoría, las matemáticas necesarias para desarrollarla aún no están disponibles, por lo que es preciso recurrir a diversas aproximaciones. Esto hace que el cálculo mecano-cuántico de los sistemas moleculares sea muy costoso, por lo que se simplifica y, esas simplificaciones se pueden hacer dentro del formalismo de la mecánica cuántica, (métodos semiempíricos) o aún más, se pueden aproximar los modelos y pasar a utilizar la mecánica clásica (mecánica molecular).

En general, los métodos computacionales se basan en el cálculo de las **superficies de energía potencial**, las cuales se describen cómo las fuerzas de interacción entre sus átomos y, es así como los métodos computacionales difieren en la manera de calcularla.⁷⁰ De esta forma, la química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías, la mecánica molecular y la mecánica cuántica. Cada una de estas categorías se describen en la parte de anexos correspondiente a los fundamentos computacionales empleados.

3. JUSTIFICACIÓN

Debido a la naturaleza intermitente de los recursos de energía renovable, como la energía eólica y solar, se requieren cada vez más de dispositivos de almacenamiento de energía a gran escala, que sean capaces de modular los picos de generación y demanda de energía a favor de integrar en mayor medida la aplicación de las energías renovables. Las BFRs son consideradas como una opción viable para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala que ayudarían a solventar los problemas de intermitencia en la generación de energía a partir de fuentes

renovables, así como, su uso eficiente. La integración de las BRF con las fuentes renovables de energía es debido a su diseño modular, buena escalabilidad y operación flexible. Sin embargo, la mayoría de estos dispositivos actualmente emplean especies metálicas como electrolitos activos (V, Zn, Fe, Cr, etc.) que presentan el inconveniente de ser bastante costosas, poco abundantes en la naturaleza o muy tóxicas, por lo que su implementación se ha visto limitada. Por ello, las investigaciones sobre materiales orgánicos como especies electroactivas han incrementado recientemente, en particular sobre un grupo de moléculas denominado quinonas.

El interés científico sobre estas moléculas se debe a que conforman una de las principales especies redox-activas dentro de los procesos de transporte de electrones en los sistemas biológicos. La implementación de estas especies proporciona gran flexibilidad debido a la amplia gama de estructuras moleculares disponibles y, por lo tanto, una amplia distribución de potenciales redox. Además, presentan una gran capacidad de ajuste sintético mediante lo cual es posible modificar propiedades como el potencial redox, estabilidad, solubilidad, cinética, etc., proporcionando así un gran margen de maniobra en cuanto al diseño general de la BFR.

Adicionalmente, las quinonas presentan una amplia distribución de potenciales redox, por lo que, es posible emplearlas como electrolitos positivos o negativos en BFRs acuosas y no acuosas. Además, su abundancia en la naturaleza las convierte en materiales “verdes”, seguros y de bajo costo. De esta manera, la investigación, el diseño y el desarrollo de nuevos materiales derivados de la familia de las quinonas que presenten características adecuadas en cuanto a estabilidad, cinética, solubilidad y potencial redox, contribuirá a la generación de conocimiento para el diseño de electrolitos redox orgánicos capaces de ser empleados dentro de BFRs, lo que a su vez impulsará el aprovechamiento y despliegue de las energías renovables, que hasta el momento se han visto limitadas debido a su naturaleza intermitente.

4. HIPÓTESIS

El cálculo teórico del ΔG° por HF/DFT representa una herramienta que permitirá identificar y seleccionar compuestos derivados de quinonas con un potencial de celda ≥ 0.65 V y solubles en disolventes polares (~ 0.5 M) que sean viables para la síntesis de un sistema redox con futuras aplicaciones de almacenamiento de energía en BFRs.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Desarrollar un sistema redox derivado de quinonas a partir de cálculos teóricos del ΔG° basados en HF/DFT, que permita obtener un potencial de celda ≥ 0.65 V y solubilidades de ~ 0.5 M en disolventes polares con aplicaciones futuras de almacenamiento de energía en BFR.

5.2. Objetivos específicos

1. Validar el método teórico para la determinación del potencial redox (E°) de especies electroactivas, a partir del ΔG° de la reacción global determinado por cálculos teóricos basados en HF/DFT.
2. Realizar un cribado molecular para identificar los compuestos derivados de quinonas más prometedores en función del E° y el $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$.
3. Sintetizar el sistema de derivados de quinonas diseñado por cálculos teóricos mediante el método de la adición 1,4 de Michael.
4. Caracterizar los productos obtenidos por técnicas espectroscópicas: IR, UV- Vis, RMN.
5. Determinar la solubilidad en solventes polares (~ 0.5 M).
6. Evaluar las propiedades redox y coeficientes de difusión del sistema por voltamperometría cíclica.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1. Validación del método de cálculo teórico de E° .

En general, la precisión en el cálculo de las propiedades fisicoquímicas de los materiales orgánicos electroactivos depende de la elección del nivel de teoría. Por lo tanto, se desarrolló un método de validación para el cálculo de los potenciales redox estándar (E°) y las energías de solvatación (ΔG°_{solv}) de moléculas orgánicas derivadas de quinonas utilizando el funcional híbrido B3LYP, acompañado de seis conjuntos de funciones base diferentes, los cuales representan distintos niveles de teoría:

- 6-311++G (2df, 2pd)
- 6-311++G (d, p)
- 6-311+G (d, p)
- 6-311G (d, p)
- 6-31+G (d, p)
- 6-31G (d, p)

Los conjuntos de bases evaluados incluyen o no, funciones de polarización solamente en átomos pesados (+), o en todos los átomos incluyendo al H_2 (++) , y funciones difusas (*d*, *p* y *f*) en átomos de C, O e H para el cálculo de las geometrías moleculares y las energías de reacción.⁷²

Para la validación del método se emplearon en 10 moléculas derivadas de los isómeros *ortos* y *para* de la benzoquinona, naftoquinona y antraquinona (Figura 24). Estas moléculas fueron elegidas debido a que sus valores de potencial redox experimental (E_{Exp}) se encuentran ampliamente reportados en la literatura.^{54,75-79} Los valores de potencial redox calculados mediante HF/DFT ($E^\circ_{Teó}$), fueron comparados con los valores experimentales (E°_{Exp}) correspondientes a los 10 pares de quinonas/hidroquinonas obtenidos en medio acuoso.^{54,75-79} A continuación, se realizó un diagrama de correlación para comparar los valores de $E^\circ_{Teó}$ vs E_{Exp} , y mediante el análisis estadístico correspondiente, se determinó el nivel de teoría más preciso para continuar con el cribado molecular. El cálculo de los potenciales redox ($E^\circ_{Teó}$), se realizó como se describe más adelante en la sección de *Cálculos de los potenciales estándar*.

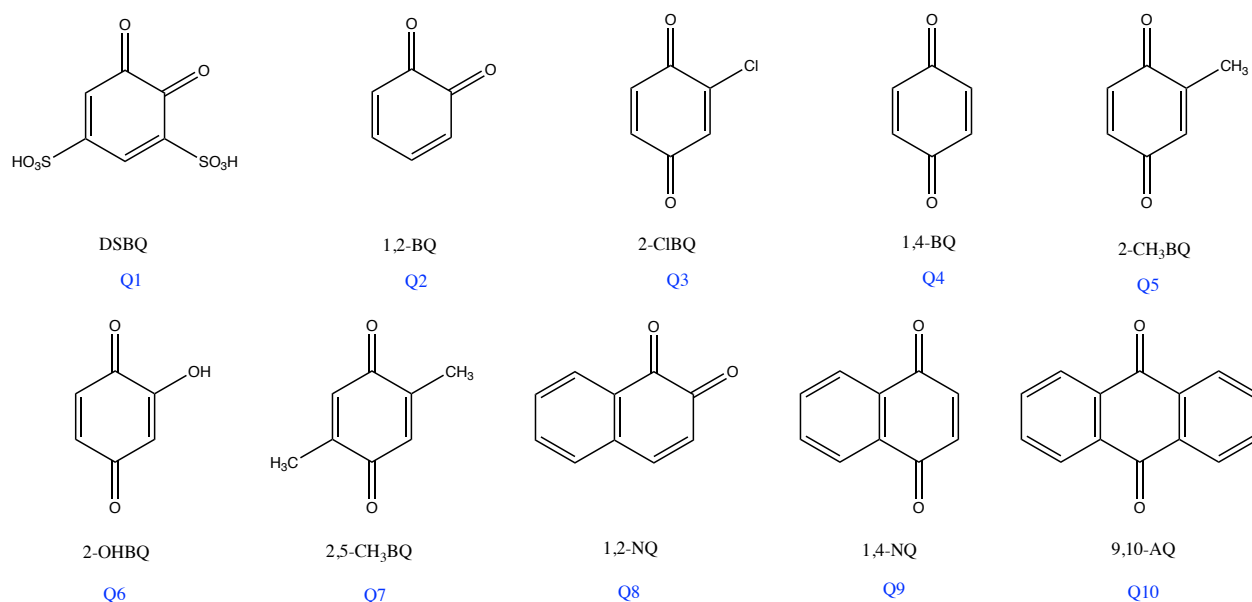


Figura 24. Estructuras químicas de las quinonas empleadas para desarrollar el modelo de calibración.

6.1.1. Construcción de la Matriz Z

Las moléculas investigadas fueron diseñadas mediante la construcción de las matrices Z correspondientes. Las especies se modelaron tanto en su forma oxidada (quinona), como en su forma reducida (hidroquinona), por ejemplo, en la Figura 25 se presenta la forma oxidada y reducida para la 1,4-benzoquinona.

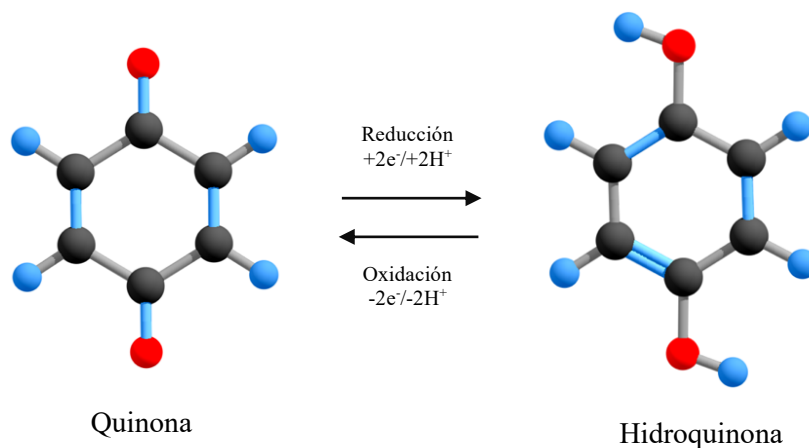


Figura 25. Formas oxidada y reducida de la 1,4-benzoquinona.

La matriz Z de cada una de las especies evaluadas se construyó en base a sus coordenadas internas: distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (ω) y ángulos diedros (ω') mediante Molden 5.7, (Figura 26), un software especializado para el procesamiento de estructuras moleculares y electrónicas.

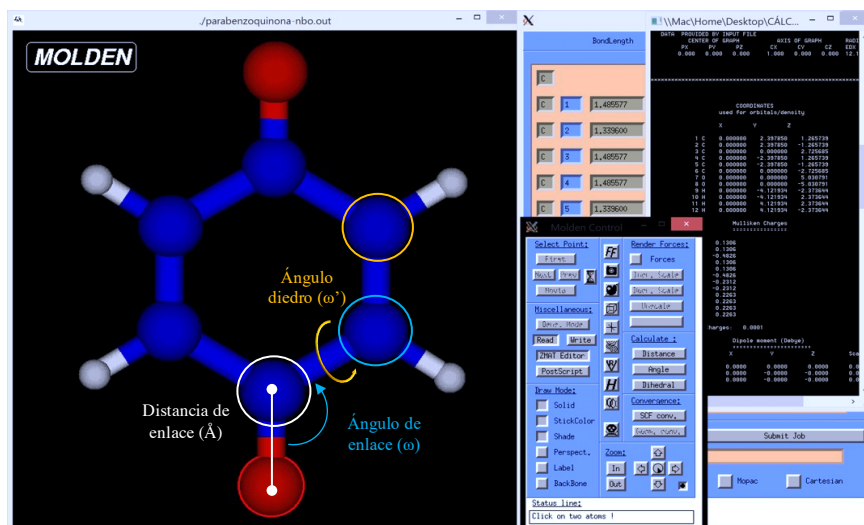


Figura 26. Diseño de la matriz Z en función de las coordenadas internas de las quinonas mediante MOLDEN 5.7.

Posteriormente, la matriz Z de las moléculas recién diseñadas se exportó en coordenadas espaciales (x,y,z) para su simetrización en *Chemcraft*, otra herramienta de diseño y análisis computacional apropiada en la preparación de moléculas que serán sometidas a cálculos teóricos (Figura 27).

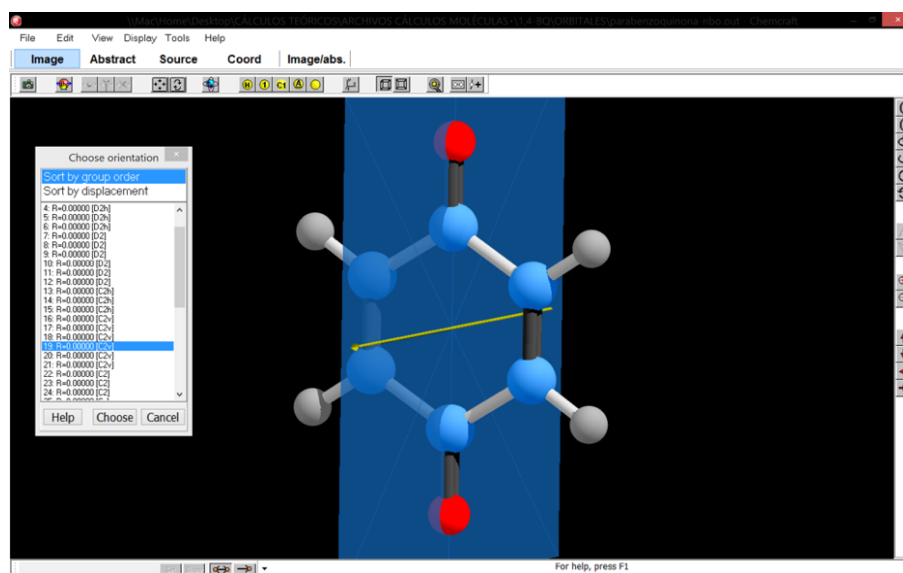


Figura 27. Ajuste simétrico de las coordenadas de la matriz Z en Chemcraft.

6.1.2. Cálculos Teóricos HF/DFT

Para llevar a cabo los cálculos teóricos de las moléculas modeladas previamente, los parámetros estructurales y las geometrías moleculares de las quinonas y sus derivados se optimizaron asumiendo una simetría C_{2v} mediante el uso de la función de correlación de

intercambio de tres parámetros de Becke, Lee, Yang y Parr combinada con la función de correlación híbrida de Hartree-Fock (HF) / Teoría Funcional de Densidad (DFT), B3LYP.^{72,80} Las funciones termodinámicas se calcularon para todas las reacciones de reducción de las quinonas, tanto en fase gaseosa como en fase acuosa. El método del Modelo Continuo Polarizable, SCRF-PCM (del inglés Polarizable Continuum Model), disponible en el paquete GAUSSIAN 09,⁸¹ se empleó para calcular la contribución electrostática correspondiente a las energías de solvatación.⁸¹⁻⁸⁴ Este modelo permite que el cálculo se lleve a cabo en presencia de un disolvente, colocando la especie en estudio en una cavidad dentro del campo de reacción del disolvente con el propósito de observar su efecto sobre la molécula. Posteriormente, se calcularon las energías libres de Gibbs (ΔG°) y los potenciales estándar para las estructuras optimizadas. Las energías de punto cero y las correcciones térmicas junto con las entropías se emplearon para convertir las energías internas a energías libres de Gibbs a 298.15 K y 1 atm.⁸⁵ Las frecuencias vibratorias también se calcularon en los mismos niveles de teoría para identificar todos los puntos estacionarios como mínimos locales y no como estados de transición.

6.1.3. Cálculo de potenciales redox estándar ($E^\circ_{Teó}$)

El cálculo del potencial estándar de una pareja redox ($E^\circ_{Teó}$) requiere la determinación de la energía libre de Gibbs (ΔG°) para todos los reactivos y productos empleando los métodos de química cuántica ya mencionados.^{54,76-78,86-89} Para el cálculo de ΔG° , se establece un ciclo termodinámico que incluye a la forma reducida y oxidada de la especie de interés, tal como se indica en el esquema de la [Figura 28](#).^{76,87,89,90}

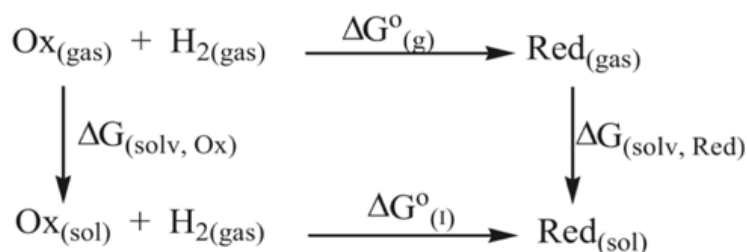
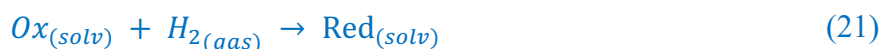


Figura 28. Ciclo termodinámico para calcular la energía libre de Gibbs.⁷⁶

En este caso, el estado de reducción (**Red**) de las hidroquinonas se puede obtener a partir del estado de oxidación (**Ox**) de las quinonas correspondientes, mediante la siguiente reacción:



A partir del ciclo termodinámico, el ΔG° de la reacción global se puede calcular a partir de cada uno de sus componentes a través de la siguiente fórmula (Ecuación 22):

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{(gas)}^\circ + \Delta G_{(solv)}^\circ \quad (22)$$

En la Ecuación 20, $\Delta G_{(gas)}^\circ$ y $\Delta G_{(solv)}^\circ$ representan el cambio de la energía estándar libre de Gibbs en la fase gaseosa y el cambio de la energía de solvatación en solución acuosa, respectivamente. Asimismo, $\Delta G_{(gas)}^\circ$ y $\Delta G_{(solv)}^\circ$ se definen como se indica en las Ecuaciones 23 y 24, respectivamente:

$$\Delta G_{(gas)}^\circ = G_{(gas,Red)}^\circ - G_{(gas,Ox)}^\circ - G_{(gas,H)}^\circ \quad (23)$$

$$\Delta G_{(solv)}^\circ = \Delta G_{(solv,Red)} - \Delta G_{(solv,Ox)} \quad (24)$$

Las $G_{(gas,H)}^\circ$, $G_{(gas,Red)}^\circ$ y $G_{(gas,Ox)}^\circ$, corresponden a la energía libre de Gibbs en fase gaseosa para la molécula de hidrógeno (H_2), la quinona en forma reducida (Red) y oxidada (Ox), respectivamente. $\Delta G_{(solv,Red)}$ y $\Delta G_{(solv,Ox)}$ corresponden a las energías de solvatación de las especies reducidas y oxidadas calculadas en solución acuosa mediante el modelo de solvatación implícito PCM. Estos parámetros termodinámicos se asocian al potencial estándar redox, E° , en referencia al electrodo estándar de hidrógeno (del inglés Saturated Hydrogen Electrode o SHE), por medio de la ecuación de Nernst (Ecuación 25):

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (25)$$

donde n corresponde al número de electrones transferidos en la reacción ($n = 2$ en el caso de las quinonas), y F representa la constante de Faraday (96,485 C/mol o 23.061 kcal/mol V). El valor potencial redox del electrodo de hidrógeno estándar es igual a 0.00 V en unidades del SI. ΔG° corresponde al cambio en la energía libre de Gibbs calculada para la reacción redox global.

6.1.4. Cálculo de energías de solvatación (ΔG_{solv}°)

La solubilidad de los materiales electroactivos es otro factor importante en la determinación de capacidad volumétrica y la densidad de energía (Wh/kg) que se puede almacenar en una BFR.⁹¹

Por lo tanto, y en apoyo de futuros esfuerzos de síntesis, es deseable identificar las quinonas solubles en agua. Sin embargo, la solubilidad es una función compleja de la energía de empaquetamiento de cristales descrita por la entalpía de sublimación, la energía de cavitación y la energía de solvatación para las interacciones entre el solvente y el soluto.⁹² Un desafío importante

es la determinación de la energía de sublimación, que es una tarea ardua debido a la falta de estructuras bien definidas y cálculos periódicos altamente precisos. El trabajo de Palmer et al. ilustra la dificultad para predecir la solubilidad, incluso cuando se utilizan cálculos teóricos de alto nivel.⁹³

Por otro lado, varios estudios afirman que es posible estimar la solubilidad a partir de los valores de energía libre de solvatación ($\Delta G^{\circ}_{(solv)}$) de los materiales activos calculada en los solventes seleccionados, esto debido a que el $\Delta G^{\circ}_{(solv)}$ de un compuesto corresponde a la diferencia entre la energía total de la forma solvatada y la energía total de la forma de fase gaseosa. Por lo tanto, un valor negativo de $\Delta G^{\circ}_{(solv)}$ se relaciona con una quinona con buena solubilidad acuosa.^{51,54,94,95} Esto puede ser explicado en base a que valores de energías de solvatación más negativos indican que existen interacciones favorables entre las quinonas y las moléculas del solvente, por lo cual probablemente exhiban mayor solubilidad.

6.1.5. Cálculo de las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO

Las propiedades electrónicas de los materiales también se evaluaron para racionalizar los potenciales redox pronosticados por HF/DFT. Para ello las energías (E) del HOMO y LUMO para las formas reducidas y oxidadas de las quinonas estudiadas fueron calculadas al mismo nivel teórico, **B3LYP 6-311++G (d,p)**, en presencia de solvente acuoso. Esta relación es descrita por las Ecuaciones 26 y 27.^{76,78}

$$\Delta G^{\circ}_{(solv)} = \Delta G_{(solv,Red)} - \Delta G_{(solv,Ox)} \quad (26)$$

$$\Delta G^{\circ}_{(solv)} = \Delta G_{(solv,Red)} - \Delta G_{(solv,Ox)} \quad (27)$$

donde las constantes **a** y **b** corresponden al valor del intercepto y la pendiente respectivamente, obtenidas a partir de la ecuación de la recta del gráfico de correlación de E°_{Teo} vs. E°_{Exp} .

6.2. Cribado molecular

El cribado molecular se realizó a partir de un estudio sistemático para determinar las propiedades fisicoquímicas de hasta el momento 55 especies derivadas de la 1,4-benzoquinona, 1,4-naftoquinona y 9,10-antraquinona (1,4-BQ, 1,4-NQ y 9,10-AQ) las cuales se muestran en la Figura 29.

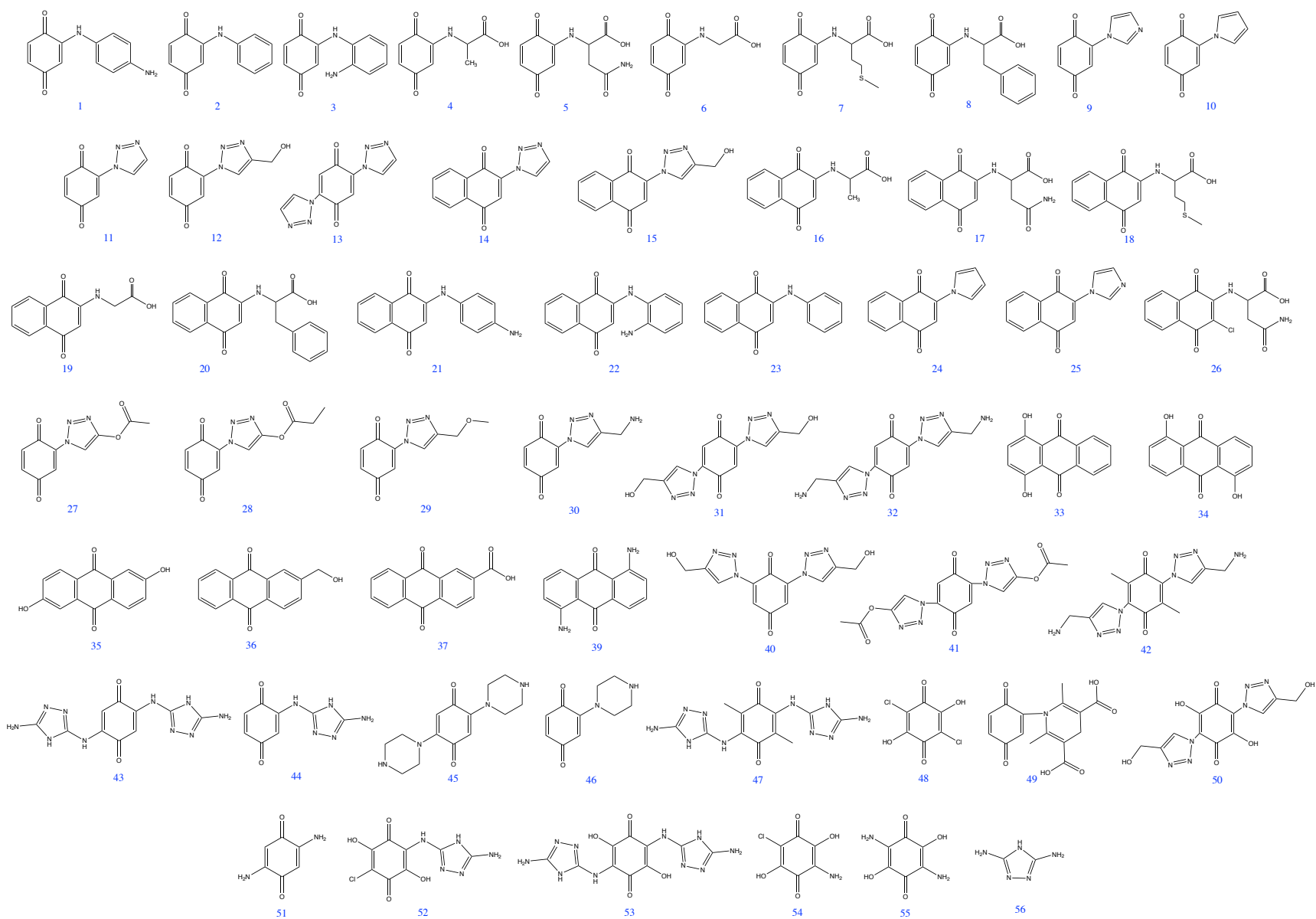


Figura 29. Estructura química de los derivados de quinonas empleados para el cribado molecular.

Específicamente se evaluaron hasta el momento 36 especies derivadas de la 1,4-benzoquinona, 13 especies derivadas de la 1,4-naftoquinona, 6 especies de la 9,10-antraquinona y un triazol. El nivel de teoría empleado para este cribado molecular fue el que presentó mayor nivel de precisión de acuerdo con la metodología descrita en la sección **6.1: Validación del método**.

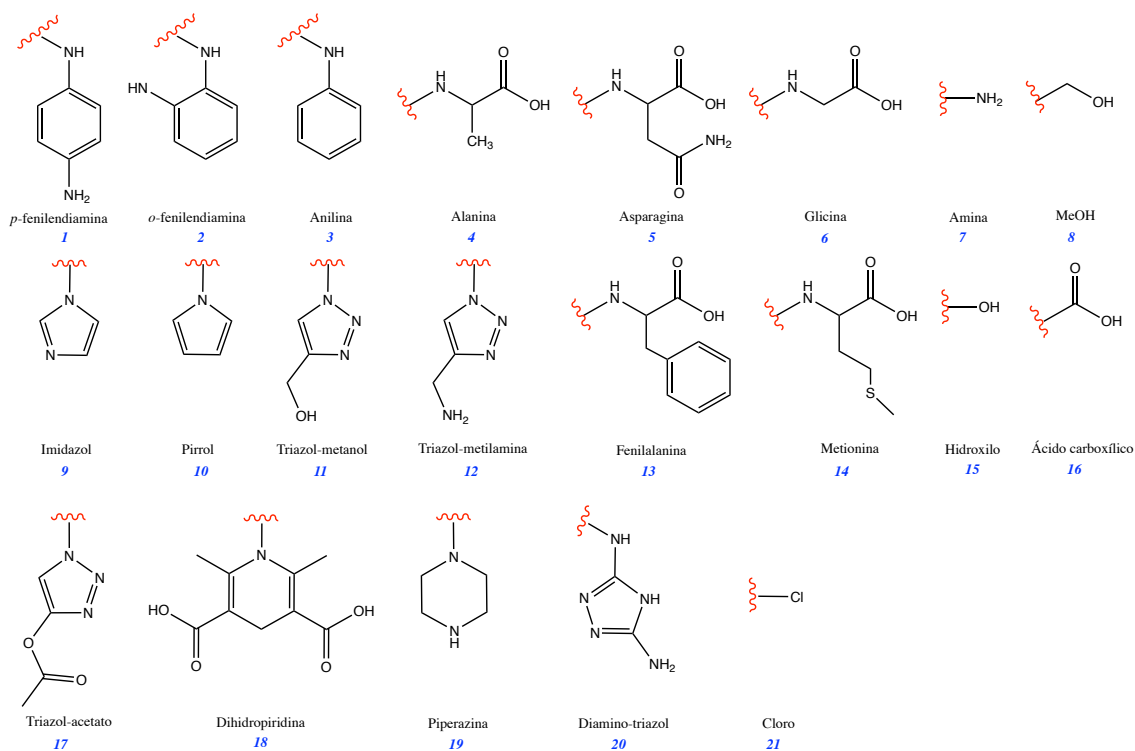


Figura 30. Grupos funcionales sustituyentes empleados en el cribado molecular.

6.3. Síntesis de materiales derivados de quinonas

6.3.1. Reactivos y solventes empleados para la síntesis orgánica.

En las Tablas 5 y 6 se indican los reactivos empleados en la síntesis, purificación y caracterización de los compuestos preparados.

Tabla 5. Reactivos utilizados en la síntesis de los derivados de benzoquinonas.

NO. CAS	NOMBRE	MARCA	GRADO
87-88-7	Ácido cloranílico (2,5-dicloro-3,6-dihidroxi- <i>p</i> -benzoquinona)	Sigma Aldrich	Reactivo, 98%
1455-77-2	3,5-Diamino-1,2,4-triazol	Sigma Aldrich	Reactivo, 98%
06-51-4	1,4-Benzoquinona	Sigma Aldrich	Reactivo, 98%
26628-22-8	Azida de sodio	Karal, S.A. de C.V.	Reactivo, 98%
1861855-8	Cloruro de cerio (III) heptahidratado, CeCl ₃ ·7H ₂ O	Sigma Aldrich	Reactivo, 99.9%
107-19-7	Alcohol propargílico	Sigma Aldrich	Reactivo, 98%

Tabla 6. Solventes empleados en la síntesis, purificación y caracterización.

NO. CAS	NOMBRE	MARCA	GRADO
67-66-3	Cloroformo	EMSURE	Solvente
67-56-1	Metanol	Fermont	Solvente
190-68-90	Acetato de etilo	MAE	Solvente
19-101-281	Acetona	MAE	Solvente
64-17-5	Etanol	Analytyka	Solvente
68-12-2	N,N-Dimetilformamida (DMF)	Sigma Aldrich	Solvente
110-54-3	n-Hexano	Fermont	Solvente
-	Diclorometano	Karal S.A. de C.V.	Solvente
67-68-5	Dimetilsulfóxido (DMSO)	Sigma Aldrich	Solvente

6.3.2. Síntesis de 2,5-dihidroxi-3,6-bis (4- (hidroximetil) -1*H*-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (IV, 50)

6.3.2.1. Etapa 1: Formación de la 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (II)

En un matraz de reacción se colocaron 0.2 g (0.957 mmoles) de ácido cloranílico (I) y 0.035 g (0.0957 mmoles) del catalizador $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, con 10 ml de metanol absoluto y se dejó en agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente, seguido de la adición de una solución de 0.124 g (2 eq, 1.914 mmoles) de azida de sodio en 2 ml de H_2O destilada. La mezcla de reacción se dejó en agitación moderada a temperatura $< 5^\circ \text{C}$ con protección de la luz durante 1 h (Figura 31). El avance de la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina (CCF) con una fase móvil hexano/metanol en proporción (30:70). El sólido formado se recuperó por filtración por gravedad (papel filtro Whatman No. 5), lavado con metanol frío y secado a temperatura ambiente por 24 horas.

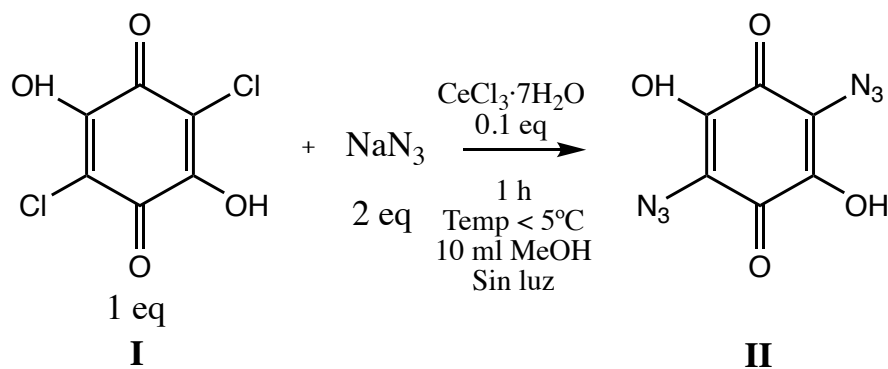


Figura 31. Síntesis de la 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (II) a partir del ácido cloranílico (I) y azida de sodio (NaN_3) en relación estequiométrica 1:2, y en presencia del ácido de Lewis ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

6.3.2.2. Etapa 2: Formación del triazol mediante la cicloadición 1,3-dipolar azida-alquino catalizada por cobre (I).

En un matraz de reacción se colocaron 0.1 g (450.21 μmoles) de **II** con 52.41 μl (900.41 μmoles) de alcohol propargílico (**III**), 90.04 μl (90.04 μmoles) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1M y 59.46 μl (22.51 μmoles) de ascorbato de sodio (NaAsc) al 7.5% (m/v) en 10 ml de metanol a 50°C durante 36 horas (Figura 32). Posteriormente el sólido formado fue separado por filtración al vacío y lavado con metanol frío para dejarlo secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

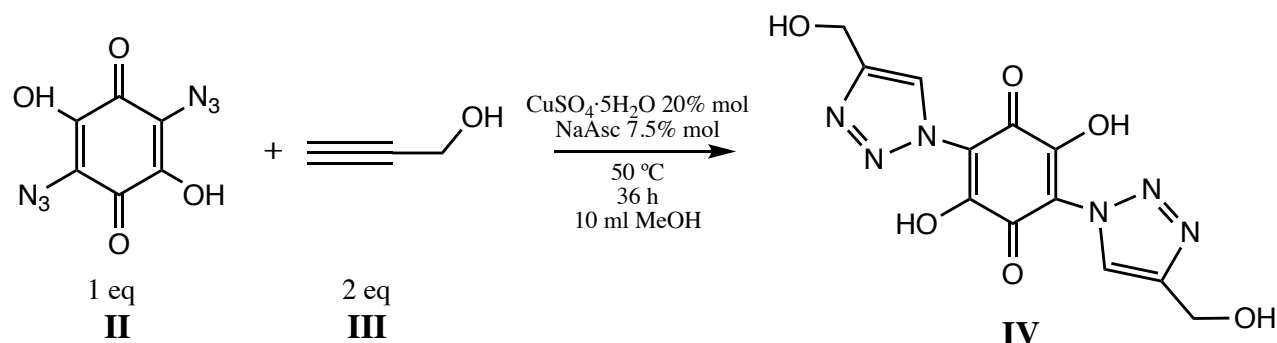


Figura 32. Diagrama de síntesis de la 2,5-dihidroxi-3,6-bis(4-(hidroximetil)-1H-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (IV) a partir de la 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (II) y alcohol propargílico (III).

6.3.3. Síntesis de 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (VI,52)

En un matraz bola se mezclaron 0.2 g (0.957 mmoles) de la 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-1,4-benzoquinona (ácido cloranílico, I) y 0.035g del $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.0957 mmoles) como catalizador con 10 ml de metanol (MeOH) y se dejó en agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente (T.A.). Después se añadieron 0.142 g (0.957 mmoles) del 3,5-diamino-1,2,4-triazol (V), manteniendo la temperatura ambiente, pero con agitación moderada durante 30 minutos más (Figura 33). El avance de la reacción fue monitoreado por cromatografía en capa fina (CCF) utilizando como fase móvil $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_3\text{OH}$ (8:2). El sólido formado, fue recuperado por filtración por gravedad (papel filtro Whatman No. 5), lavado con metanol frío secado a temperatura ambiente durante 24 horas.

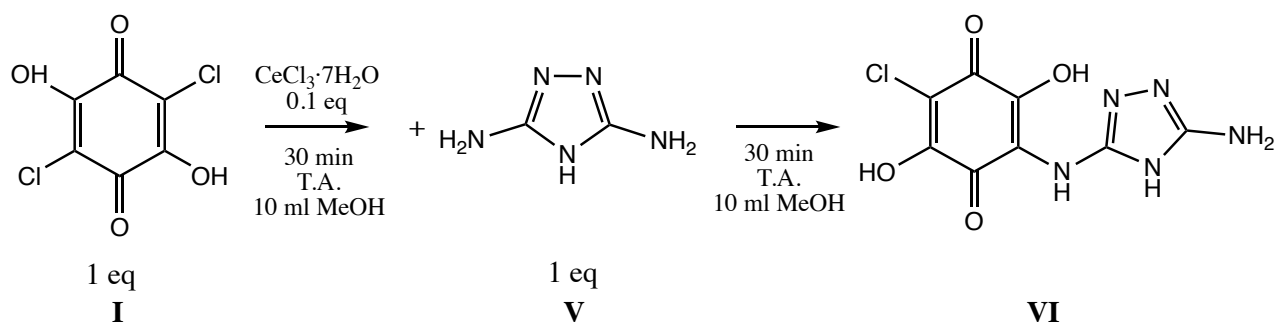


Figura 33. Síntesis de 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (VI) a partir del ácido cloranílico (I) y el 2,5-diamino-1,2,4-triazol (V) en relación estequiométrica 1:1, y en presencia del ácido de Lewis ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

6.3.4. Síntesis de 2,5-bis((5-amino-4*H*-1,2,4-triazol-3-il) amino)-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53)

Se disolvieron 0.1g (0.478 mmol) del ácido cloranílico (**I**), en 10 ml de metanol y 0.018 g (0.0478 mmol, 0.1 eq) de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, reaccionando con agitación constante por 30 minutos a 50 °C. Posteriormente se añadieron poco a poco 0.094g (0.957 mmol, 2 eq) del 3,5-diamino-1,2,4-triazol (**V**) manteniéndose a 50 °C y dejando reaccionar por 6 horas (Figura 34). Es importante mencionar que la cantidad de 2,5-diamino-1,2,4-triazol (**V**) se duplicó para favorecer la doble sustitución en la quinona en las posiciones 2 y 5. El sólido formado fue filtrado por gravedad (Whatman No. 5), lavado con metanol frío y secado a temperatura ambiente por 24 horas.

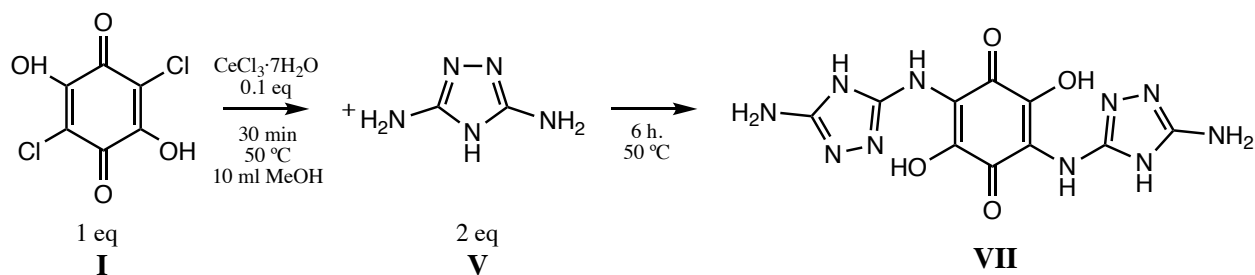


Figura 34. Síntesis 2,5-bis((5-amino-4*H*-1,2,4-triazol-3-il) amino)-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (VII) a partir del ácido cloranílico (I) y el 2,5-diamino-1,2,4-triazol (V) en relación estequiometrica 1:2, en presencia del ácido de Lewis ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con aumento de temperatura.

6.4. Caracterización de los compuestos sintetizados

6.4.1. Análisis por espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Los compuestos sintetizados se estudiaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de FTIR se encuentran reportados en número de onda (cm^{-1}) vs % Transmitancia y fueron analizados con el accesorio iSmart ATR de diamante. Las frecuencias de los espectros experimentales fueron comparadas con las frecuencias obtenidas mediante cálculos teóricos HF/DFT para asignar cada una de las bandas con mayor precisión.

FTIR permite conocer los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula debido a que la longitud de onda utilizada (400 a 4000 cm^{-1}) causa diferentes vibraciones en toda la estructura proporcionando la naturaleza de los enlaces. Estas vibraciones son: alargamiento, tensión asimétrica y simétrica, flexión en forma de tijera y fuera del plano. Las cuales se presentan en una región determinada para ciertos grupos funcionales generando una huella dactilar.⁹⁶

6.4.2. Análisis por espectroscopia de por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de protón (^1H) y carbono (^{13}C) se obtuvieron en el espectrofotómetro Varian Mercurio Plus de 400 MHz , donde se utilizó como disolvente dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO-}d_6$) y TMS (Tetrametilsilano) como estándar interno.

La RMN es un método de análisis no destructivo que se utiliza para estudiar núcleos como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P , los cuales son sometidos a un campo magnético homogéneo en el cual absorben energía dentro del rango de la radiofrecuencia (1×10^{-1} a $1 \times 10^1 \text{ m}$ de longitud de onda). La energía absorbida permite identificar los elementos que lo rodean, así como las propiedades que éstos le brindan, tales como protección, desprotección o bien efecto inductivo, esto efectos ocasionan señales con diferentes desplazamientos químicos para cada tipo de núcleo.⁹⁶

6.4.3. Análisis por espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Los espectros de ultravioleta visible se realizaron en un espectrofotómetro 6715 UV/Vis marca Jenway. Se utilizaron celdas de cuarzo de paso óptico de 10 mm . Las muestras se prepararon en solución de dimetilsulfóxido (DMSO) a concentraciones de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Para la obtención de los espectros, las muestras se solubilizaron cuidando que el disolvente o mezcla de disolventes

seleccionados no presentaran absorción en la región UV-Vis y ajustando a cero de absorción antes de iniciar con el corrimiento de la muestra. La determinación se realizó a temperatura ambiente.

En general, en la región Ultravioleta-Visible se detectan las transiciones electrónicas de sistemas insaturados y proporcionan información acerca de la longitud y la estructura de la parte conjugada de la molécula. La longitud de onda de luz ultravioleta proporciona la energía necesaria para excitar un electrón de un orbital molecular a otro. Observándose principalmente, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.⁹⁶

6.4.4. Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica

Los compuestos sintetizados se estudiaron electroquímicamente por voltamperometría cíclica con la finalidad de identificar y determinar experimentalmente el potencial de media onda o estándar de reacción, sus propiedades redox y coeficientes de difusión. Los estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica (VC) se realizaron por triplicado en una celda electroquímica convencional de tres electrodos utilizando un potenciostato / galvanostato (EG&G, PAR VersaStat 3). Se empleó un electrodo de disco de carbono vítreo pulido (GC) (0,07 cm², BASi USA) como electrodo de trabajo. Antes de cada experimento, el electrodo GC se pulió con alúmina de 0,3 mm y 0,05 mm, se lavó con agua desionizada y se sonicó en etanol durante 5 minutos. Como contraelectrodo se empleó un alambre de Pt (Alfa-Aesar, EE. UU.) y se usaron como referencia un electrodo saturado de calomel (SCE; Hg/Hg₂Cl₂, KCl (sat.)) para las mediciones en KOH 1M y un electrodo de sulfatos (Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄(sat.)) para las mediciones en H₂SO₄ 0.5 M. Para las evaluaciones en solvente orgánico, se empleó como pseudo-referencia un electrodo de Ag / Ag⁺ elaborado manualmente. El electrodo de pseudo-referencia consistió en un alambre de plata en un cuerpo de vidrio (PINE research, EE. UU.). Este se rellenó de una solución de nitrato de plata 0.01 M (AgNO₃, BASi, EE. UU.) en terafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄, Sigma Aldrich, EE. UU.) 0.1 M, disuelto en una solución de dimetilsulfóxido (DMSO, Sigma Aldrich, EE. UU.). El electrolito soporte consistió en TBABF₄ 0.1 M disuelto en DMSO. TBABF₄ y DMSO se usaron sin procesos de purificación o secado. Además, las soluciones de prueba se prepararon agregando los compuestos a evaluar al electrolito soporte para obtener una concentración final de 5 x 10⁻³ M. La voltamperometría cíclica (CV) se llevó a cabo primero en una ventana de potencial que permitiera identificar los procesos redox o las reacciones electroquímicas asociadas con la especie sintetizada en función del electrolito soporte empleado en cada caso, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en una dirección catódica. Posteriormente, los procesos redox identificados se estudiaron

en una ventana de potencial reducida según la especie en cuestión en un intervalo de velocidad de barrido de 10 a 300 mV/s. Posteriormente, los parámetros electroquímicos como $E^{1/2}$, ΔE , I_{pa}/I_{pc} , y el coeficiente de difusión se determinaron como se describe en la sección [11](#) del apartado de anexos.

6.4.5. Prueba de solubilidad

La solubilidad acuosa de los compuestos sintetizado se estimó en agua desionizada y en soluciones electrolíticas de H_2SO_4 0.5 M y KOH 1M de acuerdo a la prueba OECD # 105.⁹⁷ En general, se pesaron 0.010 g del compuesto previamente pulverizado, posteriormente, se transfirió a un tubo de vidrio y se añadió un volumen de la solución electrolítica en intervalos de 10 a 100 μ L dependiendo de la solubilidad esperada. Después de cada adición, el tubo de ensayo agitó vigorosamente usando un generador de vórtice durante al menos 5 minutos y con la aplicación de temperatura a través de un baño maría (40°C) para acelerar el proceso de disolución. Luego, el tubo se inspeccionó visualmente en busca de muestra no disuelta y la adición de solución de electrolito de soporte continuó hasta que la muestra parecía simplemente disuelta. Los volúmenes justo antes y después de la disolución completa se usaron para calcular el intervalo de solubilidad y la solubilidad se estimó como el promedio entre los dos.⁵⁷ Todas las pruebas se realizaron por triplicado con la finalidad de reportar la desviación estándar de la medición.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Validación del método de cálculo teórico de E° .

En este trabajo de investigación, el funcional de intercambio y correlación B3LYP se seleccionó para realizar la validación del método por cálculos teóricos debido a que extensas investigaciones han demostrado que este nivel de teoría se puede aplicar con éxito para el cálculo de las energías y propiedades fisicoquímicas de diferentes tipos de sistemas orgánicos con gran nivel de precisión.^{50,54,89,94,98–103,55,75–78,86–88} Además, literatura reciente sobre el estudio del comportamiento electroquímico de las quinonas, reportaron que incluso métodos computacionalmente más costosos como MP2, MP4, G4MP2, MP2, CCSD, CCSD (T), arrojaron resultados menos confiables que B3LYP.^{75,94,102}

De esta forma, la [Figura 35](#) muestra el gráfico de correlación de $E^\circ_{Teó}$ vs. E°_{Exp} donde se predice el potencial redox correspondiente a 10 parejas de quinonas/hidroquinonas, mostradas en la [Figura 24](#), las cuales se encuentran reportadas en la literatura con una variedad de pesos moleculares, formas, número de anillos y potenciales redox con cada nivel de teoría, según se describió en la

sección [6.1](#). Los resultados de los potenciales redox calculados ($E^{\circ}_{Teó}$) para las reacciones de reducción de las quinonas con todos los funcionales híbridos evaluados, proporcionaron una excelente correlación con los valores experimentales de potencial (E°_{Exp}) en medio acuoso, es decir, el análisis de comparación de los datos obtenidos, muestra que en todos los casos el ajuste lineal fue superior a $R^2 = 0.992$, lo que manifiesta la robustez del modelo de calibración empleado en el presente trabajo.

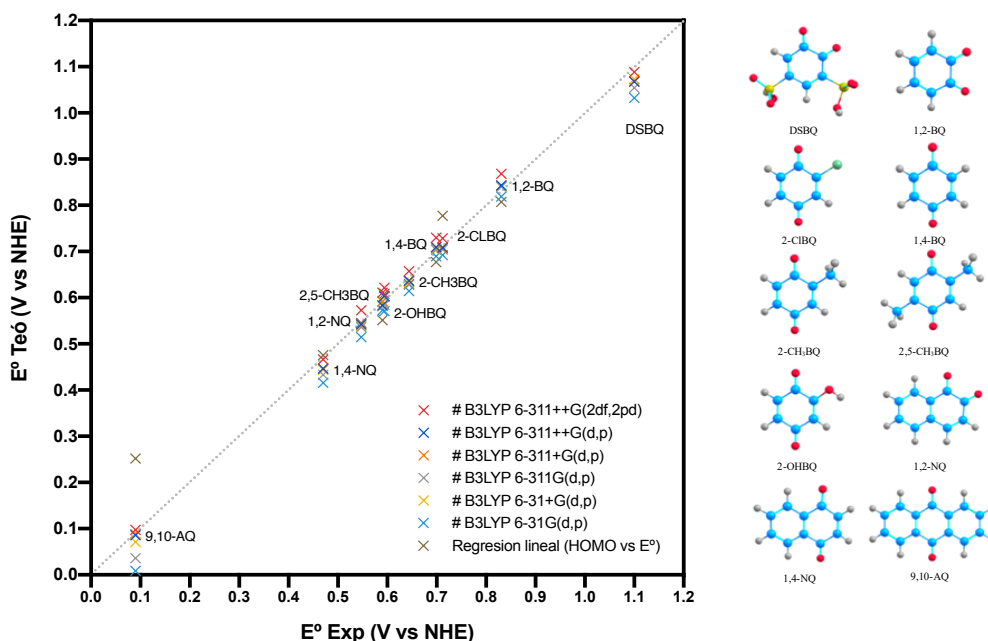


Figura 35. Comparación entre los potenciales redox calculados ($E^{\circ}_{Teó}$) con los seis diferentes niveles de teoría vs las mediciones experimentales de potencial (E°_{Exp}) de cada uno de los derivados de benzoquinona (BQ), naftoquinona (NQ) y antraquinona (AQ) empleados en el modelo de calibración. La línea gris trazada corresponde a la bisectriz que indica una correlación hipotética perfecta entre los resultados calculados y los valores experimentales.

El análisis estadístico correspondiente a los resultados obtenidos arrojó que los valores de potencial calculados con todos los niveles de teoría pasaron la prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov, por lo tanto, presentaron una distribución paramétrica. A partir de ello, se llevó a cabo una prueba ANOVA ordinaria de 1 vía seguida del test de comparaciones múltiples de Sidak para comparar los resultados obtenidos con cada uno de los funcionales híbridos empleados contra los valores experimentales de referencia; demostrando que los resultados del análisis estadístico mostraron que no existen diferencias significativas para el cálculo del potencial redox entre los funcionales híbridos utilizados (valores significativos, $*p < 0.05$). Sin embargo, como se muestra en los resultados de la [Tabla 7](#), los conjuntos de bases con mejor desempeño fueron **B3LYP 6-311+G (d,p)** y **B3LYP 6-311++G (d, p)**, ya que presentaron el mejor ajuste

lineal de $R^2 = 0.997$ y el menor error cuadrático medio (ECM) de 0.0142 V y 0.0144 V, respectivamente. El error promedio de cálculo en los potenciales de electrodo con ambos niveles de teoría es menor a 0.0142 V y se redujo en comparación con los valores de error promedio reportados en la literatura: 0.019 V,⁷⁶ 0.028 V,⁷⁷ 0.043 V,⁷⁸ 0.018 V,⁸⁹ y 0.0397 V.¹⁰² Por lo que, el funcional **B3LYP 6-311++G (d, p)**, fue seleccionado como la herramienta necesaria para proseguir con el cribado molecular debido a que representa un mayor nivel de teoría que **B3LYP 6-311+G (d, p)**, con lo cual se espera obtener valores de E^o de mayor precisión y cercanos a los observados experimentalmente.

Tabla 7. Potenciales de electrodo estándar calculados teóricamente ($E^o_{Teó}$) vs los valores de potencial redox experimental (E^o_{Exp}) de las 10 especies derivadas de quinonas estudiadas en la sección de *Validación del método*.

Quinona	E_{Exp}	6-311++G(2df,2pd)		6-311++G(d,p)		6-311+G(d,p)		6-311G(d,p)		6-31+G(d,p)		6-31G(d,p)		RL LUMO-Ox		RL HOMO-Red	
		$E^o_{Teó}$	Error	$E^o_{Teó}$	Error	$E^o_{Teó}$	Error	$E^o_{Teó}$	Error	$E^o_{Teó}$	Error	$E^o_{Teó}$	Error	$E^o_{Teó}$	Error	$E^o_{Teó}$	Error
Q1	1.100 ⁵¹	1.088	-0.012	1.068	-0.032	1.068	-0.032	1.054	-0.046	1.073	-0.027	1.032	-0.068	1.110	-0.010	1.109	-0.009
Q2	0.831 ⁷⁵	0.868	0.037	0.843	0.012	0.842	0.011	0.840	0.009	0.841	0.010	0.819	-0.012	0.712	0.119	0.749	0.082
Q3	0.712 ⁷⁸	0.729	0.017	0.708	-0.004	0.708	-0.004	0.704	-0.008	0.710	-0.002	0.692	-0.020	0.717	-0.005	0.728	-0.016
Q4	0.699 ⁷⁵	0.730	0.031	0.709	0.010	0.709	0.010	0.704	0.005	0.705	0.006	0.689	-0.010	0.680	0.019	0.659	0.040
Q5	0.644 ⁷⁸	0.657	0.013	0.637	-0.007	0.636	-0.008	0.628	-0.016	0.634	-0.010	0.614	-0.030	0.610	0.034	0.626	0.018
Q6	0.594 ⁷⁸	0.622	0.028	0.603	0.009	0.603	0.009	0.584	-0.010	0.602	0.008	0.571	-0.023	0.611	-0.017	0.611	-0.017
Q7	0.590 ⁷⁸	0.611	0.021	0.583	-0.007	0.591	0.001	0.582	-0.008	0.593	0.003	0.573	-0.017	0.565	0.025	0.572	0.018
Q8	0.547 ⁷⁵	0.573	0.026	0.542	-0.005	0.542	-0.005	0.536	-0.011	0.538	-0.009	0.515	-0.032	0.590	-0.043	0.567	-0.020
Q9	0.470 ⁷⁵	0.466	-0.004	0.446	-0.024	0.446	-0.024	0.433	-0.037	0.444	-0.026	0.415	-0.055	0.546	-0.076	0.519	-0.049
Q10	0.090 ⁷⁵	0.097	0.007	0.086	-0.004	0.088	-0.002	0.036	-0.054	0.071	-0.019	0.009	-0.081	0.428	-0.338	0.364	-0.274
ECM (V)			0.022		0.014		0.014		0.027		0.015		0.042		0.118		0.094
R ²		0.996		0.997		0.997		0.994		0.997		0.992		0.826		0.901	

*Los valores de potencial redox se representan en volts con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (V vs. SHE)

*RL: Relación lineal

*Error (V) = $E^o_{Teó} - E_{Exp}$

*ECM (V): Error cuadrático medio calculado en volts (V)

Así mismo los valores mostrados en la **Tabla 7** permiten asegurar la generación de un método preciso enfocado a la predicción del potencial redox, no solo de las especies químicas aquí mostradas, sino que, de gran utilidad para otras parejas derivadas de quinonas, de manera que se pueda evaluar un gran número de especies orgánicas de forma rápida y confiable para su posible

aplicación en BFR con la evidente mejora en cuanto al nivel de precisión en comparación a las ya reportadas en la literatura. Sin embargo, la convergencia del cálculo de optimización de la geometría para algunas especies de naftoquinonas y antraquinonas, al incrementar el nivel de teoría empleado, es decir, funciones difusas (+ o ++) a la base empleada. No obstante, al variar las conformaciones geométricas iniciales correspondientes a los ángulos de enlace de los hidrógenos unidos al anillo de la quinona o a los oxígenos para el caso de las hidroquinonas.

En la [Tabla 8](#) se presentan los parámetros teóricos calculados con el funcional híbrido que resultó más preciso, **B3LYP 3-11++G (d, p)**, durante la validación del método para las 10 moléculas orgánicas consideradas en esta etapa. Es evidente que los valores de $E^{\circ}_{Teó}$ calculados presentan poca variación con respecto a los E°_{Exp} vs SHE reportados en la literatura. También se puede deducir que en función de los valores de $E^{\circ}_{Teó}$ y ΔG°_{Solv} obtenidos por estas especies, ninguna de ellas parece candidata ideal como electrolito redox para BFR salvo la DSBQ que concuerda con lo ya reportado.⁵¹ Igualmente, los valores reportados en la [Tabla 8](#) se emplearon para realizar un análisis adicional sobre el comportamiento redox de las moléculas y, proponer un método alternativo para determinar el potencial estándar redox, el cual se discutirá más adelante.

Tabla 8. Energías de HOMO y LUMO, energía de gap (E_{GAP}), potenciales redox estándar ($E^{\circ}_{Teó}$) y energías de solvatación (ΔG°_{Solv}) calculadas mediante el funcional híbrido B3LYP / 6-311++G (d, p) correspondientes a las especies empleadas para la validación del método del cálculo teórico.

Especie	HOMO	LUMO	E_{GAP}	$E^{\circ}_{Teó}$	E_{Exp}	ΔG°_{Solv}
	(eV)	(eV)	(eV)	(V vs SHE)	(V vs SHE)	kJ/mol·K
1,4-BQ	-7.794	-3.948	3.845	0.709	0.699	-25.522
1,2-BQ	-7.407	-4.030	3.376	0.843	0.831	-34.273
2-CIBQ	-8.039	-4.045	3.994	0.708	0.712	-25.433
2-OHBQ	-7.570	-3.773	3.797	0.603	0.594	-40.199
2-CH ₃ BQ	-7.712	-3.769	3.943	0.637	0.644	-24.664
2,5-CH ₃ BQ	-7.615	-3.652	3.963	0.583	0.590	-23.811
1,4-NQ	-7.687	-3.603	4.084	0.446	0.470	-25.247
1,2-NQ	-7.139	-3.718	3.422	0.542	0.547	-36.066
DSBQ	-8.195	-5.054	3.141	1.068	1.100	-79.028
AQ	-7.568	-3.301	4.267	0.086	0.090	-23.811

7.2. Correlación entre HOMO/LUMO y $E^{\circ}_{Teó}$.

En la literatura, se ha reportado que existe una relación lineal entre los potenciales de electrodo calculados ($E^{\circ}_{Teó}$) y las energías de los niveles de HOMO ($E_{HOMO,Red}$) de la forma reducida y LUMO de la forma oxidada ($E_{LUMO,Ox}$).^{76,88,103} Por lo tanto, la correlación entre los potenciales de

electrodo (E°) y las energías calculadas de los orbitales moleculares fue evaluada empleando el funcional híbrido **B3LYP 6-311++G (d, p)**. La correlación encontrada se muestra en la [Figura 36](#) y es descrita por las ecuaciones de la recta obtenidas.

Por lo tanto, a partir de los datos generados con el funcional híbrido **B3LYP 6-311++G (d, p)** y mostrados en la [Tabla 9](#), se obtuvo la correlación entre el potencial de electrodo teórico (E°_{Teo}) y la energía calculada de los orbitales moleculares para las 10 moléculas orgánicas empleadas en el método de validación. La correlación obtenida para E°_{Teo} vs. E_{HOMO} y E°_{Teo} vs. E_{LUMO} se muestra en la [Figura 36 a y b](#), asimismo, se reporta el ajuste lineal y la ecuación de la recta para cada caso.

La relación obtenida en la [Figura 36 a y b](#), puede ser explicada en función de la teoría de orbitales moleculares de frontera,^{56,104} en donde la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) dicta la tendencia de una molécula a aceptar electrones, por lo tanto, el potencial de reducción (E°) y la capacidad para aceptar electrones aumentan a medida que disminuye la energía de LUMO. Por otra parte, la relación que existe entre la energía del nivel molecular más alto ocupado (HOMO) de una molécula en su forma reducida (hidroquinona) y el potencial redox se justifica en base a que la molécula en su forma reducida ha ganado electrones.^{56,104,105} Los orbitales moleculares HOMO de la especie reducida (H_2Q) y LUMO de la especie oxidada (Q) de la 1,4-BQ se muestran como inserto en la [Figura 36 a y b](#), respectivamente.

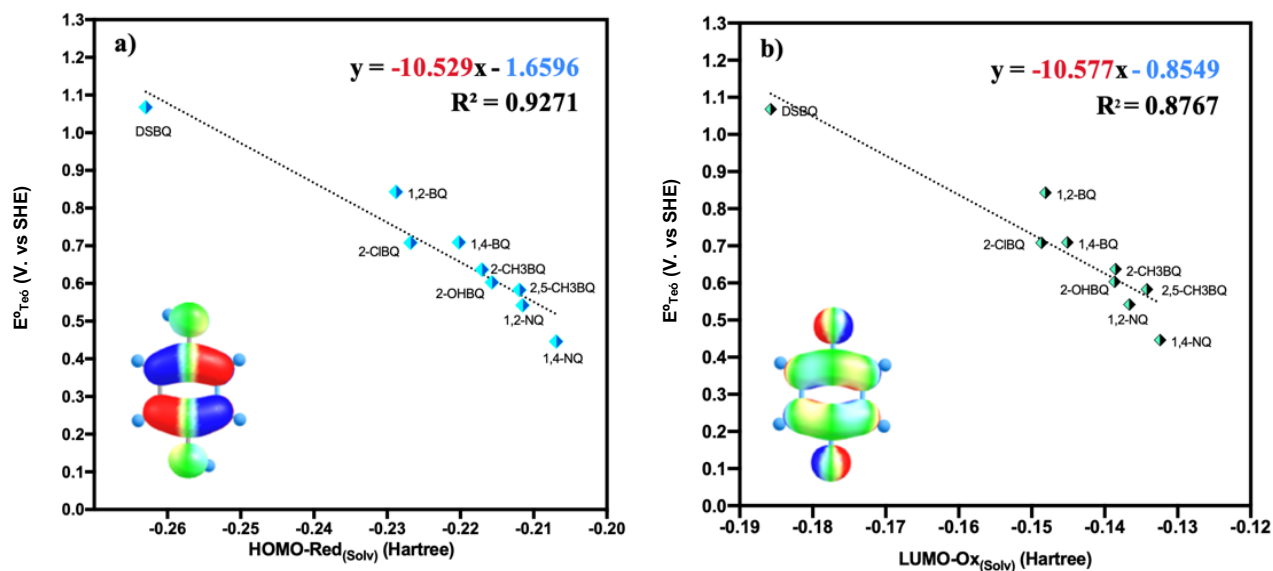


Figura 36. Correlación lineal encontrada entre los niveles de energía de a) HOMO de la especie reducida (H_2Q) y b) LUMO de la especie oxidada (Q) en unidades atómicas vs el potencial redox calculado teóricamente (E°_{Teo} en V) empleando el funcional híbrido B3LYP 6-311++G(d,p) y el modelo de solvatación PCM. Inserto: Orbitales moleculares a) HOMO y b) LUMO de 1,4-BQ

Sin embargo, aunque se observó una correlación entre los niveles de energía de los orbitales moleculares y el potencial redox, el ajuste lineal presenta una desviación considerable para ambos casos. Por ejemplo, se obtuvieron valores de $R^2 = 0.927$ y $R^2 = 0.877$ para la correlación HOMO y LUMO, respectivamente. No obstante, se decidió determinar el potencial redox (E°_{Teo}) de algunos derivados de quinonas (Q₁, Q₃, Q₄, Q₅, Q₆, Q₇ y Q₈; [Figura 24](#)) a partir de esta correlación con la finalidad de compararlos con los resultados obtenidos por el funcional híbrido **B3LYP 6-311++G (d, p)** ([Tabla 8](#)).^{76,78} El cálculo del potencial redox mediante este método se realizó empleando la ecuación de la recta correspondientes a la relaciones entre la energía de los orbitales HOMO/LUMO y E°_{Teo} ([Figura 36 a y b](#)), como se reporta en la literatura^{76,78} y, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$E^{\circ} (V) = -10.529 * E_{HOMO-Red-Solv} (\text{Hartrees}) - 1.6596 \quad (28)$$

$$E^{\circ} (V) = -10.577 * E_{LUMO-Ox-Solv} (\text{Hartrees}) - 0.8549 \quad (29)$$

El cálculo del potencial redox (E°_{Teo}) a partir de esta correlación, es comparable con los valores obtenidos para los diferentes niveles de teoría considerados en el método de validación ([Tabla 8](#)). Si bien es cierto que, aunque este método de cálculo del potencial redox no alcanzó el nivel de precisión de los funcionales híbridos B3LYP, al comparar los valores de potencial calculados mediante el análisis estadístico (ANOVA ordinaria de 1 vía seguida de un test de comparaciones múltiples de Sidak) se dejó en evidencia que no existen diferencias significativas ($*p < 0.05$) entre los valores de potencial calculados mediante los funcionales híbridos y el método de regresión lineal, por lo que representa un enfoque alternativo para el cálculo de E°_{Teo} , especialmente para especies derivadas de benzoquinonas y naftoquinonas. Adicionalmente, la ventaja del método de regresión lineal es que reduce el tiempo y el número de cálculos *ab initio*/DFT, ya que solo es necesario calcular las energías de los orbitales moleculares HOMO de la forma reducida y LUMO de la forma oxidada en fase solvatada. Es importante recordar que en para determinar el potencial redox (E°_{Teo}) a partir del ciclo termodinámico ([Figura 28](#)), *ab initio*/DFT, se requiere optimizar y el calcular de las energías libres de Gibbs para cada quinona en forma reducida y oxidada, tanto en fase gaseosa como en fase solvatada.

7.3. Cribado molecular

El cribado molecular se realizó con el nivel de teoría **B3LYP 6-311++G(d,p)** a partir de los compuestos 1,4-BQ, 1,4-NQ y 9,10-AQ como estructuras base, debido a que se ha reportado en la

literatura que estos materiales y sus derivados presentan un excelente comportamiento redox para su uso como electrolito positivo o negativo dentro de las BFR.^{51,54,106} Para la construcción de las moléculas evaluadas en el cribado se seleccionaron 21 grupos funcionales como sustituyentes de interés (Figura 30), los cuales permiten investigar sistemáticamente su potencial redox y energía de solvatación y, así determinar su posible aplicación como materiales electroactivos en BFR. Los compuestos evaluados por cálculos teóricos fueron 55 especies diferentes, mostrados en la Figura 29 de la sección de metodología experimental.

La distribución de las energías de solvatación (ΔG°_{solv}) y los valores de potencial redox ($E^{\circ}_{Teó}$) calculados mediante **B3LYP 6-311++G(d,p)** de las parejas redox de quinona/hidroquinona propuestas en este estudio se muestra en la Figura 38. En la Tabla 9, se reportan los parámetros teóricos obtenidos a partir de estos cálculos.

Tabla 9. Energías de HOMO y LUMO, energía de gap (E_{Gap}), potenciales redox estándar ($E^{\circ}_{Teó}$) y energías de solvatación (ΔG°_{Solv}) calculadas mediante el funcional híbrido B3LYP / 6-311++G (d, p) correspondientes a las especies empleadas en el cribado molecular.

ESPECIE	HOMO	LUMO	E_{GAP}	$E^{\circ}_{TEÓ}$	ΔG°_{SOLV}
	(eV)	(eV)	(eV)	(V vs SHE)	kJ/mol·K
1	-5.969	-3.502	2.467	0.604	-50.252
2	-6.265	-3.631	2.634	0.641	-39.275
3	-5.992	-3.549	2.443	0.547	-49.063
4	-6.591	-3.560	3.032	0.434	-44.437
5	-6.689	-3.605	3.085	0.482	-70.684
6	-6.627	-3.570	3.057	0.442	-44.996
7	-6.353	-3.577	2.776	0.472	-51.381
8	-6.538	-3.562	2.976	0.504	-49.690
9	-6.939	-4.058	2.881	0.715	-39.406
10	-6.494	-3.917	2.577	0.671	-28.576
11	-7.599	-4.116	3.483	0.824	-49.871
12	-7.400	-4.092	3.308	0.792	-56.435
13	-7.758	-4.319	3.438	0.949	-73.020
14	-5.668	-3.292	2.376	0.536	-36.865
15	-6.262	-3.361	2.901	0.568	-56.958
16	-5.949	-3.329	2.619	0.191	-44.542
17	-6.540	-3.303	3.237	0.163	-68.163
18	-6.618	-3.342	3.275	0.178	-55.233
19	-6.588	-3.304	3.284	0.173	-45.132
20	-6.325	-3.338	2.987	0.157	-47.884
21	-6.522	-3.310	3.212	0.163	-43.515
22	-6.880	-3.745	3.135	0.203	-39.506
23	-6.453	-3.629	2.824	0.208	-31.711
24	-7.612	-3.840	3.772	0.439	-28.712
25	-7.642	-3.832	3.810	0.468	-38.952
26	-6.611	-3.479	3.131	0.271	-66.016
27	-7.690	-4.148	3.542	0.825	-52.912
28	-7.698	-4.146	3.552	0.823	-51.158

29	-7.350	-4.094	3.256	0.824	-50.530
30	-7.028	-4.084	2.944	0.818	-55.227
31	-7.645	-4.331	3.314	0.943	-86.038
32	-7.039	-4.267	2.773	0.946	-82.081
33	-6.464	-3.321	3.142	0.076	-40.622
34	-6.872	-3.150	3.722	0.302	-58.446
35	-6.843	-3.179	3.663	-0.004	-48.073
36	-7.294	-3.256	4.038	0.060	-36.397
37	-7.686	-3.486	4.200	0.119	-36.581
38	-7.329	-3.372	3.957	0.092	-174.139
39	-6.048	-3.035	3.013	-0.115	-30.613
40	-7.381	-4.311	3.070	0.786	-75.095
41	-7.709	-4.390	3.319	0.930	-81.047
42	-6.991	-4.096	2.894	0.677	-69.318
43	-6.140	-3.494	2.646	0.320	-114.616
44	-6.115	-3.714	2.401	0.525	-78.206
45	-6.012	-3.085	2.927	0.140	-45.807
46	-6.163	-3.416	2.747	-0.085	-14.432
47	-6.080	-3.369	2.711	0.357	-112.004
48	-7.180	-4.070	3.110	0.363	-28.552
49	-6.169	-4.093	2.076	0.560	-97.128
50	-7.004	-4.197	2.807	1.294	-86.240
51	-6.240	-3.035	3.205	0.165	-42.586
52	-5.921	-3.727	2.194	0.320	-80.025
53	-5.659	-3.720	1.939	0.285	-92.515
54	-6.108	-3.769	2.339	0.058	-30.472
55	-5.566	-3.289	2.277	-0.179	-29.865
56	-7.621	-3.563	4.058	0.926	-41.858

La mayoría de los derivados de quinonas considerados en el cribado molecular están funcionalizados en la posición del carbono 2 de la 1,4-BQ y 1,4-NQ, debido a que algunos reportes en la literatura indican que la sustitución en las posiciones cercanas al grupo cetona genera un mayor impacto en la modulación del E^o .^{54,57} Sin embargo, las sustituciones se realizaron de forma sencilla o doble según el grupo funcional empleado, el derivado de quinona base utilizado y el efecto sobre el potencial redox y las energías de solvatación que se pretendía obtener a partir de la información recabada de la literatura. Por ejemplo, la doble funcionalización de la 1,4-BQ mediante 2 anillos de triazol de manera simultánea permitió una disminución considerable en las energías de solvatación ($\Delta G^o_{(solv)}$) calculadas para las moléculas: 13, 31, 32, 40, 41, 42, 43, 47, 50, 53, y 55 representadas en la [Figura 29](#). Esta disminución en los valores de $\Delta G^o_{(solv)}$ es de gran importancia debido a que varios estudios afirman que es posible estimar la solubilidad a partir de los valores de energía libre de solvatación de los materiales activos calculada en los solventes seleccionados, esto debido a que el $\Delta G^o_{(solv)}$ de un compuesto corresponde a la diferencia entre la energía total de la forma solvatada y la energía total de la fase gaseosa. Por lo tanto, un valor negativo de $\Delta G^o_{(solv)}$ se relaciona con una quinona con buena solubilidad acuosa.^{51,54,94,95} En general los valores de energías

de solvatación más negativos indican que existen interacciones favorables entre las quinonas y las moléculas del solvente, en consecuencia, es probable que exhiban mayor solubilidad. Con respecto a los derivados de la 9,10-AQ, las funcionalizaciones se llevaron a cabo en cualquiera de las posiciones de la molécula en forma de mono o disustitución.

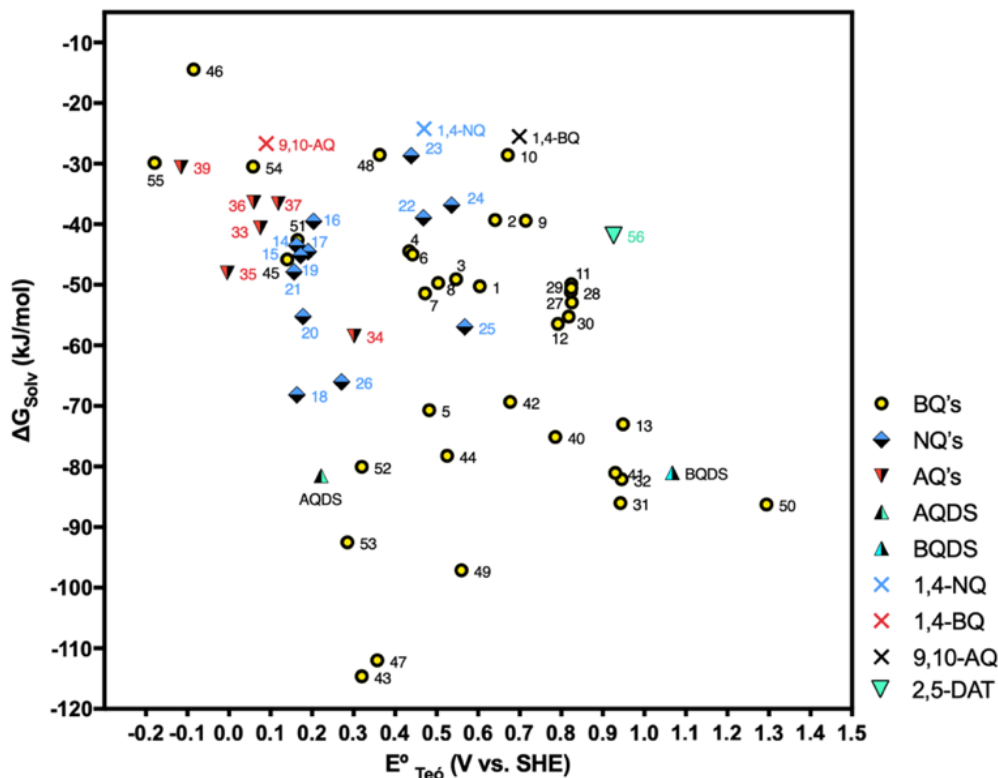


Figura 37. Distribución de $E^{\circ}_{Teó}$ y ΔG°_{Solv} calculados a partir de las especies derivadas de quinonas empleadas para el cribado molecular mediante el funcional B3LYP 6-311++G(d,p). AQDS y BQDS representan moléculas que han sido implementadas exitosamente en BFR acuosas y presentan una solubilidad $> 1M$ a pH 0.^{51,54} 1,4-BQ, 1,4-NQ y 9,10-AQ se muestran con una X para representar el desplazamiento en los potenciales y energías de solvatación debidas a la funcionalización. AQ's: Antraquinonas, NQ's: Naftoquinonas y BQ's: Benzoquinonas

De acuerdo a estos resultados, la distribución de los potenciales calculados es amplia como se observa en la Figura 37. A partir de lo cual es posible seleccionar una especie electroactiva positiva o negativa en función del $E^{\circ}_{Teó}$ para el diseño de una BFR con potencial de celda mayor a 0.65 V. Sin embargo, la selección de especies electroactivas para BFR también depende del valor de la energía de solvatación ya que, esta representa una estimación indirecta de su solubilidad. En la literatura se reporta que cálculos teóricos de $\Delta G^{\circ}_{solv} > -80.1$ kJ/mol para las especies orgánicas AQDS y BQDS demostrarían solubilidades cercanas a 1M.^{50,51}

La energía libre de solvatación, mostrada en la Figura 37, para la mayoría de las especies consideradas en el cribado molecular es mayor al valor antes indicado, por lo tanto, su solubilidad y uso en BFR estarían limitadas. Las tendencias y los aspectos más importantes de las especies

estudiadas en el cribado molecular se describen a continuación con más detalle. Basado en los valores promedio de $E^{\circ}_{Teó}$ calculados, se observa que las especies derivadas de la 9,10-AQ (34-39), así como algunas especies derivadas de la 1,4-NQ (14-20, y 26) y de la 1,4-BQ (43, 45-47 y 52-55) presentan los valores de potencial redox más negativos, por lo que parecen ser candidatas para su uso como electrolitos negativos en BFR. Sin embargo, sólo las especies derivadas de la benzoquinona (43, 47, 52 y 53; Figura 47) presentan una energía de solvatación suficientemente baja como para asumir una buena solubilidad en agua (< -80.1 kJ/mol). La baja energía de solvatación se atribuye a los grupos 2,5-diamino-1,2,4-triazol (2,5-DAT) los cuales, al ser heterociclos de tamaño molecular pequeño y, además, presentar 5 átomos de nitrógeno en su estructura, 3 en el anillo triazol y 2 grupos amina como sustituyentes sugiere que aumentan su capacidad para formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, en consecuencia, su solubilidad. Además, al unirse a la quinona mediante un grupo amina electrodonador, este es capaz de disminuir la afinidad electrónica de la misma y generar, por lo tanto, valores bajos de potencial. Como se observa en la Figura 37, el efecto de las especies derivadas de la 1,4-BQ sobre el valor teórico del potencial se ve modificado de manera inversa al introducir 1,2,3-triazoles, enlazados directamente mediante los heteroátomos de nitrógeno constituyentes del anillo heterocíclico (11-13, 27-32, 40-41 y 50, Figura 29). La introducción de estos grupos funcionales arrojó los valores de $E^{\circ}_{Teó}$ más positivos del cribado molecular, > 0.786 V. El desplazamiento del potencial hacia valores positivos se asocia a que los pares de electrones libres del átomo de nitrógeno que enlaza al heterociclo con la 1,4-BQ, no se encuentran disponibles para ser donados hacia el anillo de la quinona debido a que se encuentran deslocalizados en el anillo del triazol (Figura 38).

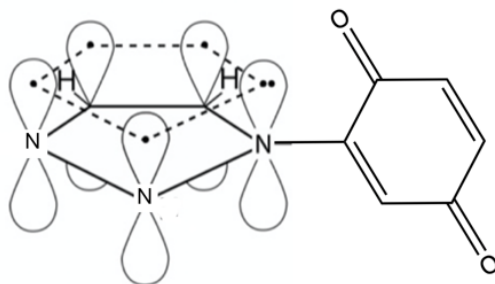
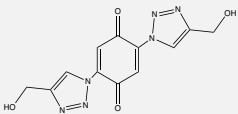
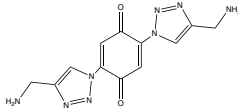
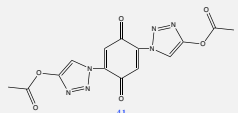
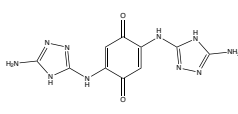
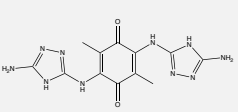
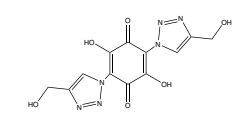
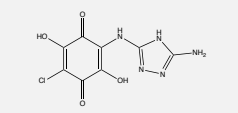
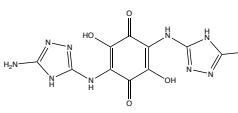


Figura 38. Los pares de electrones libres del átomo de nitrógeno del 1,2,3-triazol unido a la benzoquinona se encuentran deslocalizados en el anillo del triazol, por lo que, al no estar disponibles, predomina el carácter electronegativo correspondiente a los átomos de nitrógeno, provocando un efecto electroattractor sobre el anillo de la quinona.

En este caso, el efecto electronegativo de los 3 nitrógenos presentes en el triazol provocan un efecto electroattractor que actúa sobre el anillo de la 1,4-BQ, generando un aumento en la afinidad electrónica de la molécula y elevando el valor de $E^{\circ}_{Teó}$ calculado.¹⁰⁷

En cuanto a los valores de ΔG°_{solv} calculados durante el cribado molecular, las especies 31, 32, 41 y 50 (Tabla 10), correspondientes a benzoquinonas funcionalizadas con grupos triazol, registraron valores de energías de solvatación cercanos o por debajo del valor establecido para las moléculas de referencia, AQDS y BQDS (< -80.1 kJ/mol·K) y los valores de potencial redox adecuados para su aplicación dentro de una BFR como electrolitos positivos.^{50,51}

Tabla 10. Quinonas identificadas a partir del cribado molecular como candidatas para la síntesis y posible implementación en una BFR en función de los valores de potencial redox ($E^{\circ}_{Teó}$) y energías de solvatación (ΔG°_{solv}) calculados. También se presentan los valores de E_{Gap} en eV calculados para cada especie.

Número de molécula	Estructura	$E^{\circ}_{Teó}$ (V)	ΔG°_{solv} (kJ/mol)	E_{Gap} (eV)
31		0.94	-86.04	4.31
32		0.95	-82.08	2.77
41		0.93	-81.05	3.31
43		0.32	-114.60	2.64
47		0.36	-112.00	2.71
50		1.29	-86.24	2.81
52		0.32	-80.03	2.19
53		0.28	-92.52	1.94

Adicionalmente, en el cribado molecular, se observó que la funcionalización de la benzoquinona (4-8) y la naftoquinona (16-20) con grupos aminoácido (alanina, asparagina, glicina, metionina y fenilalanina) disminuyen el valor de $E^{\circ}_{Teó}$ en la misma proporción ($\approx 0.25-0.3$ V). Por ejemplo, la benzoquinona con la alanina (4) registró un valor de $E^{\circ}_{Teó} = 0.442$ V mientras que la naftoquinona con la misma especie (16) de $E^{\circ}_{Teó} = 0.163$ V. Este comportamiento se asocia a que los aminoácidos considerados se unen al anillo de la quinona mediante una amina secundaria la cual, como se mencionó anteriormente, actúa como grupo electrodonador, lo que disminuye la afinidad electrónica de la quinona, provocando el desplazamiento del $E^{\circ}_{Teó}$ hacia valores más negativos. Es importante mencionar que, en estudios paralelos, se determinó el potencial redox experimental en una solución de 0.5 M H_2SO_4 de los derivados de quinonas sustituidos con los grupos aminoácidos, observando como e, potencial redox experimental fue cercano al valor de potencial teórico calculado en el cribado, como se demuestra en la [Figura 64](#) del [Anexo 13.3](#). Para estos compuestos, la estructura química de las naftoquinonas sustituida con aminoácidos se confirmó previamente por Rivera Ávalos y colaboradores.¹⁰⁸ En consecuencia, estos resultados demuestran la robustez y precisión de los cálculos teóricos para estimar el $E^{\circ}_{Teó}$ de un compuesto orgánico a base de quinonas.

Por otro lado, la funcionalización de las quinonas, 1,4-BQ y 1,4-NQ, con aminas aromáticas tales como la anilina, *p*-fenilamina u *o*-fenilamina (1-3 y 21-23), desplazó el $E^{\circ}_{Teó}$ hacia valores negativos, ya que de forma similar que los aminoácidos, estos grupos funcionales se unen al anillo de la quinona mediante una amina secundaria, grupo electrodonador que presenta pares de electrones libres que pueden ser compartidos al anillo de la quinona, disminuyendo así su afinidad electrónica.

Por otra parte, la sustitución mediante compuestos heterocíclicos o azoles tales como imidazol y pirrol no generó un efecto considerable en el desplazamiento del $E^{\circ}_{Teó}$ (9 y 10 para 1,4-BQ y 25 y 24 para 1,4-NQ respectivamente), Por ejemplo, el cálculo teórico arrojó valores de 0.715 y 0.468 V para el compuesto 9 y 25, respectivamente, los cuales representan valores prácticamente similares a los de 1,4-BQ (0.709 V) y 1,4-NQ (0.446 V). Este comportamiento se explica en base a que el par de electrones libres del nitrógeno que se ubica unido a la estructura de la quinona, no se encuentran disponibles debido a que están deslocalizados en la estructura resonante del heterociclo ([Figura 39](#)); por lo tanto, la amina terciaria no actúa como grupo electrodonador y no

genera un desplazamiento del $E^{\circ}_{Teó}$ hacia valores negativos como se observó para los aminoácidos y las aminas aromáticas como grupos sustituyentes.

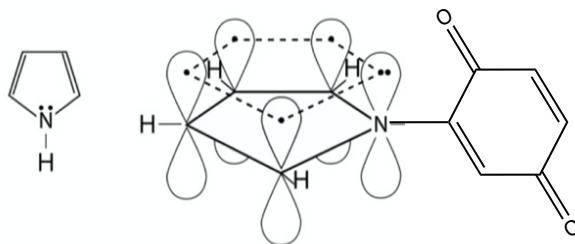


Figura 39. El nitrógeno del pirrol aporta un par de electrones al anillo para darle el carácter aromático a la molécula, por lo que al no estar disponibles la amina del heterociclo no actúa como grupo electrodonador.

En general, los resultados obtenidos a partir del cribado molecular indican que a medida que aumenta el número de anillos aromáticos en la estructura base de la quinona, el $E^{\circ}_{Teó}$ se desplaza hacia valores negativos, es decir, el potencial redox disminuye en el siguiente orden BQ > NQ > AQ. Esta observación es consistente con estudios similares reportados en la literatura.^{54,57} Además, se aprecia que, independientemente del número de anillos que presente la quinona, su funcionalización con grupos donadores de electrones como -OH y -NH₂, o -NHR (aminoácidos, aminas aromáticas, 2,5-diamino-1,2,4-triazol, etc.), disminuyen la afinidad electrónica de la misma, lo cual resulta en valores bajos de $E^{\circ}_{Teó}$. Por el contrario, se observa que el potencial redox aumenta para moléculas con grupos funcionales con efecto electroattractor, -COOH, -Cl, 1,2,3-triazol, etc., debido a que estos grupos extraen densidad electrónica del anillo de la quinona base, permitiendo que la especie acepte electrones con mayor facilidad.

Con respecto a los valores de energías de solvatación, se puede mencionar que la funcionalización del núcleo de las quinonas con cualquier grupo sustituyente, genera una disminución en el valor del ΔG°_{Solv} con respecto a la quinona base (1,4-BQ, 1,4-NQ y 9,10 AQ), [Figura 37](#). Por lo que, de esta forma se espera que las quinonas funcionalizadas sean más solubles que las quinonas precursoras. En este contexto, el grupo sustituyente asparagina resultó con los valores más bajos de energías de $\Delta G^{\circ}_{(solv)}$, después de los grupos triazol, los cuales se describieron anteriormente. Por ejemplo, la incorporación del aminoácido asparagina ([5](#), [17](#) y [26](#)) disminuyó en gran medida las energías de solvatación a diferencia de los otros aminoácidos evaluados, $\Delta G^{\circ}_{(solv)} = -68.16$ kJ/mol. Este comportamiento se asocia a que se presenta un mayor número de grupos hidrofílicos en su estructura que son capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. Sin embargo, ninguna quinona funcionalizada con la asparagina alcanzó

valores de $\Delta G^{\circ}_{(\text{solv})}$ cercanos al valor referencia, > -81 kJ/mol, por lo que se estimó que estos derivados presentarían baja solubilidad para uso en BFR.

Por su parte, la 1,4-BQ funcionalizada con la dihidropiridina (49) demostró un valor de $\Delta G^{\circ}_{(\text{solv})}$ inferior al valor referencia (-97.12 kJ/mol vs. -81. kJ/mol). Sin embargo, es importante notar que el valor de potencial calculado es de 0.56 V vs. SHE teniendo que el potencial de celda y, en consecuencia, el almacenamiento de energía, estaría limitado si se considera como electrolito negativo en una BFR ya que el potencial de celda sería menor con respecto al sistema AQDS – BQDS que presenta un $E_{\text{celda}} = 0.9$ V, aproximadamente.

En general, el cribado molecular realizado en este trabajo indica que, por lo menos, 8 especies a base de quinonas pueden ser candidatas como electrolitos redox (Tabla 10). Estas especies son principalmente derivados de la 1,4 BQ las cuales, como ya se mencionó, cumplen con los parámetros establecidos en cuanto a E°_{red} y $\Delta G^{\circ}_{(\text{solv})}$ para su posible uso en BFR. En específico, 4 especies se postulan como candidatas para su síntesis química y, posteriormente, como electrolito negativo de una , (43, 47, 52 y 53) aunque su valor de potencial redox no resultó el más negativo del cribado, si demostraron bajos valores de energía de solvatación; en consecuencia, se esperaría que estas especies presenten una alta solubilidad en medio acuoso.

Asimismo, se identificaron 4 especies con un potencial redox positivo (31, 32, 41 y 50) y con una energía de solvatación relativamente baja para su posible síntesis química y empleo como electrolito positivo en BFR. A partir de los resultados teóricos, es, entonces, posible proponer un sistema redox a base de quinonas para su uso en baterías de flujo redox que brinde un potencial de celda de ≈ 0.65 V y, de acuerdo a la energía de solvatación, Estas especies presentarían una solubilidad aceptable en medio acuoso.

7.4. Cálculo de energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO.

El cálculo de las energías de los orbitales moleculares de las moléculas consideradas en el cribado molecular se realizó con el funcional híbrido de acuerdo a la metodología descrita en la sección 6.15; Así mismo, se determinó la energía de Gap (E_{Gap}) para cada una de las especies. En este estudio, la energía de gap (E_{Gap}) es un parámetro de interés debido a que la teoría de orbitales moleculares de frontera señala que entre menor sea la brecha entre la energía HOMO y la energía LUMO, más rápida se vuelve la cinética de transferencia de electrones de las reacciones redox de una especie, lo cual se asocia a un menor ΔE_p .^{55,56,104,105} Por lo tanto, E_{Gap} representa un parámetro

importante a evaluar, ya que especies con una rápida cinética redox se convierten en candidatas para su aplicación en BFR.

En la [Figura 40](#) y en la [Tabla 9](#) se muestran los resultados obtenidos a partir de los cálculos teóricos. A partir de ello, se observa que, de manera general, la simple funcionalización de las quinonas, independientemente del número de anillos o del tipo de sustituyente, disminuye la E_{Gap} en todos los casos con respecto a su molécula precursora. Por ejemplo, la 1,4-BQ, 1,4-NQ y la 9,10-AQ, presentaron valores de E_{Gap} de 3.845, 4.084 y 4.267 eV respectivamente, mientras que cualquier benzoquinona o naftoquinona sustituida presentó valores de $E_{\text{Gap}} > 3.483$ y > 3.81 eV respectivamente. La 9,10-AQ sustituida con un ácido carboxílico en la posición 2 del anillo ([37](#)), la cual presentó un valor de $E_{\text{Gap}} = 4.199$ eV, que es prácticamente similar al de la molécula precursora $E_{\text{Gap}} = 4.267$ eV.⁵⁵

Las moléculas identificadas como candidatas para su aplicación en BFRs como electrolito negativo o positivo ([Tabla 10](#)), presentaron valores menores de E_{Gap} en comparación con sus moléculas precursoras. Sin embargo, la disminución del valor E_{Gap} calculado para las especies seleccionadas como electrolito negativo de la batería, [43](#), [47](#), [52](#) y [53](#) ([Figura 40](#), flechas rojas), fue mas significativa con respecto a las especies candidatas para el electrolito positivo de una batería.

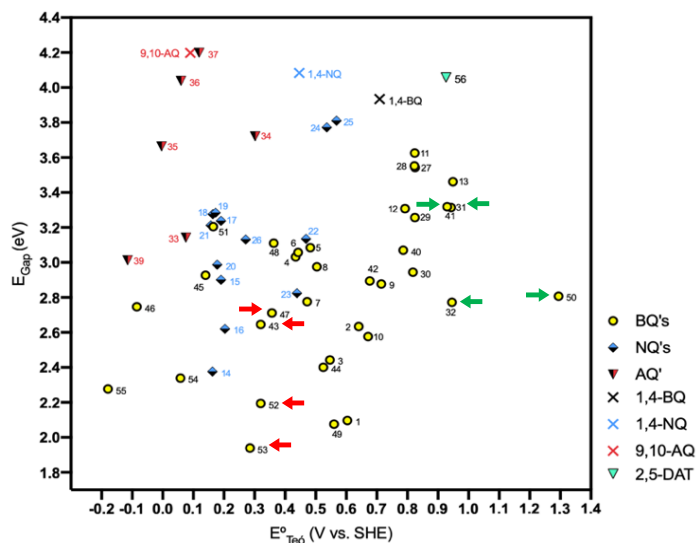


Figura 40. Distribución de las energías de Gap (E_{Gap} en eV) vs los valores de potencial redox calculados teóricamente (E°_{Teo} en V) mediante el funcional híbrido B3LYP 3-11++G(d,p). Las especies precursoras (1,4-BQ, 1,4-NQ y 9,10-AQ) se representan en el gráfico para mostrar de manera evidente el cambio de los niveles de energía de Gap de la molécula en función de la funcionalización de las mismas. AQ's: Antraquinonas, NQ's: Naftoquinonas y BQ's: Benzoquinonas.

Dentro de estas, las moléculas [52](#) y [53](#) obtuvieron valores sorprendentemente bajos: 2.19 eV y 1.93 eV, respectivamente, comparables incluso con algunos semiconductores tradicionales como el

carburo de silicio (SiC, $E_{\text{Gap}} = 2.36$ eV), fosfuro de galio (GaP, $E_{\text{Gap}} = 2.26$ eV) y el nitruro de galio (GaN, $E_{\text{Gap}} = 3.44$ eV), etc.¹⁰⁹ y, cuyos valores predicen que la cinética redox es rápida para estas especies. Con respecto a las especies para el electrólito positivo de la batería: 31, 32, 41 y 50 (flechas verdes en Figura 40); solo las especies 32 y 50 presentaron un E_{Gap} por debajo de los 3 eV asociado con la molécula precursora, 2.77 eV y 2.8 eV, respectivamente. Por lo que, se anticipa que su cinética redox sea más lenta en comparación con la de las especies negativas 52 y 53, esto al registrar valores de E_{Gap} más altos. Sin embargo, estas especies corresponden a las moléculas con los potenciales redox más positivos y con los E_{Gap} más bajos de entre todas las especies evaluadas, con lo cual confirman su elección para ser sintetizadas químicamente en conjunto con las especies 52 y 53.

En cuanto al resto de las especies evaluadas en el cribado molecular, se observa que la funcionalización de las quinonas con aminas aromáticas como la *p*-fenilendiamina (1 para 1,4-BQ y 21 para 1,4-NQ) y *o*-fenilendiamina (3 para 1,4-BQ y 22 para 1,4-NQ), demuestran una considerable disminución de la E_{Gap} en comparación con la 1,4-BQ y la 1,4-NQ, respectivamente. Un comportamiento similar se observó al sustituir el anillo de la 1,4-BQ con grupos -NH₂, -OH y -Cl, generando una disminución en la E_{Gap} de 2.33 y 2.27 para 54 y 55, respectivamente. Aunque la energía de gap se vio disminuida para estos compuestos, ninguno de ellos presentó valores de $\Delta G^{\circ}_{(\text{solv})}$ cercanos al valor considerado para asegurar una buena solubilidad en medio acuoso. La molécula 49, correspondiente a la 1,4-BQ funcionalizada con la dihidropiridina, también registró un valor bajo de E_{Gap} lo que sugiere que la transferencia de electrones en esta especie se lleva a cabo con gran rapidez (2.07 eV); además, esta especie presentó una $\Delta G^{\circ}_{\text{Solv}}$ de -96.12 kJ/mol·K lo que indica buena solubilidad según el criterio establecido previamente.^{50,51} Sin embargo, es importante recordar que el valor de potencial redox calculado no es significativo para su empleo como especie electroactiva positiva o negativa en una BFR.

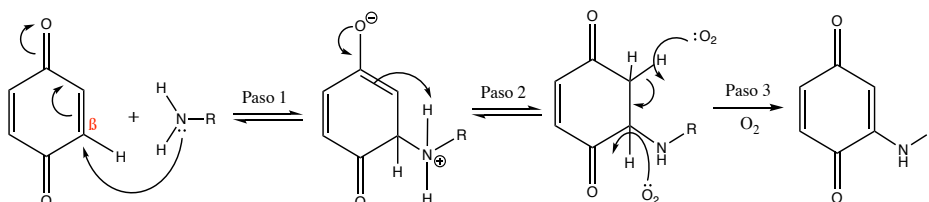
En este trabajo, los derivados de quinonas registraron valores bajos de E_{Gap} respecto a sus precursoras, como se discutió previamente, siendo un $E_{\text{Gap}} = 1.939$ eV el valor más bajo obtenido para los compuestos estudiados. Lo que representa en consecuencia, una cinética rápida y alto grado de reversibilidad electroquímica. Sin embargo, Tongwen et al.,¹⁰⁵ sugiere que la brecha correspondiente a la E_{Gap} debe verse aun más disminuida (1.37 eV) para asegurar un comportamiento cuasi-reversible ($\Delta E^{\circ} \approx 80$ mV) por voltamperometría cíclica. Por lo tanto, se espera que las especies identificadas (32, 50, 52 y 53) en el cribado molecular exhiban una cinética y comportamiento redox semejante al reportado por Tongwen; y además, superior al reportado para

la DSBQ que exhibe un E_{Gap} de 3.14 eV, y que es una de las principales especies redox a base de quinonas que ha sido considerada como electrolito redox para BRF orgánicas (Tabla 8).⁵¹ Como se mencionó anteriormente, la Tabla 9 resume todas las energías calculadas durante el cribado molecular incluyendo energías de HOMO y LUMO, energía de gap (E_{Gap}), potenciales redox estándar ($E^{\circ}_{\text{Teó}}$) y energías de solvatación ($\Delta G^{\circ}_{\text{Solv}}$).

5.1. Síntesis de materiales

Debido a las características químicas y estructurales que presentan las quinonas, estas especies son capaces de experimentar tanto la adición 1,4 como 1,2 por parte de una especie nucleofílica (Figura 41).^{66,68,110} En el caso de la sustitución, un derivado mono o dihalogenado de la quinona puede reaccionar con un nucleófilo mediante desplazamiento nucleofílico del halógeno (Figura 22).¹¹⁰ Sin embargo, se encuentra reportado que ambos métodos de síntesis producen bajos rendimientos, con la formación de diversos productos secundarios, requiriendo tediosas purificaciones cromatográficas, especialmente con aminas primarias, lo que da como resultado una metodología poco práctica e ineficiente.⁶⁸

a) Rx de adición nucleofílica al carbono β



b) Rx de adición 1,2 en el grupo carbonilo

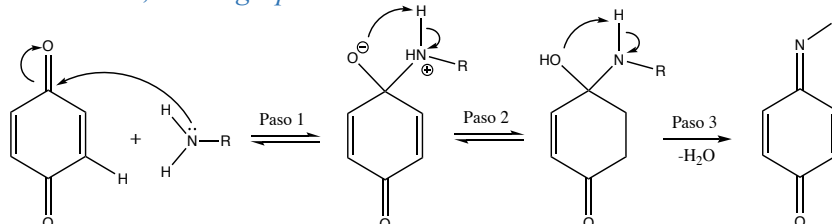


Figura 41. Mecanismo de reacción de a) adición nucleofílica en el carbono β y b) adición 1,2 en el grupo carbonilo.^{66,68}

Con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción reportadas y mejorar los rendimientos, la síntesis de las especies seleccionadas mediante los cálculos teóricos HF/DFT correspondientes a la 2,5-dihidroxi-3,6-bis(4-(hidroximetil)-1H-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (IV, **50**) para el lado positivo de la batería, y 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-

il)amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VI, 52) y 2,5-dihidroxi-3,6-bis(4-(hidroximetil)-1H-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53) para el lado negativo de la misma, se han llevado a cabo las reacciones entre los grupos funcionales sustituyentes (-NH-R) y las quinonas en presencia del catalizador $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.¹¹¹ Se propuso como paso inicial del mecanismo, la reacción ácido-base de Lewis entre la quinona y el catalizador, lo cual ocurre en base a la interacción de un par de electrones no compartidos del oxígeno del carbonilo de la quinona y el metal del ácido de Lewis con capacidad de aceptar el par electrónico. Un ácido de Lewis deficiente en electrones es capaz de abstraer un electrón de una molécula rica en electrones debido a que posee un orbital vacío. La transferencia de un electrón constituye en esencia una oxidación en la cual el sustrato pierde un electrón. El radical catión orgánico resultante es altamente reactivo, el cual puede ser atacado por una especie nucleofílica presente en el medio (-NH-R). Esta interacción conduce a la formación de un complejo organometálico o aducto el cual es nombrado ion oxonio. Debido al reordenamiento electrónico en la quinona favorecido por la conjugación del doble enlace y el grupo carbonilo. El carbono β con carga positiva puede experimentar ataque nucleofílico por el par de electrones de la amina. Posteriormente se lleva a cabo la regeneración del grupo carbonilo con la consecuente reducción del doble enlace adyacente, lo cual está promovido por la amina protonada generando una especie intermediaria con una carga positiva en el oxígeno. Finalmente en el último paso se recupera el catalizador y el sistema quinona es oxidado recuperando la aromaticidad por acción del oxígeno atmosférico (Figura 42).⁶⁸

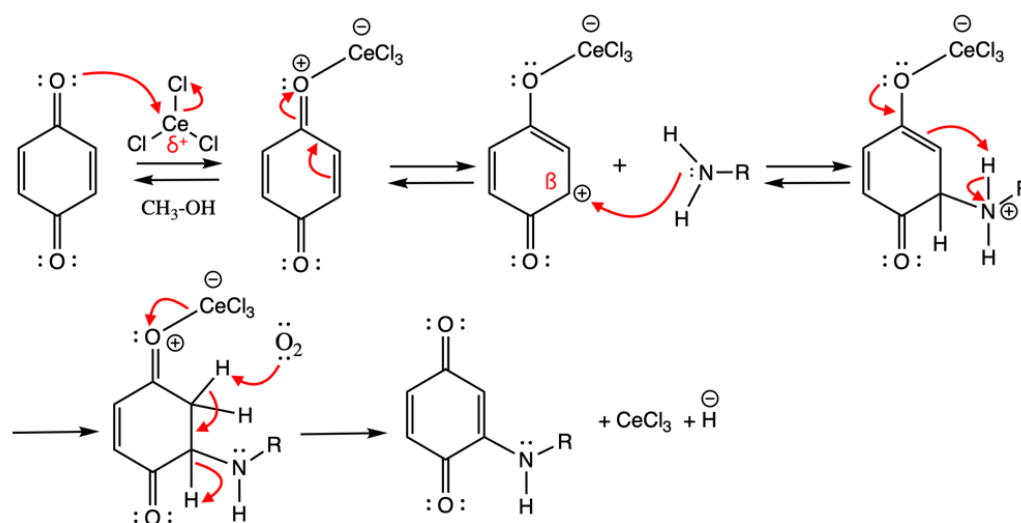


Figura 42. Mecanismo propuesto para la reacción entre la especie nucleofílica y la 1,4-benzoquinona en presencia de ácidos de Lewis.⁶⁸

7.5. Caracterización de los compuestos sintetizados

7.5.1. Caracterización por FTIR

7.5.1.1. 2,5-dihidroxi-3,6-bis (4- (hidroximetil) -1H-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (IV, 50)

Como se mencionó al inicio de este documento, la síntesis se diseñó para obtener la quinona sustituida con grupos azida (II) y posteriormente la formación del 1,2,3-triazol (IV, 50) mediante la cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen. Sin embargo, el espectro de IR de II, Figura 43 b, no reveló las bandas características de la azida, correspondientes a vibraciones de estiramiento asimétrico $N\equiv N$, entre $2170-2080\text{ cm}^{-1}$.¹¹² Por el contrario, se observan dos bandas entre $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ pertenecientes a las vibraciones de las aminas primarias, sugiriendo que la formación de la azida-benzoquinona II se presenta como una estructura químicamente inestable con la formación de un derivado de amina primaria. En este sentido, se ha reportado que la formación de azidoquinonas es complicada, aun y considerando las medidas de precaución, tales como el control de temperatura y protección de luz, tomadas durante el proceso de síntesis.¹¹³⁻¹¹⁷ Esto se debe a que las azidoquinonas y azidohidroquinonas se someten a una reacción de oxidación-reducción intramolecular inducida térmicamente con el desprendimiento de nitrógeno en forma de gas (N_2) y la correspondiente generación de aminoquinonas. La Figura 43 también muestra los espectros de IR obtenidos a partir de la especie precursora, el ácido cloranílico (Figura 43 a). Al comparar los espectros, se puede apreciar una disminución en las frecuencias a las cuales aparecen las vibraciones características de los distintos grupos funcionales que presenta la especie sintetizada en comparación con la especie precursora.

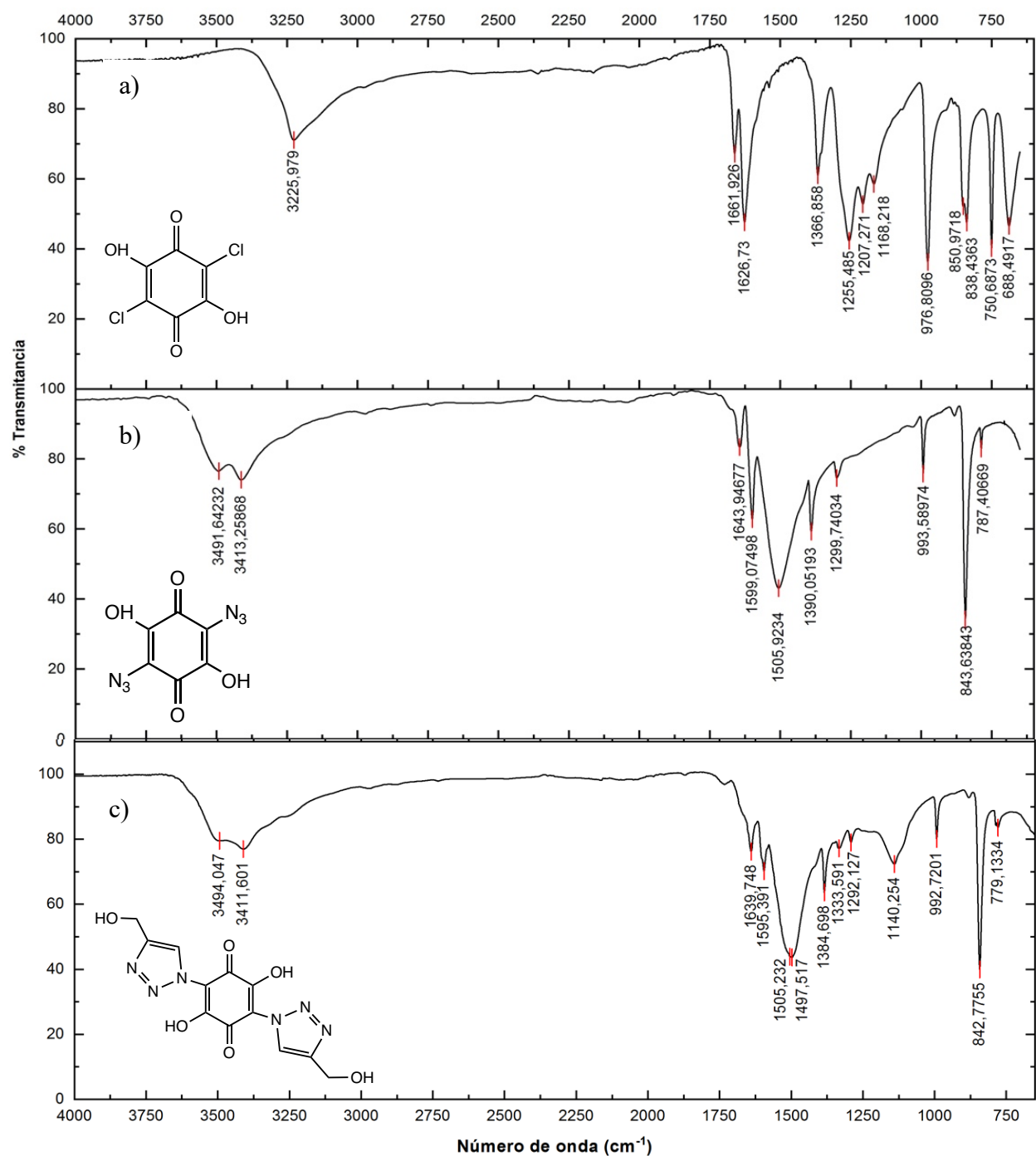


Figura 43. Espectro de IR del a) ácido cloranílico (I), y de los productos obtenidos a partir de las reacciones para la formación de: b) 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (II) y de c) 2,5-dihidroxi-3,6-bis(4-(hidroximetil)-1H-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (IV, 50)

Este desplazamiento de las bandas hacia menores números de onda, podría corresponder a un aumento en la conjugación electrónica por parte de la especie sintetizada. La vibración de

alargamiento del C=O de la quinona se desplazó de 1666 a 1643 cm^{-1} , mientras que el alargamiento del enlace C=C aromático situado a 1626, se desplazó a 1599 cm^{-1} , seguido por la banda ¹, seguido por la banda de alargamiento asimétrico del enlace C-O en 1390 cm^{-1} y, en 1299 cm^{-1} para el enlace C-C. La banda ancha a 1505 cm^{-1} podría asignarse a la flexión en el plano O-H y C-N-H, solapada con las vibraciones de estiramiento C-N que corresponde a lo reportado por diversos autores.^{118,119} Por otra parte, se observa una leve prominencia ubicada entre 1210 cm^{-1} debida a la contribución de los estiramientos de C-O y C-C, así como al doblamiento del enlace O-H. En 993 cm^{-1} , se presenta la banda correspondiente a las vibraciones de estiramiento C-C, y C-O, y el doblamiento del enlace C-Cl, y en 843 y 787 cm^{-1} las correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-Cl.¹²⁰⁻¹²² La banda que corresponden a la vibración de alargamiento de los grupos -OH situada en 3225 cm^{-1} para el ácido cloranílico (**Figura 43 a**), no se alcanza a observar en este caso, debido al solapamiento de las bandas de estiramiento asimétrico y simétrico del enlace N-H, aunque si se alcanza a observar una leve prominencia entre 3200 y 3300 cm^{-1} .

La **Figura 43 c**, también muestra el espectro de IR del producto obtenido en la etapa 2 de la reacción para la síntesis de la 2,5-dihidroxi-3,6-bis(4-(hidroximetil)-1H-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (**IV, 50**) a partir de la 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (**II**), sin embargo, como ya se discutió anteriormente, las bandas encontradas en el espectro observado de **II**, indican que no fue posible llevar a cabo la introducción de los grupos azida en la quinona, por ende, la reacción de clicloadición 1,3-dipolar azida-alquino catalizada por cobre y posterior formación del 1,2,3-triazol no pudo llevarse a cabo en esta segunda etapa. Por su parte, lo que se observa en el espectro IR que se obtuvo para la etapa 2 de la síntesis de 2,5-dihidroxi-3,6-bis(4-(hidroximetil)-1H-1,2,3-triazol-1-il) ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (**IV, 50**) ilustrado en la **Figura 43 c**, es un espectro casi idéntico al del compuesto obtenido en la reacción para la síntesis de la 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (**II**) de la **Figura 43 b**, con las mismas bandas observadas a casi las mismas frecuencias y con la misma intensidad, que de igual manera no presenta las bandas correspondientes al grupo azida, por el contrario, aparecen 2 bandas en 3494 cm^{-1} y 3411 cm^{-1} que indican la presencia de aminas primarias.

7.5.1.2. 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il)amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (**VI, 52**)

El espectro infrarrojo correspondiente a la reacción para la obtención del 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il)amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (**VI, 52**), se muestra

en la [Figura 44 c](#)), donde las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los grupos amino (-NH_2) cambiaron a 3409.91 y 3313.78 cm^{-1} ; 3381.14 y 3256.8 cm^{-1} , en comparación con 3392.31 y 3302.15 cm^{-1} ; 3363.8 y 3232.24 cm^{-1} para el 2,5-diamino-1,2,4-triazol [Figura 44 b](#)). Sin embargo, el espectro de IR del producto esperado ([VI, 52](#)) en teoría solo debería presentar un par de bandas correspondientes al grupo (-NH_2), y otras dos bandas correspondientes a aminas secundarias (-N-H), de las cuales una correspondería al grupo -N-H que ya posee el triazol, y otra correspondiente al enlace C-N-H entre la quinona y el triazol, lo cual aseguraría que se llevo a cabo la sustitución nucleofílica propuesta y se formó un enlace entre el carbono β del ácido cloranílico y el átomo de nitrógeno con pares de electrones libres del grupo amina (-NH_2) del triazol. Estos resultados probablemente confirman la **no** formación el compuesto deseado en el diseño experimental, la (2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona ([VI, 52](#)). Sin embargo, una posible explicación al desplazamiento en las frecuencias vibratorias observadas en el espectro de IR podría ser la formación de un complejo de transferencia de carga mediante un puente de hidrógeno entre el grupo amino de 2,5-diamino-1,2,4-triazol y el grupo -OH de ácido cloranílico.^{118,119,123} De igual manera, se puede observar una banda débil alrededor de 2850 cm^{-1} que se puede asociar a la vibración de estiramiento N-H^+ según estudios recientes relacionados.¹²³ En consecuencia, el complejo de transferencia de carga formado se estabilizaría adicionalmente a través de enlaces de hidrógeno bifurcados como se muestra en el inserto de la [Figura 44 c](#). La formación del complejo se confirma aún más a partir de los cambios de sus bandas vibratorias en comparación con las moléculas precursoras. La banda vibratoria de estiramiento de carbonilo (C=O) se deslaza a 1655.05 cm^{-1} en comparación con 1661.92 cm^{-1} para el ácido cloranílico [Figura 44 a](#)), también se registra una banda vibratoria para el estiramiento del enlace C=C para el complejo a 1612.31 cm^{-1} en comparación con 1626.73 cm^{-1} para la molécula precursora. La banda ancha registrada a 1496.25 cm^{-1} en la [Figura 44 c](#)) podría asignarse a la flexión en el plano -OH , N-C-N y C-N-H_2 , solapada con las vibraciones de estiramiento C=N y C-N correspondientes al anillo del triazol tal y como lo reportan otros autores.^{118,119} Además, se encontraron bandas vibratorias del complejo correspondientes al enlace C-Cl a 844.35 y 753.58 cm^{-1} en comparación con 838.43 y 750.68 cm^{-1} para el ácido cloranílico ([Figura 44 a](#)).

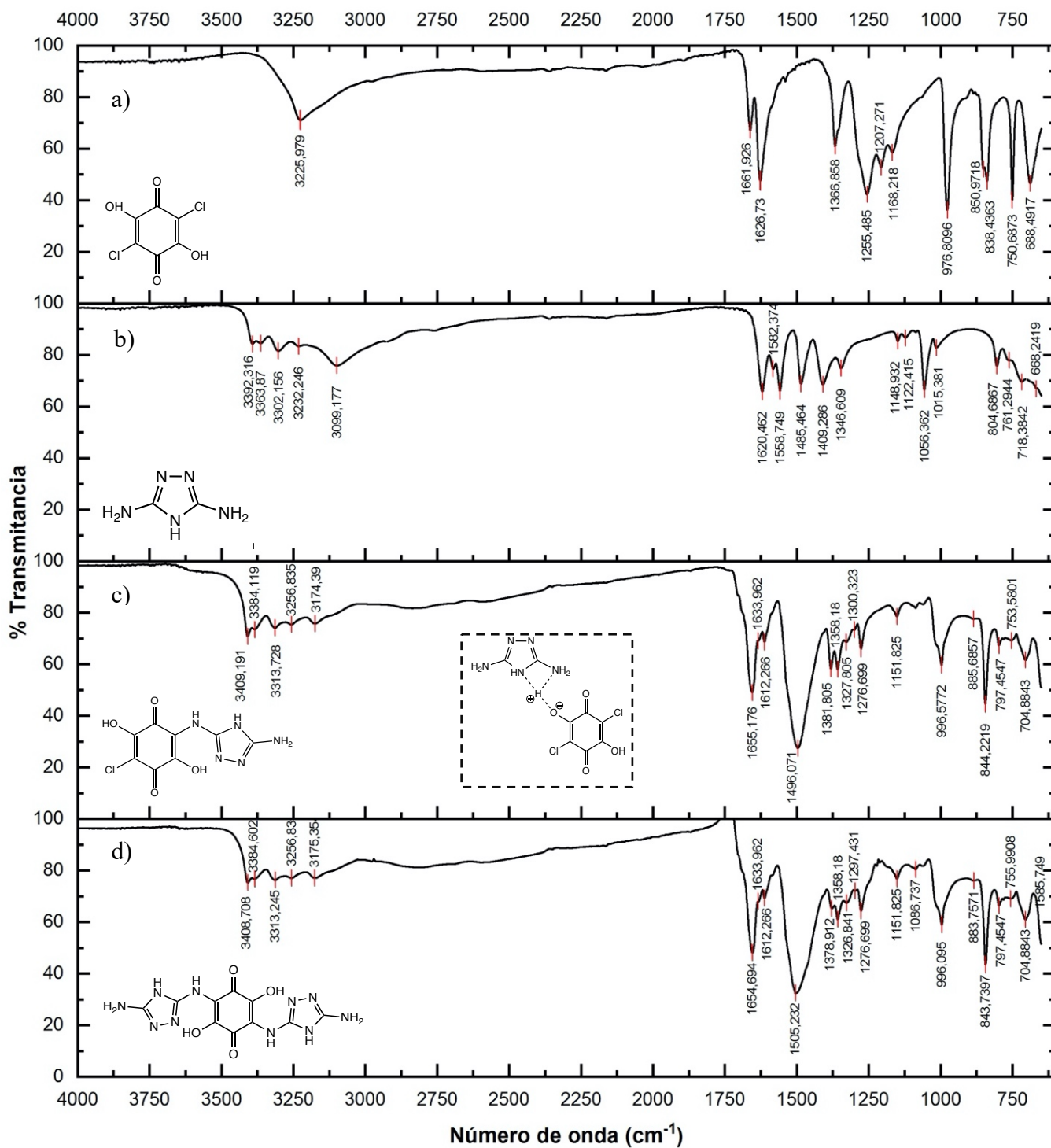


Figura 44. Espectro de IR de las especies precursoras: a) ácido cloranílico, b) 2,5-diamino-1,2,4-triazol; y de la especie sintetizada c) 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VI) y d) 2,5-bis ((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII). Inserto: Complejo de transferencia de carga propuesto.

7.5.1.3. *2,5-bis((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il)amino)-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53)*

La Figura 44 d) también muestra el espectro de IR del producto obtenido en la síntesis del 2,5-bis((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53). Tal y como se observa, pareciera ser el mismo producto obtenido que para el caso de la síntesis de la 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VI), ya que presentan los mismos picos a las mismas frecuencias y con casi exactamente la misma intensidad.

De igual manera se observa una banda vibratoria de estiramiento de carbonilo (C=O) que se desplaza a 1654.69 cm^{-1} , una banda vibratoria para el estiramiento del enlace C=C a 1612.26 cm^{-1} , una banda ancha registrada a 1505.23 cm^{-1} que igualmente podría asignarse a la flexión en el plano -OH, N-C-N y C-N-H₂, solapada con las vibraciones de estiramiento C=N y C-N correspondientes al anillo del triazol, y finalmente bandas vibratorias del complejo correspondientes al enlace C-Cl a 843.73 cm^{-1} y 755.9 cm^{-1} en comparación con 838.43 y 750.68 cm^{-1} para el ácido cloránico. Estas bandas en teoría no deberían aparecer ya que la sustitución nucleofílica tendría que haberse llevado de manera simultánea por los 2 átomos de cloro, lo cual evidentemente no fue así.

7.5.2. Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica (VC)

El compuesto obtenido a partir de la reacción para la formación de 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (II) en la sección 6.3.2.1 se estudió electroquímicamente por voltamperometría cíclica para evaluar sus propiedades redox en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M), medio alcalino (KOH 1 M) y en un solvente orgánico (TBABF_4 0.1 M /DMSO).

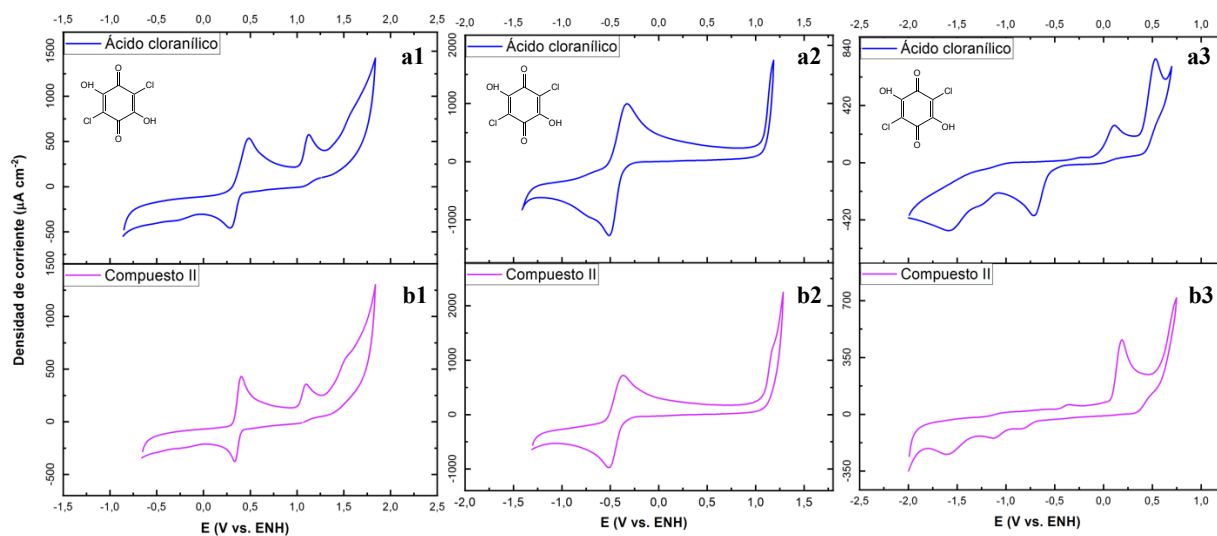


Figura 45. Voltamperogramas cíclicos del a) ácido cloranílico (I) y b) compuesto sintetizado (II); evaluados en medio ácido, H_2SO_4 0.5 M (1), medio alcalino, KOH 1M (2), y solvente orgánico, 0.1 M $\text{TBATF}_4/\text{DMSO}$ (3), a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} .

En la Figura 45 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el producto, así como para los precursores de síntesis. Los estudios por voltamperometría cíclica a ventana amplia en medio acuoso reportados en la Figura 45 confirmaron la presencia de procesos redox bastante similares entre la especie sintetizada (II) y el precursor ácido cloranílico (I). En medio ácido estos procesos redox fueron identificados en la región de potencial anódico a valores de potencial de media onda ($E_{1/2}$ vs. ENH) cercanos a 0.368 V y 0.370 V como se reporta en la Tabla 12. En medio alcalino (KOH 1 M), se identificó un proceso redox en la región catódica a potenciales de -0.684 V y -0.681 V para el compuesto sintetizado (II) y el ácido cloranílico (I), respectivamente. En ambos medios el proceso redox observado es cuasi-reversible y corresponde a la transferencia de dos electrones y dos protones de manera simultánea, en consistencia con lo reportado comúnmente para especies derivadas de quinonas en medio acuoso.⁵⁸ Adicionalmente, varios procesos de oxidación irreversibles son evidentes a potenciales > 1 V vs SHE en medio ácido (Figura 45 a1 y b1). Estos procesos son independientes a la reducción electroquímica del par redox ya que las mediciones por voltamperometría cíclica en un rango de potencial reducido, 0.1 V a 0.6 V vs. ENH, no revelaron picos de oxidación.

En medio orgánico, los VC del compuesto sintetizado (II) y el precursor (I) no exhiben ningún tipo de procesos redox, al contrario, revelan una serie de reacciones de oxidación y de reducción irreversible a lo largo de la ventana de potencial estudiada (-2 V a 0.75 V vs. ENH), [Figura 45 a3](#) y [b3](#); por lo que, las propiedades redox de estos compuestos se estudiaron únicamente en medio acuoso ácido y base, descartando el uso de DMSO como solvente orgánico.

Los parámetros electroquímicos de la reacción redox en medio acuoso ácido y base se evaluaron por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido como se reporta en las [Figuras 46 a](#) y [b](#). En la [Tabla 11](#), se reportan los parámetros electroquímicos del compuesto sintetizado y el precursor tanto en medio acuoso ácido como en medio básico. En primer lugar, se observa que la reacción redox de ambos compuestos, en ambos medios, es un proceso controlado por difusión de acuerdo con la relación lineal de la corriente máxima catódica y anódica con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (I_{pc} e I_{pa} vs. $v^{1/2}$), [Figura 46](#), lo que indica que las reacciones redox de estos compuestos presentan una cinética química rápida. Por otra parte, se presentó un cambio en la separación máxima promedio entre los potenciales pico catódico y anódico ($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$) en el intervalo de las velocidades de barrido estudiadas de 11 mV en medio ácido y 26 mV en medio alcalino para el ácido cloranílico y de 11 mV y 13 mV para la especie sintetizada también en medio ácido y alcalino respectivamente. La diferencia del valor de ΔE_p a 100 mVs⁻¹ entre la especie sintetizada y el ácido cloranílico ([Tabla 11](#)), fue significativamente diferente para el caso de la evaluación en medio alcalino como se detalla más adelante. Es importante mencionar que todos los parámetros electroquímicos reportados se obtuvieron después de realizar las correspondientes correcciones a las líneas base para cada medición.

Para el caso de la valoración del ácido cloranílico (I) y compuesto sintetizado (II), en medio ácido ([Figura 46 a1](#) y [b1](#)) y a partir de los parámetros electroquímicos calculados reportados en la [Tabla 11](#), se observa que la separación entre los potenciales pico ($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$) catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}) presentada por la especie sintetizada ($\Delta E_p = 126$ mV), se redujo en 8 mVs⁻¹ en comparación con la molécula precursora ($\Delta E_p = 134$ mV), sin embargo, la relación de corrientes pico (I_{pa} / I_{pc}), solamente alcanzó un valor de 0.889, en comparación con el 0.918 presentado por el ácido cloranílico. Con respecto a los coeficientes de difusión (D_a), estos se mantuvieron en valores bastante cercanos para ambos compuestos, 1.19×10^{-7} cm² s⁻¹ y 1.59×10^{-7} cm² s⁻¹ para la especie sintetizada y el precursor respectivamente.

En medio alcalino, el comportamiento reversible de la especie sintetizada (II) con respecto al ácido cloranílico (I) se vio mejorado ([Figura 46 a2](#) y [b2](#)). Por ejemplo, la separación de potencial

entre el pico catódico y anódico se vio disminuida en 50 mV, reportando un valor de $\Delta E_p = 118$ mV en comparación con los 168 mV que presentó el ácido cloranílico, como se reporta en la [Tabla 11](#). Además, la relación I_{pa}/I_{pc} se vio mejorada alcanzando un valor de 0.964 con respecto al 0.915 determinado para la molécula precursora. Por su parte, el coeficiente de difusión fue similar para ambas especies, $5.53 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $4.97 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para **II** y **I**, respectivamente. Además, estos valores del coeficiente de difusión son mayores a los determinados para las mismas especies en medio ácido. En general, ambos compuestos exhibieron una buena reversibilidad en medio alcalino de acuerdo a la relación corriente pico anódica / corriente pico catódica (I_{pa}/I_{pc}), ya que ambas especies presentan valores cercanos a la unidad como es descrito para sistemas reversibles.¹²⁴ Sin embargo, el compuesto sintetizado (**II**) en medio básico representa más posibilidades para su uso como electrolito redox dado que exhibió un menor ΔE_p que el compuesto precursor.

Tabla 11. Parámetros electroquímicos calculados mediante los estudios de voltamperometría cíclica.

Compuesto		E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	$E_{1/2}$	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	D_a	D_c
		(V)	(V)	(V)	(V)	(μA)	(μA)		(cm^2/s)	(cm^2/s)
H_2SO_4	Ácido cloranílico (I)	0.441 ± 0.033	0.307 ± 0.018	0.134 ± 0.050	0.368 ± 0.003	42.21 ± 10.91	-45.81 ± 10.63	0.918 ± 0.026	$1.50\text{E-}07 \pm 1.02\text{E-}7$	$1.74\text{E-}07 \pm 9.45\text{E-}8$
		0.433 ± 0.050	0.307 ± 0.032	0.126 ± 0.082	0.370 ± 0.009	42.91 ± 7.90	-48.04 ± 6.75	0.889 ± 0.046	$1.19\text{E-}7 \pm 5.92\text{E-}8$	$1.59\text{E-}7 \pm 6.95\text{E-}8$
	Ácido cloranílico-NH ₂ (II)	-0.597 ± 0.018	-0.765 ± 0.009	0.168 ± 0.027	-0.681 ± 0.006	80.76 ± 23.39	-87.82 ± 17.08	0.915 ± 0.043	$4.97\text{E-}7 \pm 3.30\text{E-}7$	$6.47\text{E-}7 \pm 3.45\text{E-}7$
		-0.625 ± 0.011	-0.743 ± 0.012	0.118 ± 0.016	-0.684 ± 0.008	80.52 ± 16.16	-83.95 ± 19.62	0.964 ± 0.029	$5.53\text{E-}7 \pm 1.09\text{E-}7$	$6.79\text{E-}7 \pm 2.04\text{E-}7$

Parámetros determinados por voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M y KOH 1 M, para una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Los potenciales se presentan con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

Los parámetros calculados fueron obtenidos después de realizar la correspondiente corrección de la línea base y se reportan como la media \pm desviación estándar. $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$; $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

Además de evaluar el comportamiento redox, fue posible comprobar que el potencial redox estándar calculado ($E_{Teo}^0 = 0.363 \text{ V}$) mediante HF/DFT coincide con el valor determinado por voltamperometría cíclica en medio ácido para el ácido cloranílico ($E_{1/2} = 0.368 \text{ V}$). En este caso, la introducción de grupos hidroxilo (-OH) al anillo quinónico permite que el potencial redox se desplace hacia valores más negativos debido a que los dos grupos -OH actúan como grupos donadores de electrones, con lo cual disminuyen la afinidad electrónica de la quinona, provocando el desplazamiento del $E_{1/2}$ hacia valores más negativos.

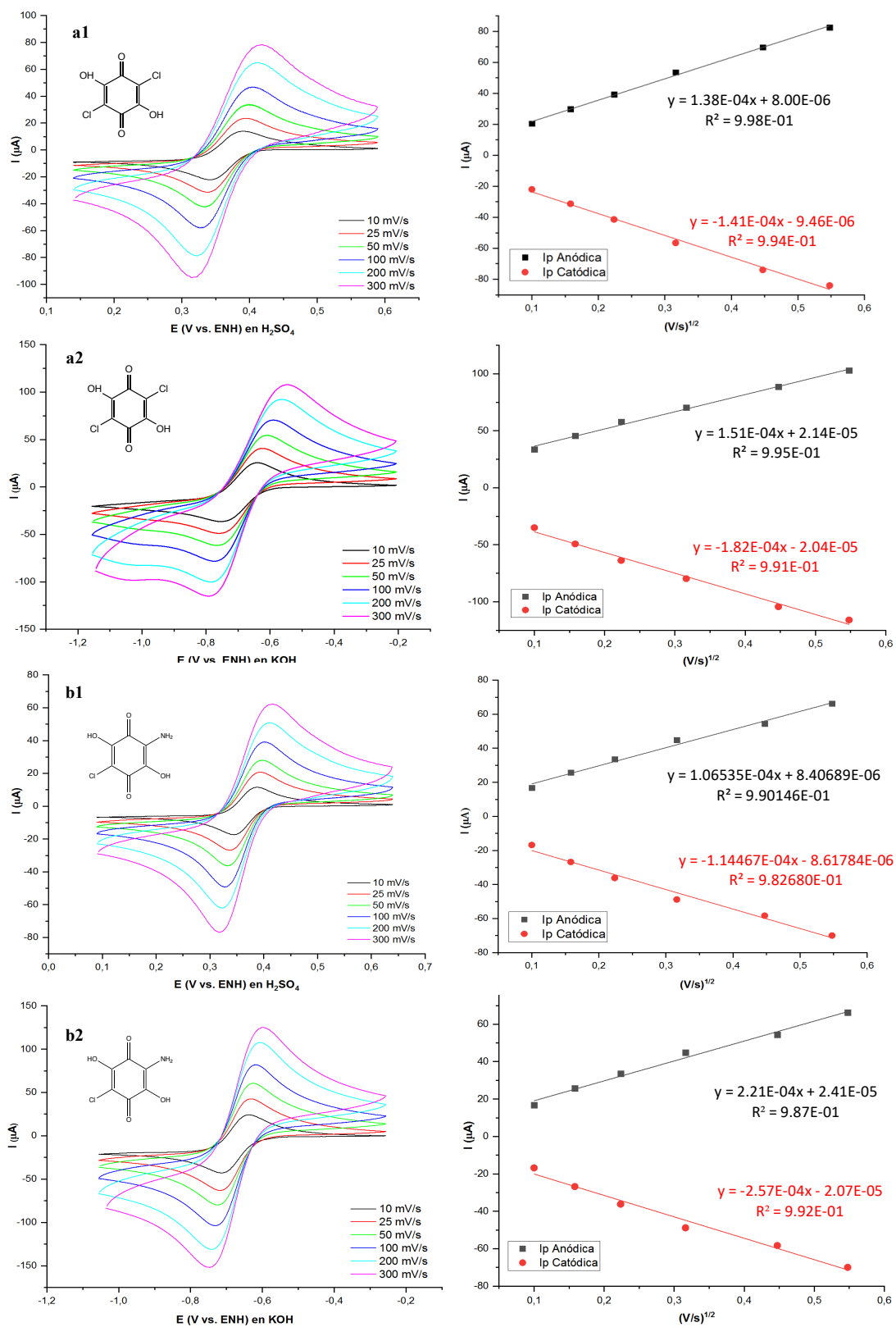


Figura 46. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (desde $10 mVs^{-1}$ hasta $300 mVs^{-1}$), y relación lineal de las corrientes pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de exploración, (I_{pa} e I_{pc} vs $v^{1/2}$), del ácido cloranílico (a) y de la especie sintetizada II (b) $5 mM$, en H_2SO_4 $0.05 M$ (1) y en KOH $1 M$ (2) respectivamente.

El compuesto obtenido a partir de la síntesis de 2,5-bis ((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53), también se estudio electroquímicamente por voltamperometría cíclica para evaluar sus propiedades redox en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M), alcalino (KOH 1 M) y en solvente orgánico (TBABF_4 0.1M / DMSO).

En la Figura 50 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el producto (VII, 53) así como para los precursores de síntesis, el ácido cloranílico (I) y el 2,5-diamino-1,2,4-triazol (V). Los parámetros electroquímicos de la reacción redox se evaluaron por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (Figura 47) y se resumen en la Tabla 12.

De manera general, en el voltamperograma a ventana amplia de la especie sintetizada (VII, 53) mostrado en la Figura 47 c, se identifican dos procesos redox distintos tanto en medio ácido, como en medio alcalino. En cuanto a los voltamperogramas cíclicos en medio orgánico, Figura 47 a3, b3 y c3, se observa una serie de reacciones de oxidación y de reducción de naturaleza no reversible ($\Delta E_p > 500 \text{ mV}$), por lo que, nuevamente, se descartó considerar al DMSO como solvente.

Los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido (10 mVs^{-1} hasta 300 mVs^{-1}), en ambos medios (Figura 48), evidencian que las reacciones redox corresponden a procesos controlados por difusión según la relación lineal observada ($R > 0.99$) a partir de los gráficos de corriente pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de exploración (I_{pc} e I_{pa} vs. $v^{1/2}$). Nuevamente, este resultado indica una cinética química rápida para todos procesos redox identificados. Sin embargo, se observa un aumento promedio en la separación entre los potenciales pico catódico y anódico ($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$) conforme se aumenta la velocidad de barrido, en concreto para la especie sintetizada VII en medio ácido. El aumento es de 12 mV para el primer par redox y de 28 mV para el segundo par y, de 8 mV y 24 mV para el primer y segundo par redox en medio alcalino.

Por otra parte, al comparar los voltamperogramas de la especie sintetizada (VII, 53) en la Figura 47 c, con cada una de las especies precursoras en medio acuoso, el ácido cloranílico (I) y el 2,5-diamino-1,2,4-triazol (II) (Figura 47 a y b respectivamente), se observa que los procesos redox son similares a los de las moléculas precursoras, y que además presentan potenciales de media onda ($E_{1/2}$) casi idénticos como se discute a continuación. Por ejemplo, según los parámetros electroquímicos calculados y reportados en la Tabla 12, con respecto a la evaluación en medio ácido de la especie sintetizada (VII, 53), ambos procesos redox se encontraron en la región anódica con potenciales de media onda de $E_{1/2} = 0.366 \text{ V}$ y $E_{1/2} = 0.888 \text{ V}$ para el par redox 1 y 2 respectivamente. Estos valores son prácticamente iguales a los valores determinados para el ácido

cloranílico, $E_{1/2} = 0.368$ V, y el 2,5-diamino-1,2,4-triazol, $E_{1/2} = 0.885$ V, en medio ácido. Por otra parte, en medio alcalino, la especie sintetizada (VII, 53), presentó un proceso redox en la región catódica a $E_{1/2} = -0.691$ V, y un segundo par redox en la región anódica a $E_{1/2} = 0.095$ V.

De igual manera que en medio ácido, estos valores de potencial corresponden a los potenciales registrados por las especies precursoras, $E_{1/2} = -0.681$ V para el ácido cloranílico y $E_{1/2} = 0.096$ V para el 2,5-diamino-1,2,4-triazol. Esta similitud en los valores de potencial de media onda, sugieren que la síntesis química del compuesto 2,5-bis((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53), no fue exitosa. Aquí, se considera que existió una limitación química para la formación del enlace covalente entre el átomo de carbono β electrofílico del ácido cloranílico y el átomo de nitrógeno de la amina primaria correspondiente al 2,5-diamino-1,2,4-triazol.

Adicionalmente, los potenciales redox determinados a partir de VC no corresponden con los potenciales redox (E°_{Teo}) calculados por HF/ DFT, para el producto de la reacción para la síntesis de 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il)amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VI, 52), $E^{\circ}_{Teo} = 0.319$ V, o bien, para el producto de la 2,5-bis((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53), $E^{\circ}_{Teo} = 0.285$ V. Estos resultados son consistentes con lo reportado para la caracterización por IR (sección 7.5.1, Figura 44 c y d) de las especies sintetizadas, en donde las bandas del espectro no corresponden a las especies deseadas, por lo que el compuesto deseado no habría sido sintetizado con éxito. El fallo en la síntesis de las especies deseadas podría ser consecuencia del impedimento estérico provocado por los grupos -OH del ácido cloranílico, los cuales dificultarían el ataque nucleofílico por parte del par de electrones libres del átomo de nitrógeno de las aminas primarias del 2,5-diamino-1,2,4-triazol.

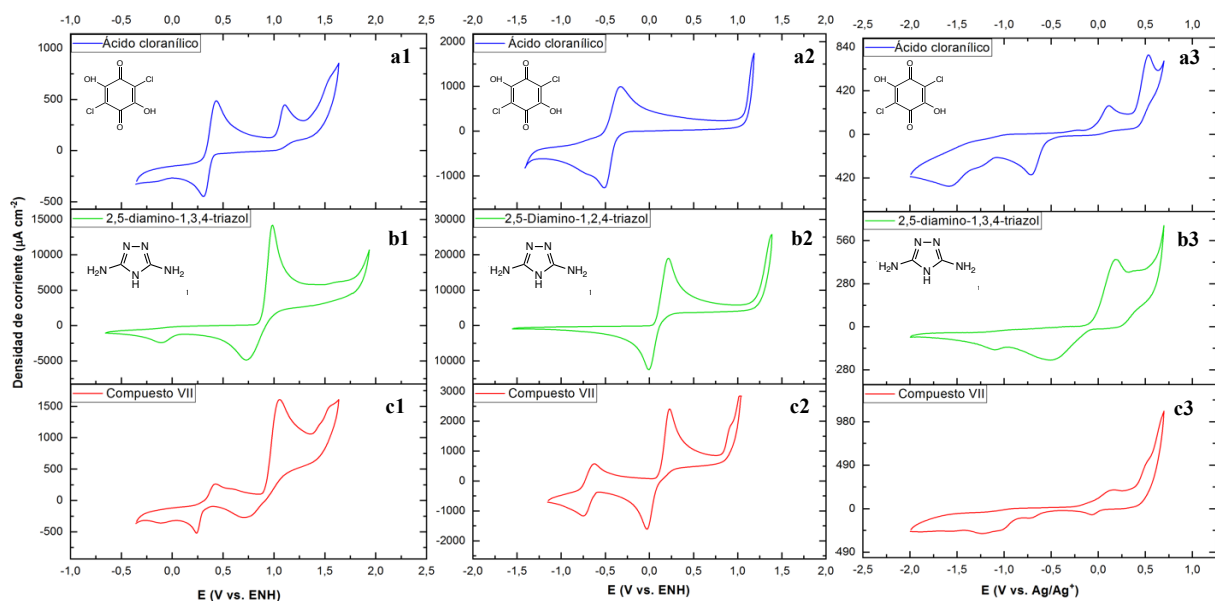


Figura 47. Voltamperogramas cíclicos de a) ácido cloranílico, b) 2,5-diamino-1,2,4-triazol, c) compuesto sintetizado VII, a una concentración de 5 mM y evaluados en medio ácido, H₂SO₄ 0.5 M (1), medio alcalino, KOH 1M (2), y solvente orgánico, 0.1 M TBATF₄/DMSO (3), a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹.

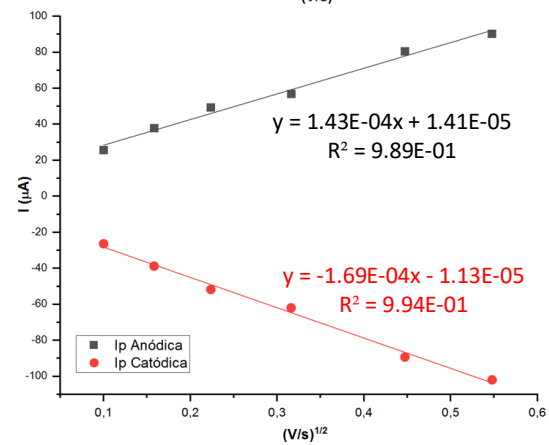
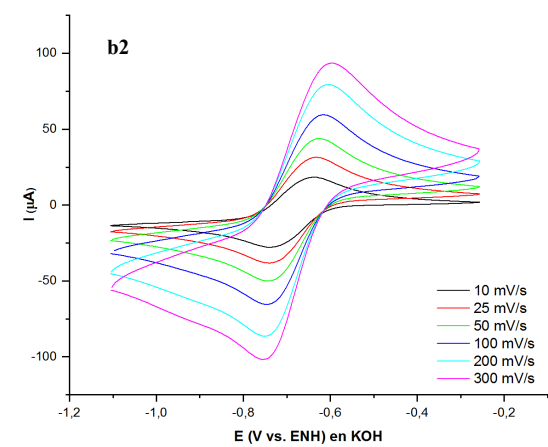
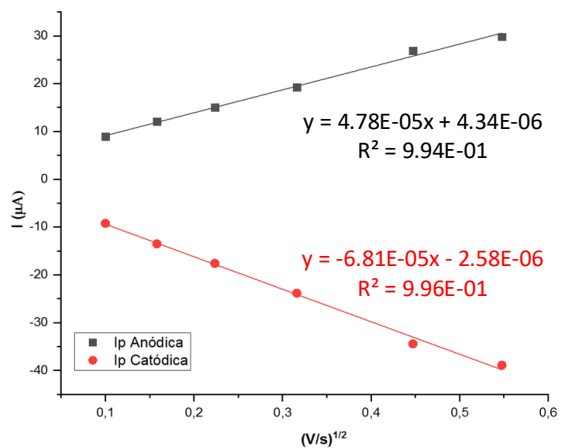
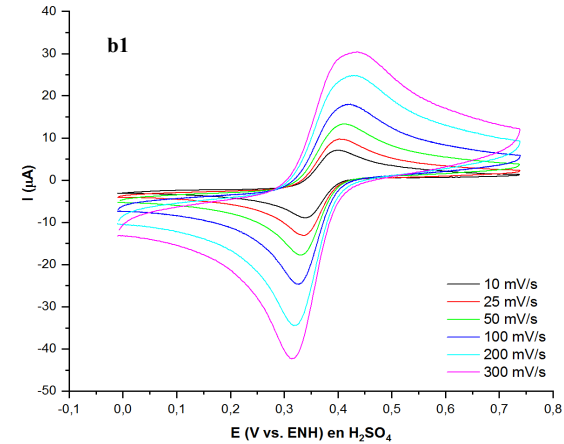
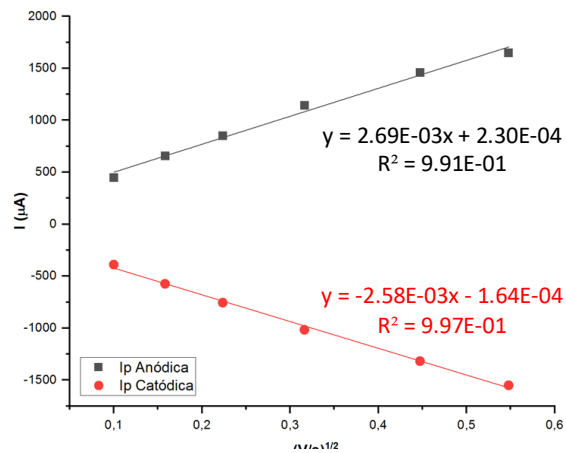
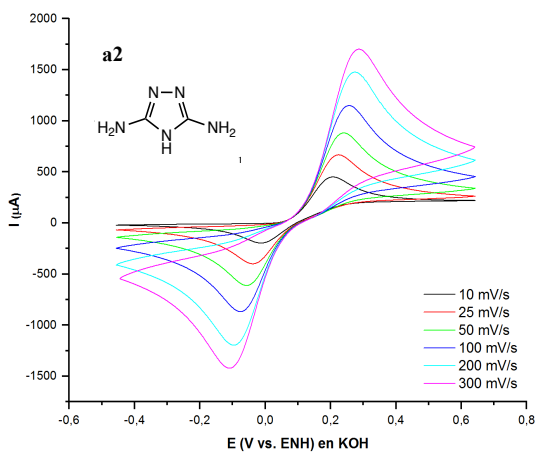
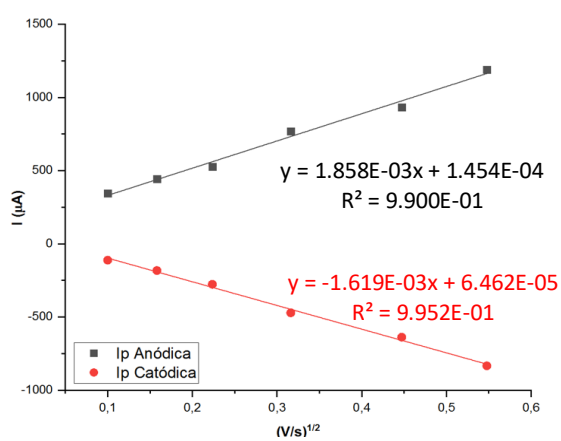
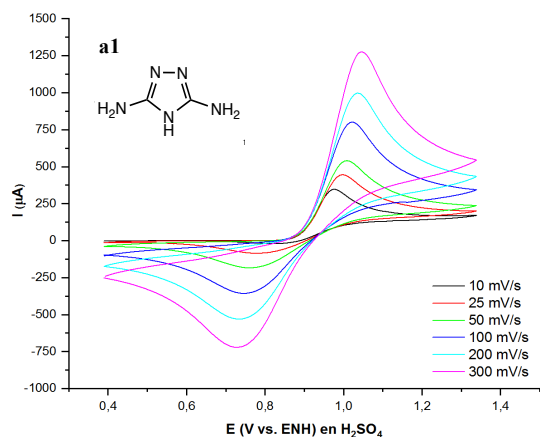
Tabla 12. Parámetros electroquímicos calculados mediante los estudios de voltamperometría cíclica.

COMPUESTO		E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	$E_{1/2}$	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	D_a	D_c
		(V)	(V)	(V)	(V)	(A)	(A)		(cm ² /s)	(cm ² /s)
H ₂ SO ₄	Ácido cloranílico (I)	0.441 ± 0.033	0.307 ± 0.018	0.134 ± 0.050	0.368 ± 0.003	42.21 ± 10.91	-45.81 ± 10.63	0.918 ± 0.026	1.50E-07 ± 1.02 E-7	1.74E-07 ± 9.45 E-8
	2,5-diamino-1,2,4-triazol (V)	1.024 ± 0.020	0.746 ± 0.024	0.278 ± 0.044	0.885 ± 0.002	802.80 ± 108.14	-520.29 ± 99.46	1.553 ± 0.089	4.533 E-5 ± 2.05 E-5	3.931 E-5 ± 1.97 E-5
	Ác. Cloranílico-Triazol 1:2 (VII)	0.394 ± 0.017	0.338 ± 0.012	0.056 ± 0.029	0.366 ± 0.003	31.03 ± 11.40	-35.08 ± 11.57	0.875 ± 0.061	1.597 E-7 ± 1.21 E-7	2.059E-07 ± 1.38 E-7
		1.021 ± 0.033	0.755 ± 0.039	0.266 ± 0.071	0.888 ± 0.003	102.36 ± 17.0	-64.95 ± 15.71	1.599 ± 0.147	8.034E-7 ± 3.09 E-7	7.899E-7 ± 2.85 E-7
KOH	Ácido cloranílico (I)	-0.597 ± 0.018	-0.765 ± 0.009	0.168 ± 0.027	-0.681 ± 0.006	80.76 ± 23.39	-87.82 ± 17.08	0.915 ± 0.043	4.97 E-7 ± 3.30 E-7	6.47 E-7 ± 3.45 E-7
	2,5-diamino-1,2,4-triazol (V)	0.25 ± 0.008	-0.058 ± 0.016	0.308 ± 0.023	0.096 ± 0.005	1220.31 ± 73.25	-1.104.36 ± 93.90	1.107 ± 0.031	1.25 E-4 ± 2.39 E-5	1.13 E-4 ± 2.33 E-5
	Ác. Cloranílico-Triazol 1:2 (VII)	-0.63 ± 0.011	-0.752 ± 0.006	0.121 ± 0.006	-0.691 ± 0.009	77.2 ± 18.44	-79.96 ± 16.78	0.961 ± 0.036	4.75E-7 ± 1.69E-7	5.96E-07 ± 1.89 E-7
		0.228 ± 0.030	-0.037 ± 0.033	0.265 ± 0.063	0.095 ± 0.03	197.52 ± 30.56	-187.87 ± 33.83	1.055 ± 0.037	3.48E-6 ± 1.17E-6	3.22E-6 ± 1.21E-6

Parámetros determinados por voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0.5 M y KOH 1 M, a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. Los potenciales se presentan con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE)

Los parámetros calculados fueron obtenidos después de realizar la correspondiente corrección de la línea base y se reportan como la media.

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}; E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$$



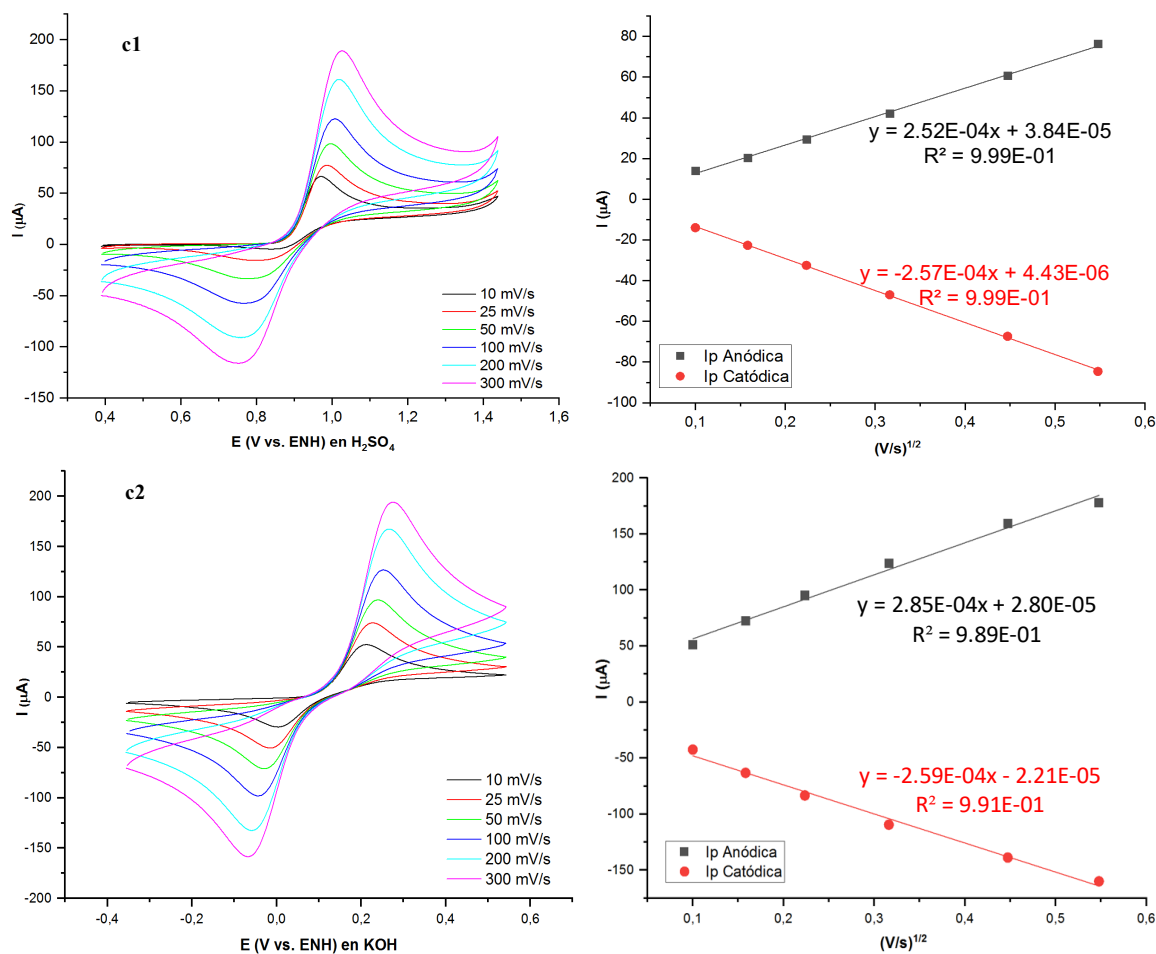


Figura 48. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (10 mV/s - 300 mV/s) y diagramas de corrientes pico anódica y catódica frente a la velocidad de barrido, $v^{1/2}$ (mV/s) $^{1/2}$, de a) 2,5-diamino-1,2,4-triazol, b) par redox 1 del compuesto sintetizado VII, c) par redox 2 del compuesto sintetizado VII, en H₂SO₄ 0.05 M (1), y en KOH 1 M (2) respectivamente.

Otra probable explicación es que, en base a lo mencionado en algunas investigaciones relacionadas, el compuesto deseado no habría sido formado debido a que un complejo de transferencia de carga entre ambos reactivos haya tenido lugar. Se sabe que las moléculas heterocíclicas que poseen átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre con electrones no enlazantes, son capaces de actuar como especies donadoras de electrones y formar complejos de transferencia de carga con moléculasceptoras de electrones π tales como las quinonas.^{125–128}

Investigaciones recientes han demostrado que los enlaces de hidrógeno podrían funcionar como puentes eficientes para mediar la transferencia de electrones entre especies unidas e iniciar la llamada transferencia de electrones acoplados a protones (Figura 49).^{121,123,129,130}

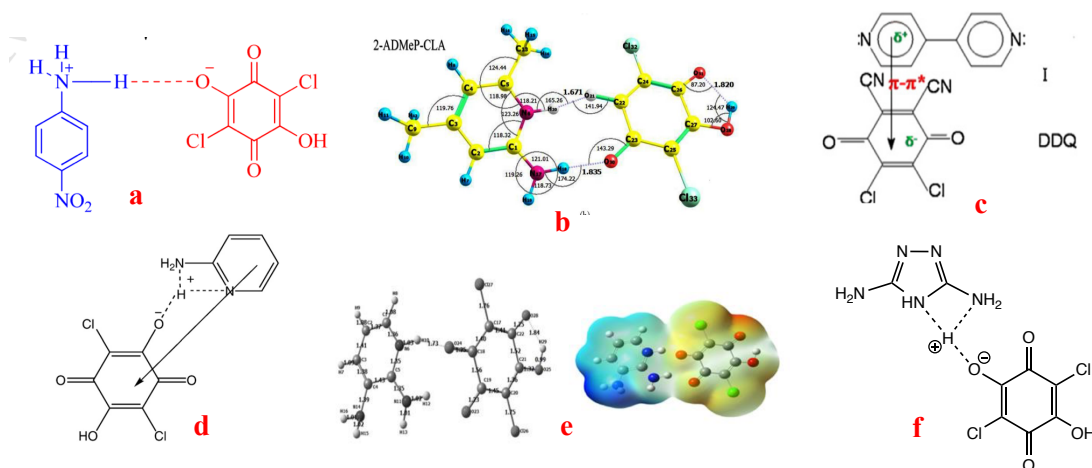


Figura 49. Representación esquemática de algunos complejos de transferencia de carga formados a través de puentes de hidrógeno entre quinonas y compuestos aromáticos heterocíclicos que poseen átomos con pares de electrones libres. a¹³¹, b¹²¹, c¹²⁸, d¹²³, e¹³², y f que corresponde probablemente al complejo formado en este caso.

Sin embargo, aunque los potenciales de media onda y los espectros de IR del compuesto sintetizado sugieran que no fue posible llevar a cabo la síntesis de la molécula deseada, al analizar los valores de los parámetros electroquímicos reportados en la [Tabla 12](#), se observa como la separación de picos (ΔE_p), y la relación I_{pa}/I_{pc} , se vieron modificados con respecto a los valores presentados por las especies precursoras. Por ejemplo, en medio ácido a 100 mVs^{-1} , la amplitud entre el pico catódico y anódico (ΔE_p) del primer par redox de la especie sintetizada, se ve reducida en 78 mV alcanzando un valor de $\Delta E_p = 56 \text{ mV}$, en comparación con el $\Delta E_p = 134 \text{ mV}$ presentado por el ácido cloranílico, es decir que, en lo que respecta al primer proceso redox observado, la cinética de transferencia de electrones se vio favorecida al combinar ambos compuestos. Por otra parte, al observar el comportamiento del segundo par redox, $E_{1/2} = 0.888 \text{ V}$, el ΔE_p se vio disminuido únicamente en 12 mV al compararlo con el par redox observado en $E^{1/2} = 0.885 \text{ V}$ para el 2,5-diamino-1,2,4-triazol. Con respecto a la relación entre las corrientes pico anódica y catódica en medio ácido, en ambos pares redox esta relación se observó más alejada de la unidad, $I_{pa}/I_{pc} = 0.875$ y 1.599 , en comparación con los valores obtenidos por sus moléculas precursoras.

Por su parte los coeficientes de difusión (D_a) obtenidos en medio ácido a partir de la relación lineal de la corriente máxima catódica y anódica con la raíz cuadrada de la velocidad de exploración (I_{pc} e I_{pa} vs. $v^{1/2}$) ilustrada en la [Figura 57](#), fueron de $1.59 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $8.03 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para el primer y segundo par redox respectivamente. Las especies precursoras alcanzaron valores de $1.503 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el ácido cloranílico y sorprendentemente el 2,5-diamino-1,2,4-triazol mostró valores de $4.533 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, los cuales corresponden a valores ideales para asegurar que la

especie difunda libremente y de manera rápida en la solución, asegurando así evitar problemas asociados con la transferencia de masa.

En medio alcalino, la separación de potencial de pico anódico y catódico del compuesto sintetizado (VII) también se vio reducida, por 47 mV para el primer par redox y, 43 mV para el segundo par redox con respecto a las especies precursoras. La relación entre las corrientes pico se vio favorecida para ambos pares redox a diferencia de lo que se observó en medio ácido, alcanzado valores muy cercanos a la unidad con respecto a moléculas precursoras, $I_{pa} / I_{pc} = 0.961$ y 1.055 . Esto indica que efectivamente, por lo menos en medio básico, el comportamiento redox de ambos pares se vio favorecido al mejorar los criterios de reversibilidad como lo son la relación $I_{pa}/I_{pc} \approx 1$, y al disminuir los valores de ΔE_p

En lo que respecta a los coeficientes de difusión como se reporta en la [Tabla 12](#), se obtuvieron valores de $4.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $3.48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el primer y segundo par, respectivamente. El coeficiente para el primer par se asemeja bastante al obtenido por el ácido cloranílico, $4.97 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, el coeficiente de difusión para el segundo par redox es de dos ordenes de magnitud más lento que el observado para el 2,5-diamino-1,2,4-triazol, el cual presentó un coeficiente de difusión de $1.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valor que es aún más alto que el valor determinado para la misma especie en medio ácido. Por lo tanto, se sugiere que el 2,5-diamino-1,2,4-triazol por sí solo puede ser considerado como un excelente electrolito redox para almacenamiento de energía en baterías de flujo con electrolitos alcalinos al presentar, reversibilidad ideal, una cinética redox rápida y una excelente difusión.

Finalmente, es importante mencionar que los estudios por voltamperometría cíclica correspondientes al producto de síntesis de la 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il)amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VI, 52) no se reportan debido a que el producto obtenido es idéntico al producto de la reacción para la formación de 2,5-bis ((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53, [Figura 47 c](#)). Este hecho confirma, además, que el aumento de la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de especie para la sustitución nucleofílica no influyeron para llevar a cabo la síntesis de la especie deseada con éxito.

7.5.3. Ultravioleta-visible

Los efectos electrodonadores o electroattractores de los sustituyentes en el anillo de la quinona afectan directamente las propiedades fisicoquímicas del sistema, las cuales están directamente

relacionadas con su comportamiento electroquímico. La espectroscopia UV-Vis es una técnica que permite identificar las interacciones electrónicas entre las quinonas y los grupos sustituyentes.

Esto se asocia a que un gran número de moléculas orgánicas son capaces de absorber energía en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético y, como resultado, se promueven transiciones electrónicas de niveles energéticos menores a niveles de mayor energía. Estas transiciones electrónicas, por lo tanto, proporcionan el grado de conjugación de un compuesto en particular.⁹⁶

Por lo anterior, los compuestos reportados y discutidos en la sección anterior (Sección 7.5.2) se estudiaron por espectroscopia de UV-Vis con la finalidad de alcanzar un conocimiento adicional sobre estos (Figura 59). En el espectro del compuesto sintetizado en la reacción por la obtención de 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona II (Figura 59, espectro color rojo), se identifican cinco regiones de absorción distintas: la primera banda ancha de intensidad muy débil aparece en $\lambda=507$ nm debido a la transición $n\rightarrow\pi^*$ del grupo C=O, la cual es generalmente no permitida, sin embargo, se observa en grupos carbonilo conjugados como es el caso del sistema quinona. Además, se identifica una banda de absorción con gran intensidad a ~ 331 nm debido a la transición $n\rightarrow\pi^*$ por el grupo N-H,⁶⁸ la cual se encuentra traslapada en muchos casos. Se observa una tercera banda de absorción en $\lambda=322$ nm asociada a la transición $\pi\rightarrow\pi^*$ de los grupos C=O y C=C aromático, y una cuarta y quinta banda en $\lambda= 210$ nm y 246 nm asociadas a la transición $\pi\rightarrow\pi^*$ del grupo C=C aromático. Cada una de estas transiciones se indican en el espectro correspondiente de la Figura 50.⁶⁸

La Figura 50 muestra además el espectro de absorción del ácido cloranílico (precursor) en color gris. Entonces, al comparar el espectro de la 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (II) (espectro rojo) con el del ácido cloranílico, se puede observar que las bandas de absorción situadas en 207 nm y 307 nm para el ácido cloranílico se desplazan hacia longitudes de onda mayores (desplazamiento batocrómico) cuando se sustituye con los grupos -NH₂ en la quinona, asimismo, se presenta una disminución en la intensidad de las bandas de absorción (efecto hipocrómico). Estos cambios se originan por la adición de un nuevo grupo funcional amina al sistema, por lo que, aumenta la probabilidad de las transiciones $\pi\rightarrow\pi^*$. Aquí, se sugiere que los pares de electrones libres de la amina producen un aumento en la conjugación de la molécula y, por lo tanto, un efecto batocrómico sobre las transiciones $\pi\rightarrow\pi^*$ de C=O por resonancia. De igual manera se observa un efecto hipsocrómico en las bandas de absorción situadas en 246 nm y 507 nm.

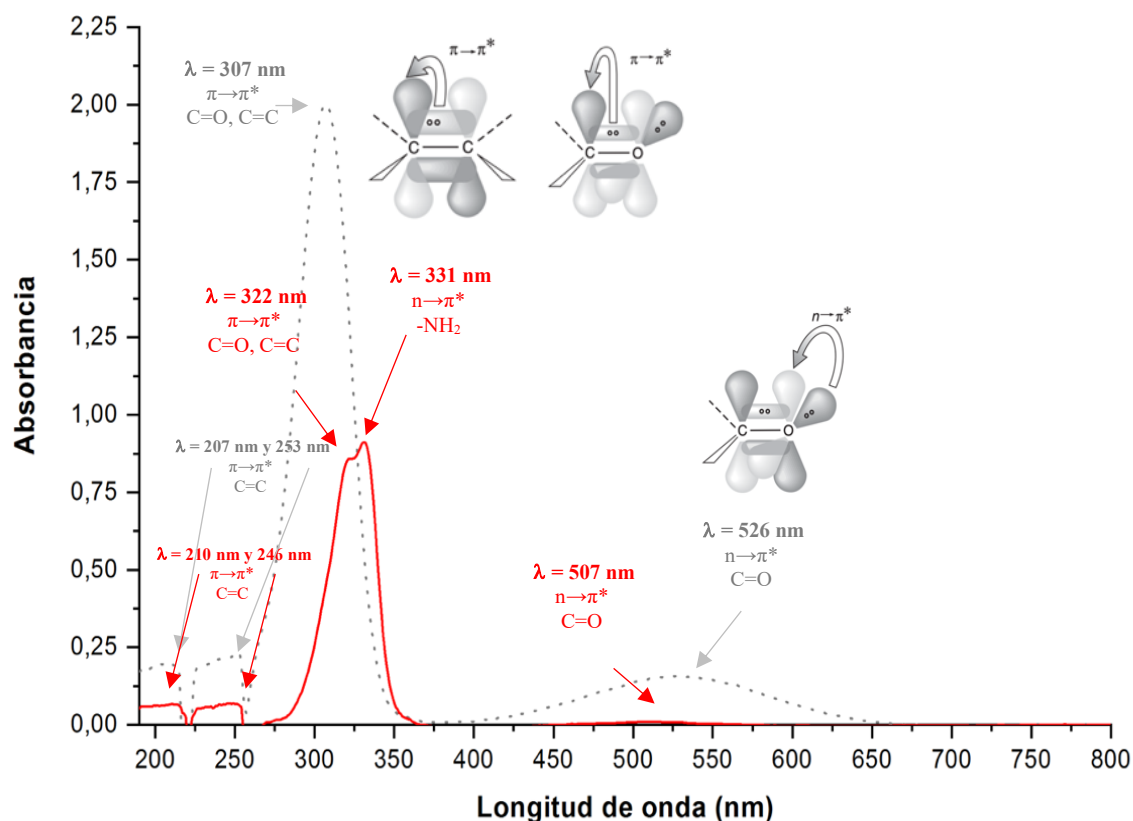


Figura 50. Espectros de absorción UV-Vis del ácido cloranílico (línea gris punteada) y del compuesto obtenido en la síntesis de la 2,5-diazido-3,6-dihidrociclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (II) (línea roja continua).

En el espectro UV-Vis de los compuestos sintetizados **VI** (línea continua roja) y **VII** (línea continua azul) (Figura 51), se identifican cuatro regiones de absorción. Sin embargo, las bandas de absorción se identifican a longitudes de onda similares, lo que resulta consistente con los espectros de IR previamente discutidos (Figura 44 c y d). La primera banda ancha de intensidad muy débil aparece en $\lambda=522$ nm y 521 nm para **VII** y **VI** respectivamente, esta banda aparece debido a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos $C=O$, la cual, como ya se mencionó, generalmente es no permitida, pero se observa en grupos carbonilo conjugados como es el caso de las quinonas. También se observa para ambos compuestos una segunda banda de absorción de alta intensidad en $\lambda=313$ nm asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos $C=O$ y $C=C$ aromático. Una tercera y cuarta banda aparecen en $\lambda=244$ nm y 209 nm para **VII**, y $\lambda=224$ nm y 201 nm para **VI**, todas ellas asociadas a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos $C=C$ aromáticos. Aquí, es importante resaltar que la intensidad de las bandas es distinta, principalmente, para la banda identificada a 331 nm. El espectro correspondiente a la especie precursora, el 2,5-diamino-1,2,4-triazol (línea punteada gris), solo exhibe una absorción de baja intensidad a $\lambda=258$ nm la cual se asocia a una transición electrónica del anillo triazólico $\pi \rightarrow \pi^*$.¹³³

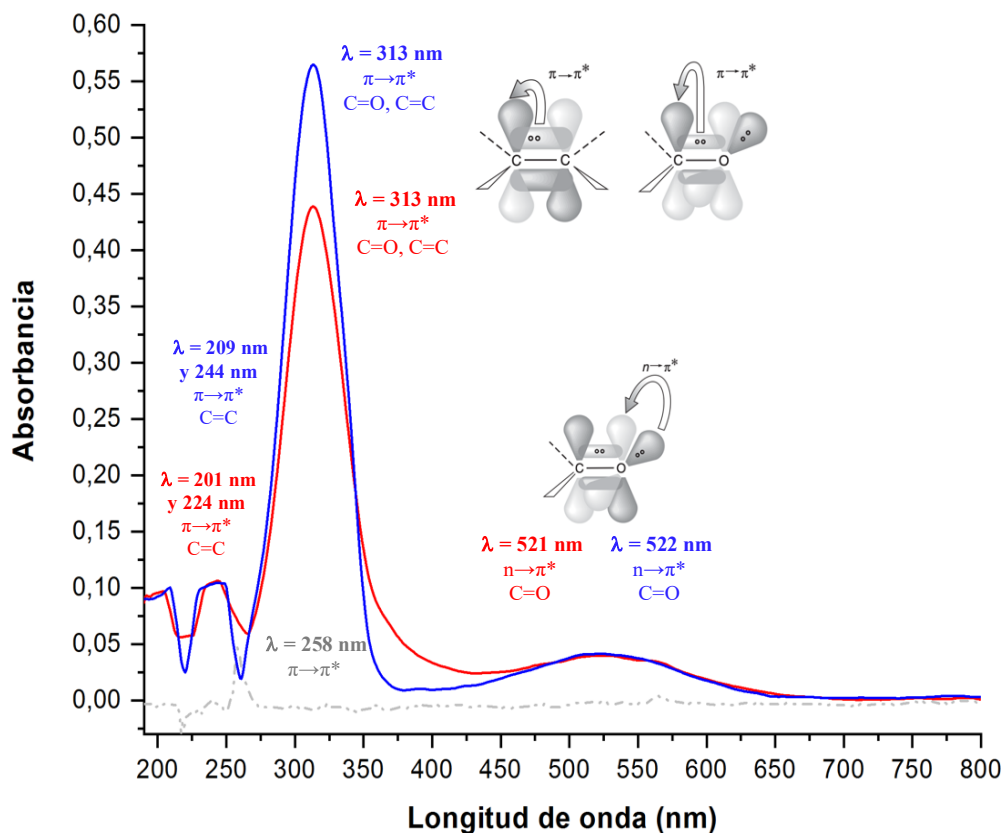


Figura 51. Espectros de absorción UV-Vis del 2,5-diamino-1,2,4-triazol (línea gris punteada) y de los compuestos obtenidos a partir de las síntesis de 2-((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino)-5-cloro-3,6-dihidróxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VI) (línea continua roja) y 2,5-bis((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino)-3,6-dihidróxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII) (línea continua azul).

Al comparar este espectro UV con el mostrado para el ácido cloranílico en la Figura 51, se puede observar que, las bandas de absorción situadas en 522 nm y 521 nm, son levemente desplazadas hacia longitudes de onda menores, con disminución en la intensidad de las bandas de absorción.

Por otra parte, la segunda banda observada en 313 nm se encuentra a una mayor longitud de onda que para el caso del ácido cloranílico (desplazamiento batocrómico). Esto se asocia a una interacción entre la quinona, la cual es una especie aceptora de electrones, con el triazol, que es una especie donadora de electrones.^{121,123,129,130} De esta forma, se sugiere que aumenta la conjugación en la molécula y, con ello, la probabilidad de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=C y C=O. Sin embargo, se observa que la intensidad de estas bandas es menor con respecto a la molécula precursora. De igual manera, se observa un efecto hipsocrómico e hipocrómico en las bandas de absorción situadas en 244 nm y 224 nm para VII y VI respectivamente, mientras que para las bandas situadas en 209 nm para VI y 201 nm para VII, la primera banda se encuentra

desplazada a mayores longitudes de onda y la segunda a menores longitudes de onda en comparación a la molécula precursora.

Con base a estos resultados, se confirma que la molécula de interés no fue sintetizada exitosamente y, no obstante, el ácido cloranílico al ser una especie con dos C=O, permite realizar una interacción por puentes de hidrógeno con especies próticas. El efecto hipsocrómico de la banda a 313 nm, podría sugerir el decremento en la concentración del C=O por la formación del puente de hidrógeno con la amina del triazol,^{121,123,129,130} pero sin llegar a concretar la adición a la quinona. Estudios en la diferencia de concentración del triazol en la solución con la quinona, podrían contribuir a reforzar esta suposición.

7.5.4. Resonancia Magnética Nuclear de ¹H

Con la finalidad de confirmar la síntesis y formación de los compuestos de interés se realizó la caracterización por espectroscopía de RMN ¹H. En este estudio, se esperaba identificar señales relacionadas con las especies obtenidas en las síntesis químicas. Sin embargo, los espectros de RMN de ¹H de los compuestos sintetizados no revelaron alguna señal de interés que permitiera elucidar las estructuras de las especies sintetizadas (Figura 52 a1 y a2). Para este estudio, los espectros de RMN de ¹H se llevaron a cabo en DMSO deuterado con una resolución de 400 MHz.

El espectro obtenido para el compuesto 2,5-diazido-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (II) se muestra en la Figura 52 a1. Los resultados desafortunadamente no revelaron señal alguna asociada a los grupos -OH de la quinona ni a los protones del grupo amina, tal como se identificó para los espectros de IR. En el caso del espectro de RMN correspondiente a VII, Figura 52 a2, solo se observa una banda ancha aproximadamente a 6.5 ppm, correspondiente a aminas aromáticas, pero de igual manera no se observan los protones de los grupos -OH de la quinona. De acuerdo a estos resultados, se sugiere que las muestras sintetizadas posiblemente contienen diferentes subproductos de reacción lo que impide la identificación de los grupos de interés por RMN, por lo que, es necesario mejorar los procesos para purificar los compuestos sintetizados. El espectro de RMN de VI se muestra en la parte de anexos, Figura 67.

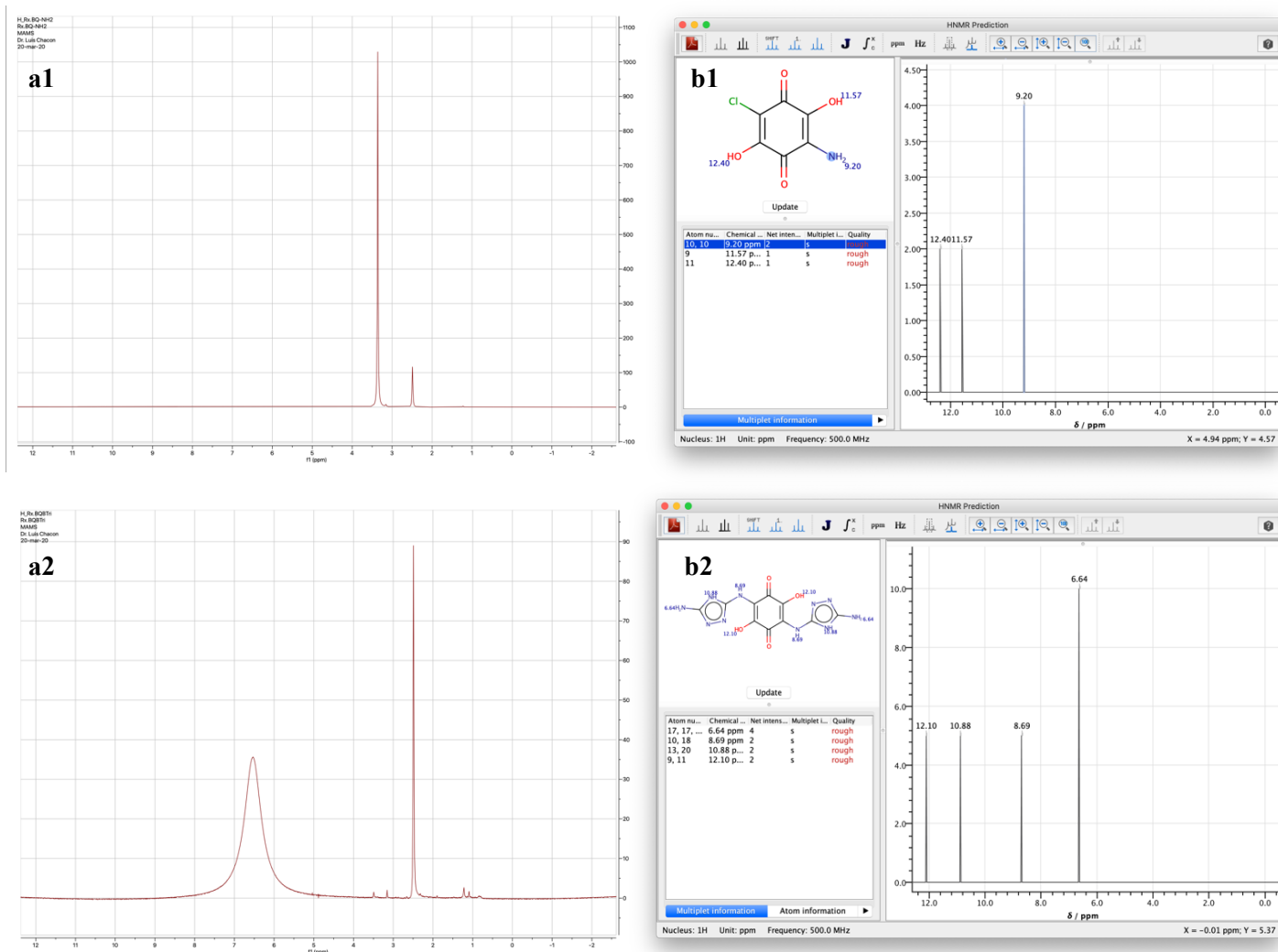


Figura 52. Espectros de ¹H-RMN de los productos de reacción II (a1) y VII (a2). También se muestra la predicción de espectros de ¹H-RMN realizada mediante Marvin Sketch (b1, b2) para comparar los resultados obtenidos.

7.6. Prueba de solubilidad

Las pruebas de solubilidad de los materiales sintetizados y sus moléculas precursoras se realizaron en solvente acuoso en medio ácido y básico ya que, de acuerdo a los estudios electroquímicos, fue dónde las especies demostraron un comportamiento redox adecuado para su uso en BFR. Los resultados de solubilidad se presentan en la [Tabla 13](#) y se discuten a continuación.

Primero, la solubilidad del ácido cloranílico en los medios evaluados no alcanzó concentraciones de más de 0.018 mol·L⁻¹. Estos resultados eran de esperarse si se relacionan con la energía de solvatación calculada por HF/DFT ($\Delta G^{\circ}_{solv} = -28.55 \text{ kJmol}^{-1}$) ya que no fueron lo suficientemente negativas con respecto al valor de ΔG°_{solv} establecido. La limitación en la solubilidad se asocia a los grupos halógeno (-Cl) presentes en la estructura del ácido cloranílico ya

que, como lo reportan otros estudios, la mayoría de las quinonas sustituidas con halógenos son generalmente insolubles en agua y limitan su uso práctico en baterías de flujo redox acuosas.¹³⁴ En seguida, la solubilidad del segundo precursor, 2,5-diamino-1,2,4-triazol, alcanzó solubilidades bastante altas en los medios acuosos estudiados, $> 2.69 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabla 14), incluso mayor a derivados de quinonas y otros compuestos orgánicos reportados como electrolitos redox. Este resultado se debe a que los triazoles representan una familia de compuestos orgánicos heterocíclicos de naturaleza soluble en medio acuoso ya que poseen heteroátomos como el nitrógeno en su estructura, además, de aminas primarias, las cuales son capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua y, así, facilitar la solvatación de la especie. Sin embargo, la energía de solvatación calculada para el 2,5-diamino-1,2,4-triazol mediante HF/DFT fue de $-41.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ siendo más negativa que la registrada para el ácido cloranílico, pero más positiva que el valor de referencia establecido de ΔG_{solv}° como criterio de solubilidad en medio acuoso ($< -81.5 \text{ kJ mol}^{-1}$). En este caso, se sugiere que, al no ser un compuesto con una base de quinona, el criterio de solubilidad a partir de la energía de solvatación para este tipo de compuestos pudiera ser diferente que el de las quinonas.

De acuerdo a los cálculos teóricos, los compuestos derivados de quinonas que resultaron prometedores para su síntesis química, se esperaba que fueran soluble según su valor de energía de solvatación. Desafortunadamente, su síntesis química no fue exitosa como se discutió previamente considerando los resultados de la caracterización espectroscópica y electroquímica. En consecuencia, la solubilidad del compuesto obtenido fue muy limitada en comparación con lo que se esperaba por lo estimado in silico en medio acuoso. Por ejemplo, la máxima solubilidad del compuesto sintetizado a partir de la síntesis de 2,5-diazido-3,6-dihidroxiclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (II), fue de $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en H_2O . Asimismo, la especie obtenida a partir de la Reacción 3, síntesis de 2,5-bis ((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidroxiclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 50), presentó una solubilidad de 0.01 mol L^{-1} en KOH mientras que en agua y medio ácido fue tan solo de $<0.003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Estos resultados indican que los compuestos obtenidos a partir de las reacciones para la síntesis de II y VII no son en absoluto viables para el diseño de una BFR, descartando su uso posterior. Por el contrario, la especie precursora, 2,5-diamino-1,2,4-triazol, presentó una solubilidad muy atractiva en medio lo que indica que su uso en una BFR permitiría obtener altas densidades de energía con un potencial redox aceptable. Sin embargo, es necesario desarrollar investigaciones adicionales para fundamentar ampliamente su viabilidad como electrolito redox y evaluar su capacidad para almacenamiento de energía a escala de

laboratorio en un prototipo de BFR ya que, a la fecha, no ha sido reportado que este compuesto orgánico se considere como un candidato para el diseño de baterías de flujo.

Tabla 13. Resultados de las pruebas de solubilidad reportados como el valor de la media \pm desviación estándar.

Compuesto	H ₂ O	H ₂ SO ₄ 0.5 M	KOH 1M
Ácido cloranílico (I, 48)	0.018 \pm 0.0013	0.005 \pm 0.0003	0.014 \pm 0.0018
2,5-Diamino-1,2,4-triazol (V,56)	2.693 \pm 0.0745	5.060 \pm 0.0355	3.521 \pm 0.1397
Ác. Cloranílico-Triazol 1:2 (VII)	0.003 \pm 0.0005	0.003 \pm 0.0002	0.01 \pm 0.0016
Ácido cloranílico-NH ₂ (II)	0.060 \pm 0.0031	< 0.005	< 0.005

8. CONCLUSIONES

En este estudio se estableció un método altamente preciso para el cálculo teórico del E° de moléculas orgánicas en solvente acuoso basado en cálculos teóricos *ab initio*/DFT con el empleo del funcional híbrido B3LYP 6-311++G(d,p). El ajuste lineal alcanzado en el método de calibración ($R^2 = 0.997$) y el bajo error cuadrático medio observado (0.0142 V) sugieren una precisión en cuanto al cálculo de E° superior a diversos estudios computacionales reportados en la literatura.

A partir del método por cálculos teóricos con el funcional híbrido B3LYP 6-311++G(d,p), se realizó un cribado molecular mediante el cálculo del $E^\circ_{Teó}$ y $\Delta G^\circ_{(solv)}$ de 56 especies a base de quinonas. De los resultados, se identificaron 8 especies derivadas de la 1,4-BQ que cumplieron con un valor de $E^\circ_{Teó}$ adecuado para su aplicación como electrolitos negativos o como electrolitos positivos en una BFR y, con un valor mínimo de $\Delta G^\circ_{(solv)}$ (-81kJ/mol). Dentro de estas especies, cuatro especies resultaron candidatas para su uso como electrolito negativo (43, 47, 52 y 53) y cuatro especies como electrolito positivo (31, 32, 41 y 50). De estos resultados, es posible proponer la síntesis química de un sistema redox acuoso de quinonas a partir de cálculos teóricos para su aplicación en baterías de flujo redox con un potencial de celda de ≈ 0.65 V y con buena solubilidad en medio acuoso.

Adicionalmente, los cálculos teóricos permitieron identificar una relación entre los niveles de las energías de los orbitales moleculares, HOMO y LUMO, de las especies consideradas en el método de calibración y el $E^\circ_{Teó}$ por lo que fue posible desarrollar dos modelos para el cálculo del E° de especies derivadas de quinonas a partir de las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de la molécula investigada. Los resultados del E° por este método son comparables con los cálculos teóricos para el E° realizados mediante el funcional híbrido B3LYP 6-311++G(d,p). Este método alternativo, tiene la ventaja de que se reducen en gran medida los esfuerzos computacionales requeridos para el cálculo del $E^\circ_{Teó}$. Sin embargo, se observó que el cálculo teórico del E° a partir de los modelos para el HOMO o LUMO es aceptable solo para especies derivadas de benzoquinonas y naftoquinonas, de lo contrario el error en el E° de quinonas con más de dos anillos bencénicos aumenta.

Además, mediante los cálculos teóricos se identificó una relación entre los niveles de las energías de los orbitales moleculares de las especies calculadas y el $E^\circ_{Teó}$, relación mediante la cual fue posible desarrollar dos ecuaciones ([Ecuaciones 32 y 33](#)) para el cálculo del E° de especies

derivadas de quinonas a partir únicamente de las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de la molécula en cuestión, disminuyendo en gran medida el esfuerzo computacional requerido para el cálculo del $E^{\circ}_{Teó}$.

De las especies de quinonas candidatas para su síntesis de acuerdo a los resultados del cribado molecular, se llevó a cabo la síntesis de 2,5-dihidroxi-3,6-bis(4- (hidroximetil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)ciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (IV, 50), 2-((5-amino-4*H*-1,2,4-triazol-3-il)amino)-5-cloro-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (VI, 52) y 2,5-bis((5-amino-4*H*-1,2,4-triazol-3-il)amino)-3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dien-1,4-diona (VII, 53). Sin embargo, en base a los resultados correspondientes a la caracterización química de los compuestos obtenidos, se concluye que las especies diseñadas a partir de los cálculos teóricos HF/DFT no fueron sintetizadas exitosamente.

A partir de los estudios realizados por voltamperometría cíclica y de los parámetros electroquímicos calculados, se identificó al 3,5-diamino-1,2,4-triazol como una especie con propiedades electroquímicas interesantes para su aplicación en baterías de flujo redox en medio alcalino, y de la cual no se encuentra evidencia hasta el momento de su estudio como posible electrólito redox para aplicaciones de almacenamiento de energía en baterías de flujo. En medio alcalino, esta especie presentó un proceso redox ubicado en la región anódica, a potenciales de $E_{1/2} = 0.096$ V, el cual posee una relación entre corrientes pico bastante cercana a la unidad, $I_{pa} / I_{pc} = 1.1$ señalando un buen grado de reversibilidad. Además, los coeficientes de difusión reportados (D_a), $1.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, aseguran que esta especie difunde uno o dos ordenes de magnitud más rápido que las especies metálicas que actualmente se emplean como electrolitos redox en baterías de flujo basadas en óxidos metálicos como las baterías de flujo de vanadio. Por otra parte, la solubilidad mostrada por esta especie en todos los solventes acuosos fue superior a $2.69 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, lo cual inmediatamente la convierte en una especie candidata para su implementación como electrólito redox positivo en baterías de flujo alcalinas. Estos valores altos de solubilidad permitirían obtener una densidad de energía superior a las especies metálicas que solo llegan a alcanzar solubilidades de hasta $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.^{135,136} Esto aunado a su pequeño tamaño molecular ($99.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) y a su transferencia simultánea de dos electrones en medio acuoso, permitiría obtener una capacidad específica de hasta 540.88 mAhg^{-1} , valor que se encuentra por encima de la media conforme a lo reportado para especies orgánicas,¹³⁷ e incluso por encima de valores alcanzados por algunas especies en baterías de litio.¹³⁸ La única característica observada que en este caso podría limitar su uso como electrólito redox, corresponde a la separación entre los potenciales pico observados, $\Delta E_p = 308 \text{ mV}$. Sin embargo, los altos valores en los coeficientes de difusión calculados

permitirían solventar los problemas asociados al transporte de masa de la especie. Además, se encuentran reportados otros materiales orgánicos con muy bajas solubilidades y una separación entre los potenciales pico de oxidación/reducción similares, que han sido propuestos como candidatos a electrolitos en baterías de flujo redox alcalinas, como es el caso de las aloxazinas,¹³⁹ por lo cual se prevé que esta especie posea un mayor potencial para su aplicación como especie electroactiva positiva en baterías de flujo alcalinas.

9. TRABAJO A FUTURO

Se plantea mejorar los procesos de síntesis y purificación de los productos para la obtención de las especies identificadas mediante los cálculos teóricos en el cribado molecular.

Se proyecta la búsqueda continuada de especies redox orgánicas para aplicaciones de almacenamiento de energía en BFR acuosas en base al método computacional desarrollado y validado en la presente investigación.

Es necesario realizar pruebas complementarias para evaluar el desempeño del 2,5-diamino-1,2,4-triazol en una celda de flujo redox, ya que los parámetros electroquímicos calculados permiten situar a esta especie como un electrolito muy prometedor para una batería de flujo alcalina, sin embargo, la evaluación de su desempeño en aplicaciones prácticas de almacenamiento de energía dentro de la celda de la BFR determinara su viabilidad real.

10. REFERENCIAS

1. Zhang, H., Li, X. & Zhang, J. *Redox Flow Batteries. Fundamentals and Applications*. (Taylor & Francis Group, LLC, 2018).
2. IEA, I. E. A. World Energy Outlook 2019 – Analysis - IEA. *World Energy Outlook 2019* (2019). Available at: www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019.
3. Shafiee, S. & Topal, E. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* **37**, 181–189 (2009).
4. U.S. Energy Information Administration (EIA). *International Energy Outlook 2016, With Projections To 2040*; (2016).
5. Biro, L. F. *International Energy Outlook*. (2010).
6. Wei, X. *et al.* Materials and Systems for Organic Redox Flow Batteries: Status and Challenges. *ACS Energy Lett.* **2**, 2187–2204 (2017).
7. Rugolo, J. & Aziz, M. J. Electricity storage for intermittent renewable sources. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7151–7160 (2012).
8. Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M. H., Hajimolana, S. A., Mjalli, F. S. & Saleem, M. Progress in Flow Battery Research and Development. *J. Electrochem. Soc.* **158**, R55 (2011).
9. Ponce de León, C., Frías-Ferrer, A., González-García, J., Szánto, D. A. & Walsh, F. C. Redox flow cells for energy conversion. *J. Power Sources* **160**, 716–732 (2006).
10. Weber, A. Z. *et al.* Redox flow batteries: A review. *J. Appl. Electrochem.* **41**, 1137–1164 (2011).
11. Dunn, B., Kamath, H. & Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices (Supporting Online Material). *Science* **334**, 928–935 (2011).
12. Aneke, M. & Wang, M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Appl. Energy* **179**, 350–377 (2016).
13. Alotto, P., Guarnieri, M. & Moro, F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **29**, 325–335 (2014).
14. Mahlia, T. M. I., Saktisahdan, T. J., Jannifar, A., Hasan, M. H. & Matseelar, H. S. C. A

- review of available methods and development on energy storage; Technology update. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **33**, 532–545 (2014).
15. Sternberg, A. & Bardow, A. Power-to-What?-Environmental assessment of energy storage systems. *Energy Environ. Sci.* **8**, 389–400 (2015).
 16. Leung, P. *et al.* Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Adv.* **2**, 10125–10156 (2012).
 17. Tomazic, G. & Skyllas-Kazacos, M. *Redox Flow Batteries. Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* (Elsevier B.V., 2014).
 18. Nadeem, F., Hussain, S. M. S., Tiwari, P. K., Goswami, A. K. & Ustun, T. S. Comparative review of energy storage systems, their roles, and impacts on future power systems. *IEEE Access* **7**, 4555–4585 (2019).
 19. International Electrotechnical Commission. Electrical energy storage: white paper. *Geneva, Switz. Int. Electrotech. Comm.* 1–78 (2011).
 20. Dehghani-Sani, A. R., Tharumalingam, E., Dusseault, M. B. & Fraser, R. Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **104**, 192–208 (2019).
 21. Chen, H. *et al.* Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Prog. Nat. Sci.* **19**, 291–312 (2009).
 22. Ye, J. *et al.* Redox targeting-based flow batteries. **52**, (2019).
 23. Arenas, L. F., Ponce de León, C. & Walsh, F. C. Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *J. Energy Storage* **11**, 119–153 (2017).
 24. Chalamala, B. R. *et al.* Redox flow batteries: An engineering perspective. *Proc. IEEE* **102**, 1–24 (2014).
 25. Zhang, C. *et al.* Progress and prospects of next-generation redox flow batteries. *Energy Storage Mater.* **15**, 324–350 (2018).
 26. Park, M., Ryu, J., Wang, W. & Cho, J. Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1–18 (2016).

27. Ding, Y., Zhang, C., Zhang, L., Zhou, Y. & Yu, G. Pathways to Widespread Applications: Development of Redox Flow Batteries Based on New Chemistries. *Chem* **5**, 1964–1987 (2019).
28. Alotto, P., Guarnieri, M. & Moro, F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy- A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **29**, 325–335 (2014).
29. Ye, R. *et al.* Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Technology Review. *J. Electrochem. Energy Convers. Storage* **15**, (2018).
30. Escalante García, I. L. Fundamental and flow battery studies for non-aqueous redox systems. (Case Western Reserve University, 2015).
31. Xu, Q. *et al.* Evaluation of redox flow batteries goes beyond round-trip efficiency: A technical review. *J. Energy Storage* **16**, 108–115 (2018).
32. Skyllas-Kazacos, M., Menictas, C. & Lim, T. *Redox flow batteries for medium-to large-scale energy storage. Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems* (Woodhead Publishing Limited, 2013). doi:10.1533/9780857097378.3.398
33. Skyllas-Kazacos, M. & Tomazic, G. *Redox Flow Batteries. Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* (2014).
34. Hagedorn, N. H. & Thaller Laurent H. *Flow Systems. [for energy storage applications]*. (1982).
35. Pan, F. & Wang, Q. Redox Species of Redox Flow Batteries : A Review. 20499–20517 (2015).
36. Skyllas-Kazacos, M., Rychcik, M., Robins, R. G. & Fane, A. G. New All-Vanadium Redox Flow Cell. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1057–1058 (1986).
37. Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M. D. & Schubert, U. S. Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 686–711 (2017).
38. Chen, R., Sangwon, K. & Zhenjun, C. Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications. in *Redox - Principles and Advanced Applications* 1–432 (InTech, 2017).
39. Lim, H. S. Zinc-Bromine Secondary Battery. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1154 (1977).

40. Li, B. *et al.* Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery. *Nat. Commun.* **6**, (2015).
41. Skyllas Kazacos, M., Kazacos, G., Poon, G. & Verseema, H. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. *Int. J. Energy Res.* **34**, 182–189 (2009).
42. Ding, C., Zhang, H., Li, X., Liu, T. & Xing, F. Vanadium flow battery for energy storage: Prospects and challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1281–1294 (2013).
43. Crawford, A. *et al.* Comparative analysis for various redox flow batteries chemistries using a cost performance model. *J. Power Sources* **293**, 388–399 (2015).
44. Leung, P. *et al.* Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review. *J. Power Sources* **360**, 243–283 (2017).
45. Zhao, Y., Ding, Y., Li, Y., Peng, L. & Byon, R. Chem Soc Rev A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density. *Chem. Soc. Rev.* (2015).
46. Ding, Y., Zhang, C., Zhang, L., Zhou, Y. & Yu, G. Molecular engineering of organic electroactive materials for redox flow batteries. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 69–103 (2018).
47. Poizot, P. *et al.* Opportunities and Challenges for Organic Electrodes in Electrochemical Energy Storage. *Chem. Rev.* (2020). doi:10.1021/acs.chemrev.9b00482
48. Gentil, S., Reynard, D. & Girault, H. H. Aqueous organic and redox-mediated redox flow batteries: a review. *Curr. Opin. Electrochem.* **21**, 7–13 (2020).
49. Xu, Y. *et al.* Novel organic redox flow batteries using soluble quinonoid compounds as positive materials. *WNWEC 2009 - 2009 World Non-Grid-Connected Wind Power Energy Conf.* 475–478 (2009).
50. Huskinson, B. *et al.* A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature* **505**, 195–198 (2014).
51. Yang, B., Hooper-Burkhardt, L., Wang, F., Surya Prakash, G. K. & Narayanan, S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1371–A1380 (2014).
52. Lin, K. *et al.* Alkaline quinone flow battery. *Science (80-.)*. **349**, 1529–1532 (2015).
53. Chen, Q., Gerhardt, M. R., Hartle, L. & Aziz, M. J. A Quinone-Bromide Flow Battery

- with 1 W/cm² Power Density. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A5010–A5013 (2016).
54. Er, S., Suh, C., Marshak, M. P. & Aspuru-Guzik, A. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow battery. *Chem. Sci.* **6**, 885–893 (2015).
 55. Ding, Y., Li, Y. & Yu, G. Exploring Bio-inspired Quinone-Based Organic Redox Flow Batteries: A Combined Experimental and Computational Study. *Chem* **1**, 790–801 (2016).
 56. Tsuji, Y. & Hoffmann, R. Frontier Orbital Control of Molecular Conductance and its Switching **. 4093–4097 (2014).
 57. Wedege, K., Dražević, E., Konya, D. & Bentiën, A. Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Chemical Stability and Solubility. *Sci. Rep.* **6**, 1–13 (2016).
 58. Quan, M., Sanchez, D., Wasylkiw, M. F. & Smith, D. K. Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12847–12856 (2007).
 59. Yang, Z. *et al.* Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–9 (2018).
 60. Han, C. *et al.* Organic quinones towards advanced electrochemical energy storage: recent advances and challenges. *J. Mater. Chem. A* (2019). doi:10.1039/c9ta05252f
 61. Guin, P. S., Das, S. & Mandal, P. C. Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review. *Int. J. Electrochem.* **2011**, 1–22 (2011).
 62. Bruneton, J. *Farmacognosia. Fitoquímica. Plantas Medicinales.* (Editorial ACRIBIA, S.A., 1991).
 63. Crane, F. L. & Henninger, M. D. Function of Quinones in Photosynthesis. *Vitam. Horm.* **24**, 489–517 (1967).
 64. Abraham, I., Joshi, R., Pardasani, P. & Pardasani, R. T. Recent Advances in 1,4-Benzoquinone Chemistry. **22**, 385–421 (2011).
 65. Leyva, E., Loredó-Carrillo, S. E., López, L. I., Escobedo-Avellana, E. . & G., N.-T. Importancia química y biológica de naftoquinonas. *Afinidad* **74**, 36–50 (2017).
 66. Thomson, R. H. *Naturally Occurring Quinones.* (Butter Worths Scientific Publications.).
 67. Uchimiya, M. & Stone, A. T. Reversible redox chemistry of quinones: Impact on

- biogeochemical cycles. *Chemosphere* **77**, 451–458 (2009).
68. López López, L. I. Síntesis y evaluación biológica de derivados de 1,4 naftodiona. (Universidad Autónoma de San Luis Potosi, 2008).
 69. Valles-Sánchez, A., Rosales-Marines, L., Eugenia, L. & Lorena, S.-V. Computational Chemistry Methods and its Applications. *Rev. Científica la Univ. Autónoma Coahuila Métodos* **6**, 16–21 (2014).
 70. Levine, I. N. *Química Cuántica*. (Pearson Education, S. A., 2001).
 71. Valles-sánchez, A., Rosales-marines, L., Eugenia, L. & Lorena, S. Métodos y Usos de la Química Computacional Computational Chemistry Methods and its Applications. *Rev. Científica la Univ. Autónoma Coahuila Métodos* **6**, 16–21 (2014).
 72. Young, D. C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
 73. Jones, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Rev. Mod. Phys.* **87**, (2015).
 74. Ramachandran, K. I., Deepa, G. & Namboori, K. *Computational chemistry and molecular modeling: Principles and applications. Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications* (Springer, 2008).
 75. Tobias Johnsson Wass, J. R., Ahlberg, E., Panas, I. & Schiffrin, D. J. Quantum chemical modeling of the reduction of quinones. *J. Phys. Chem. A* **110**, 2005–2020 (2006).
 76. Liu, T. *et al.* Substituent effects on the redox potentials of dihydroxybenzenes: Theoretical and experimental study. *Tetrahedron* **70**, 9033–9040 (2014).
 77. Namazian, M. & Almodarresieh, H. A. Computational electrochemistry: Aqueous two-electron reduction potentials for substituted quinones. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **686**, 97–102 (2004).
 78. Namazian, M., Almodarresieh, H. A., Noorbala, M. R. & Zare, H. R. DFT calculation of electrode potentials for substituted quinones in aqueous solution. *Chem. Phys. Lett.* **396**, 424–428 (2004).
 79. Namazian, M., Siahrostami, S., Noorbala, M. R. & Coote, M. L. Calculation of two-electron reduction potentials for some quinone derivatives in aqueous solution using

- Møller-Plesset perturbation theory. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **759**, 245–247 (2006).
80. James., Foresman, J. B. & Frisch, A. Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods.pdf. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* **2013**, 335 (2013).
 81. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci.
 82. Mennucci, B. Polarizable continuum model. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 386–404 (2012).
 83. Miertuš, S., Scrocco, E. & Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.* **55**, 117–129 (1981).
 84. Mennucci, B. *et al.* Polarizable continuum model (PCM) calculations of solvent effects on optical rotations of chiral molecules. *J. Phys. Chem. A* **106**, 6102–6113 (2002).
 85. Ochterski, J. W. Thermochemistry in Gaussian. *Gaussian Inc Pittsburgh PA* **264**, 1–19 (2000).
 86. Namazian, M., Norouzi, P. & Ranjbar, R. Prediction of electrode potentials of some quinone derivatives in acetonitrile. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **625**, 235–241 (2003).
 87. Roy, L. E., Jakubikova, E. & Batista, E. R. Accurate Calculation of Redox Potentials Using Density Functional Methods. *Assoc. Dir. Theory, Simulation, Comput.* 72–73 (2009).
 88. Alizadeh, K. & Shamsipur, M. Calculation of the two-step reduction potentials of some quinones in acetonitrile. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **862**, 39–43 (2008).
 89. Pakiari, A. H., Siahrostami, S. & Mohajeri, A. Application of Density Functional Theory for evaluation of standard two-electron reduction potentials in some quinone derivatives. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **870**, 10–14 (2008).
 90. Han, Y. K. & Jin, C. S. Computational screening of electroactive indolequinone derivatives as high-performance active materials for aqueous redox flow batteries. *Curr. Appl. Phys.* **18**, 1507–1512 (2018).
 91. Jin, S. *et al.* A Water-Miscible Quinone Flow Battery with High Volumetric Capacity and

- Energy Density. *ACS Energy Lett.* **4**, 1342–1348 (2019).
92. Lipinski, C. A., Lombardo, F., Dominy, B. W. & Feeney, P. J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **64**, 4–17 (2012).
 93. Palmer, D. S., McDonagh, J. L., Mitchell, J. B. O., Van Mourik, T. & Fedorov, M. V. First-principles calculation of the intrinsic aqueous solubility of crystalline druglike molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3322–3337 (2012).
 94. Bachman, J. E., Curtiss, L. A. & Assary, R. S. Investigation of the redox chemistry of anthraquinone derivatives using density functional theory. *J. Phys. Chem. A* **118**, 8852–8860 (2014).
 95. Cheng, L. *et al.* Accelerating Electrolyte Discovery for Energy Storage with High-Throughput Screening. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 283–291 (2015).
 96. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy*. (Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009).
 97. Herrmann, H. & Bucksch, H. Water Solubility. *Dict. Geotech. Eng. Geotech.* 1512–1512 (2014). doi:10.1007/978-3-642-41714-6_230714
 98. Fu, Y., Liu, L., Yu, H. Z., Wang, Y. M. & Guo, Q. X. Quantum-chemical predictions of absolute standard redox potentials of diverse organic molecules and free radicals in acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7227–7234 (2005).
 99. Huynh, M. T., Anson, C. W., Cavell, A. C., Stahl, S. S. & Hammes-Schiffer, S. Quinone 1 e⁻ and 2 e⁻/2 H⁺ Reduction Potentials: Identification and Analysis of Deviations from Systematic Scaling Relationships. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15903–15910 (2016).
 100. Ho, J., Coote, M. L., Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. Theoretical calculation of reduction potentials. *Org. Electrochem. Fifth Ed. Revis. Expand.* 229–260 (2015). doi:10.1201/b19122
 101. Namazian, M. & Coote, M. L. Accurate calculation of absolute one-electron redox potentials of some para-quinone derivatives in acetonitrile. *J. Phys. Chem. A* **111**, 7227–7232 (2007).
 102. Pineda Flores, S. D., Martin-Noble, G. C., Phillips, R. L. & Schrier, J. Bio-Inspired

- Electroactive Organic Molecules for Aqueous Redox Flow Batteries. 1.
Thiophenoquinones. *J. Phys. Chem. C* **119**, 21800–21809 (2015).
103. Namazian, M. Density functional theory response to the calculation of electrode potentials of quinones in non-aqueous solution of acetonitrile. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **664–665**, 273–278 (2003).
104. Rozeboom, M. D., Tegmo-Larsson, I. M. & Houk, K. N. Frontier Molecular Orbital Theory of Substituent Effects on Regioselectivities of Nucleophilic Additions and Cycloadditions to Benzoquinones and Naphthoquinones. *J. Org. Chem.* **46**, 2338–2345 (1981).
105. Sun, P. *et al.* 110th Anniversary: Unleashing the Full Potential of Quinones for High Performance Aqueous Organic Flow Battery. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 3994–3999 (2019).
106. Huskinson, B., Marshak, M. P. & Suh, C. A Metal-Free Organic-Inorganic Aqueous Flow Battery for Massive Electrochemical Energy Storage What is a Quinone ? (2014).
107. Hofmann, J. D. *et al.* Quest for Organic Active Materials for Redox Flow Batteries: 2,3-Diaza-anthraquinones and Their Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* **30**, 762–774 (2018).
108. Rivera-Ávalos, E. *et al.* Synthesis of amino acid-naphthoquinones and in vitro studies on cervical and breast cell lines. *Molecules* **24**, 1–14 (2019).
109. Hudgins, J. L., Simin, G. S., Santi, E. & Khan, M. A. An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices. *IEEE Trans. Power Electron.* **18**, 907–914 (2003).
110. L.G., Wade, J. *Química orgánica. Volumen 2.* (Pearson Education, 2012).
111. Owton, W. M. The synthesis of quinones. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **14**, 2409–2420 (1999).
112. Lieber, E., Rao, C. N. R., Hoffman, C. W. W. & Chao, T. S. Infrared Spectra of Organic Azides. *Anal. Chem.* **29**, 916–918 (1957).
113. Raymond Shelden, H. & W. Moore, H. Rearrangement of Azidoquinones. Reaction of Thymoquinone and 2,5-Dimethyl-1,4-benzoquinone with Sodium Azide in Trichloroacetic Acide. *J. Org. Chem.* **33**, 7–12 (1968).
114. Couladouros, E. A., Plyta, Z. F., Haroutounian, S. A. & Papageorgiou, V. P. Efficient

- Synthesis of Aminonaphthoquinones and Azidobenzohydroquinones: Mechanistic Considerations of the Reaction of Hydrazoic Acid with Quinones. An Overview. *J. Org. Chem.* **62**, 6–10 (1997).
115. Louis F., F. & Jonathan L., H. The Reaction of Hydrazoic Acid with the Naphthoquinones. *Contrib. from Chem. Lab. Harvard Univ.* **57**, 1934–1936 (1934).
116. Nematollahi, D. & Khoshsafar, H. Investigation of electrochemically induced Michael addition reactions. Oxidation of some dihydroxybenzene derivatives in the presence of azide ion. *Tetrahedron* **65**, 4742–4750 (2009).
117. Moore, H. W. Chemistry of azidoquinones and related compounds. *Chem. Soc. Rev.* **2**, 415–455 (1973).
118. Bilkan, M. T. An FT-IR and DFT Study of Solvent Effects on Molecular Parameters and Vibrational Frequencies of 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole ve Moleküler Parametrelerinin Üzerine Çözücü Etkilerinin bir DFT ve FT-IR Çalışması. **8**, 85–93 (2018).
119. Guennoun, L. *et al.* Molecular geometry and vibrational studies of 3,5-diamino-1,2,4-triazole using quantum chemical calculations and FT-IR and FT-Raman spectroscopies. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **78**, 347–353 (2011).
120. Pawlukojć, A., Bator, G., Sobczyk, L., Grech, E. & Nowicka-Scheibe, J. Inelastic neutron scattering, Raman, infrared and DFT theoretical studies on chloranilic acid. *J. Phys. Org. Chem.* **16**, 709–714 (2003).
121. Al-ahmary, K. M., Alshehri, F. A., Atlam, F. M. & Awad, M. K. Spectroscopic Characterization, Molecular Modeling and DFT / TD-DFT / PCM Calculations of Novel Hydrogen-Bonded Charge Transfer Complex between Chloranilic Acid and. 1–32 (2020). doi:10.4236/ojpc.2020.101001
122. Al-Ahmary, K. M., Alenezi, M. S. & Habeeb, M. M. Synthesis, spectroscopic and DFT theoretical studies on the hydrogen bonded charge transfer complex of 4-aminoquinoline with chloranilic acid. *J. Mol. Liq.* **220**, 166–182 (2016).
123. Al-Ahmary, K. M., Habeeb, M. M. & Al-Solmy, E. A. Spectroscopic studies of the hydrogen bonded charge transfer complex of 2-aminopyridine with π -acceptor chloranilic acid in different polar solvents. *J. Mol. Liq.* **162**, 129–134 (2011).

124. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **95**, 197–206 (2018).
125. Rabie, U. M., Salman, H. M. A. & Abou-El-Wafa, M. H. M. Charge-Transfer Molecular Complexes of Guanazole and Some 1,2,4-Triazoles with σ - and π -Acceptors Involving a New Acceptor: Resulting in Situ; DDQH₂. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 681–686 (2004).
126. Al-ahmary, K. M. & Alharbi, A. T. Thermodynamic Study and Spectroscopic Analysis of a Charge-Transfer Complex Chloranilic Acid. 33–47 (2020).
doi:10.4236/ojpc.2020.101002
127. Ishida, H. & Kashino, S. 1:2 Complexes of chloranilic acid with pyrimidine and pyrazine. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **55**, 1714–1717 (1999).
128. Al-Owais, A. A., El-Hallag, I. S., Al-Harbi, L. M., El-Mossalamy, E. H. & Qari, H. A. Electrochemical properties of charge transfer complexes of 4,4'-bipyridine with benzoquinone derivatives. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **17**, 17–21 (2014).
129. Al-Ahmary, K. M. Spectroscopic characterization of charge transfer complexes of 2,3-diaminopyridine with chloranilic acid and dihydroxy-p-benzoquinone in polar solvent. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **117**, 635–644 (2014).
130. Ray, A., Mitra, S. & Rosair, G. M. A novel hydroxo-bridged cyclic tetranuclear copper(II) complex using the guanazole ligand: Synthesis, crystal structure and thermal analysis. *Inorg. Chem. Commun.* **11**, 1256–1259 (2008).
131. Zulkarnain *et al.* Synthesis of charge transfer complex of chloranilic acid as acceptor with p-nitroaniline as donor: Crystallographic, UV–visible spectrophotometric and antimicrobial studies. *J. Mol. Struct.* **1141**, 687–697 (2017).
132. Al-Ahmary, K. M., Habeeb, M. M. & Al-Obidan, A. H. Charge transfer complex between 2,3-diaminopyridine with chloranilic acid. Synthesis, characterization and DFT, TD-DFT computational studies. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **196**, 247–255 (2018).
133. Cecily Mary Glory, D., Madivanane, R. & Sambathkumar, K. Electronic structure investigations of 1-amino-2,6-dimethylpiperidine by NMR spectral studies by ab initio and DFT calculations. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **55**, 638–648 (2017).

134. Wedege, K., Drazevic, E., Konya, D. & Bentien, A. Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Solubility and Chemical Stability Supplementary information. *Nat. Publ. Gr.* 1–13 (2016). doi:10.1038/nature08274
135. Li, L. *et al.* A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage. *Adv. Energy Mater.* **1**, 394–400 (2011).
136. Rahman, F. & Skyllas-Kazacos, M. Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies. *J. Power Sources* **189**, 1212–1219 (2009).
137. Judez, X., Qiao, L., Armand, M. & Zhang, H. Energy Density Assessment of Organic Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 4008–4015 (2019).
138. Eftekhari, A. On the Theoretical Capacity/Energy of Lithium Batteries and Their Counterparts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 3684–3687 (2019).
139. Lin, K. *et al.* A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. *Nat. Energy* **1**, 1–8 (2016).
140. Leach, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications.* (Pearson Education, 2001).
141. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models. Dairy Science & Technology, CRC Taylor & Francis Group* (John Wiley & Sons Ltd, 2004).
142. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry.* **3**, (John Wiley & Sons Ltd, 2007).
143. Kim, H. seung, Lee, K. J., Han, Y. K., Ryu, J. H. & Oh, S. M. A comparative study on the solubility and stability of p-phenylenediamine-based organic redox couples for non-aqueous flow batteries. *J. Power Sources* **348**, 264–269 (2017).
144. Burke, K. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.* **136**, 1–9 (2012).
145. Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Am. Phys. Soc.* **71**, 1253–1266 (1999).
146. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993).
147. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula of t of correlationenergy into a functional of the electron density. *Am. Phys. Soc.*

- 37, 785–789 (1988).
148. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542–548 (1927).
 149. Fermi, E. A statistical method for determining some properties of the atom. I. *Atti della Accad. Naz. dei Lincei, Cl. di Sci. Fis. Mat. e Nat. Rend.* **6**, 602–607 (1927).
 150. Slater, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.* **81**, 385–390 (1951).
 151. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89–110 (1928).
 152. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, 864–871 (1964).
 153. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Phys. Rev.* **140**, 1133–1138 (1965).
 154. Perdew, J. P. *et al.* Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *J. Chem. Phys.* **123**, (2005).
 155. Zhang, I. Y. & Xu, X. *A New-Generation Density Functional. Towards Chemical Accuracy for Chemistry of Main Group Elements.* (Springer, 2014).
 156. McArdle, S., Endo, S., Aspuru-Guzik, A., Benjamin, S. C. & Yuan, X. Quantum computational chemistry. *Rev. Mod. Phys.* **92**, 15003 (2020).
 157. Ditchfield, R., Hehre, W. J. & Pople, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* **54**, 720–723 (1971).
 158. Foresman, J. B. & Frisch, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods.* (Gaussian Inc., 2015).
 159. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E. & Robey, C. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.* (John Wiley & Sons, Inc, 2000).
 160. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **95**, 197–206 (2018).
 161. Kissinger, P. T. & Heineman, W. R. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **60**, 702–706

- (1983).
162. Wang, S., Wang, J. & Gao, Y. Development and use of an open-source, user-friendly package to simulate voltammetry experiments. *J. Chem. Educ.* **94**, 1567–1570 (2017).
 163. Armstrong, C. G. Novel Non-Aqueous Symmetric Redox Materials for Redox Flow Battery Energy Storage. (Lancaster University, 2020).
doi:<https://doi.org/10.17635/lancaster/thesis/841>
 164. Zanello, P., Nervi, C. & de Biani, F. F. *Inorganic Electrochemistry*. (Royal Society of Chemistry, 2003).
 165. Kumar, V. K., Keresztury, G., Sundius, T. & Xavier, R. J. Hydrogen bonding and molecular vibrations of 3,5-diamino-1,2,4-triazole. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **61**, 261–267 (2005).

11. ANEXOS

11.1. Fundamentos computacionales

11.1.1. Mecánica Molecular

La mecánica molecular (MM) calcula la estructura y la energía de las moléculas en función de los movimientos nucleares. Aplica las leyes de la física clásica a los núcleos de la molécula sin considerar explícitamente a los electrones, sino que se supone que encontrarán su distribución óptima una vez que se conozcan las posiciones de los núcleos. Esta suposición se basa en la aproximación de Born-Oppenheimer de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y su movimiento es despreciable en comparación con el movimiento de los electrones. En un sentido muy general, MM trata una molécula como una colección de pesos conectados con resortes, donde los pesos representan los núcleos y los resortes representan los enlaces. Con base en este tratamiento, las propiedades moleculares pueden estudiarse bien. El método construye una expresión de la energía potencial que es la unión de las posiciones atómicas. Las funciones de energía potencial y los parámetros usados para su evaluación se conocen como “campo de fuerza”.

Los métodos de la mecánica molecular se basan en los siguientes principios:

- Tratan el núcleo y los electrones como si fueran una partícula única.
- Las partículas se tratan como esferas.
- El enlace entre dos partículas se comporta como un oscilador armónico.
- Se utiliza la mecánica clásica para tratar las interacciones no enlazantes entre átomos.
- Las interacciones entre los átomos se describen a partir de funciones de energía potencial con parámetros obtenidos empíricamente.
- Se utiliza una función de potencial única para describir cada interacción.
- La distribución espacial de un conjunto de átomos (geometría molecular) viene dada por la suma de todas las interacciones.
- Las energías que se obtienen en la mecánica molecular no son valores absolutos, únicamente se pueden utilizar para comparar energías relativas entre dos o más conformeros de la misma molécula.

69,71,72,140

En el caso de la mecánica molecular, la expresión de la energía del compuesto consiste en una simple ecuación algebraica. No se usa una función de onda, ni la densidad electrónica total. Las constantes de la ecuación son encontradas gracias a métodos *ab initio*, o a datos espectroscópicos. En este método se asume que el comportamiento de un enlace cualquiera entre dos átomos es siempre igual, sin tener en cuenta el resto de la molécula, esto es una simplificación muy grande

que permite el cálculo de moléculas de gran tamaño. Los cálculos con este método se basan en la energía de 5 términos principales:⁷²

- Distancia de enlace
- Ángulo de enlace
- Ángulo de torsión
- Interacción electrostática
- Interacción de Van der Waals

La mecánica molecular depende de tres herramientas fundamentales: campos de fuerza, conjuntos de parámetros y algoritmos de minimización, juntos a veces llamados herramientas de tríada (Figura 53). En general, la contribución de cada una de estas herramientas a la mecánica molecular se presenta a continuación:

- Un campo de fuerza es un conjunto de funciones y constantes utilizadas para encontrar la energía potencial de la molécula.
- El conjunto de parámetros definen los puntos de referencia y las constantes de fuerza que permiten el cálculo de diferentes niveles de cálculos de energía potencial, que se deben a la inclusión de interacciones atractivas o repulsivas entre los átomos.
- Los algoritmos para calcular nuevas posiciones geométricas a partir de una suposición inicial para proporcionar la optimización de la geometría utilizan los llamados optimizadores o minimizadores.⁷²

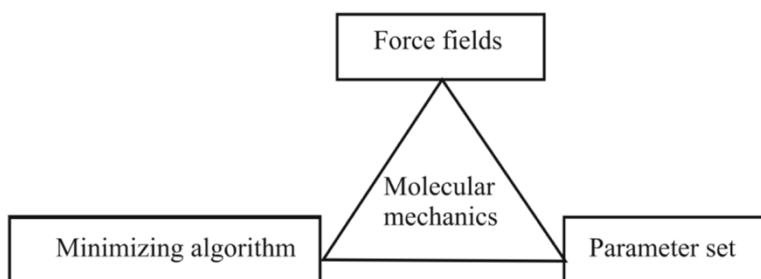


Figura 53. Herramientas de tríada de mecánica molecular.⁷²

11.1.2. Mecánica Cuántica

Se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica y que se subdivide a su vez en dos clases según el tratamiento realizado, métodos semiempíricos y métodos *ab initio* (primeros principios). La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no relativista se representa a continuación (Ecuación 30):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (30)$$

donde \hat{H} corresponde al operador hamiltoniano, Ψ una función de onda y E la energía. En el lenguaje de las matemáticas, una ecuación de esta forma se denomina ecuación propia. Por lo tanto, Ψ

corresponde a una función propia y E a un valor propio. El operador y la función propia pueden ser una matriz y un vector, respectivamente, pero este no es siempre el caso. La función de onda Ψ es una función de las posiciones de electrones y núcleos, y representa la descripción de un electrón como una onda. Como tal, puede describir la probabilidad de que los electrones se encuentren en ciertas ubicaciones en el espacio, pero no puede predecir exactamente la posición dónde se encuentren los mismos. La función de onda también es llamada amplitud de probabilidad debido a que corresponde al cuadrado de la función de onda que produce probabilidades. Este es el único significado rigurosamente correcto de una función de onda. Para obtener una solución físicamente relevante de la ecuación de Schrödinger, la función de onda debe ser continua, de un solo valor, normalizable y antisimétrica con respecto al intercambio de electrones.

El operador hamiltoniano \hat{H} es, en general:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{particles}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{\text{particles}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (31)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (32)$$

donde ∇^2 es el operador laplaciano que actúa sobre la partícula i . Las partículas corresponden a los electrones y núcleos. Los símbolos m_i y q_i representan la masa y la carga de la partícula i , y r_{ij} es la distancia entre las partículas. El primer término da la energía cinética de la partícula dentro de una formulación de onda. El segundo término es la energía debida a la atracción coulombica o la repulsión de partículas. Pueden aparecer términos adicionales en el hamiltoniano cuando se tienen en cuenta la relatividad o las interacciones con la radiación electromagnética o los campos.

En el software actualmente disponible, el hamiltoniano anterior casi nunca se usa. El problema puede simplificarse separando los movimientos nuclear y electrónico. Esto se llama la aproximación Born-Oppenheimer. A partir de ello, el hamiltoniano para una molécula con núcleos estacionarios se representa de la siguiente manera:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{electrons}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{nuclei}} \sum_j^{\text{electrons}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^{\text{electrons}} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (33)$$

En donde el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones solamente. El segundo término es la atracción de electrones hacia los núcleos. El tercer término es la repulsión entre electrones. La repulsión entre los núcleos se agrega a la energía al final del cálculo. El movimiento

de los núcleos puede describirse considerando que toda esta formulación es una superficie de energía potencial sobre la cual se mueven los núcleos. Una vez que se ha determinado una función de onda, se puede determinar cualquier propiedad de la molécula individual.⁷²

Los métodos de *ab initio* resuelven de modo aproximado la ecuación de Schrödinger para obtener la energía y función de onda electrónica del sistema de interés. Se denominan “desde el principio” o “primeros principios” porque sólo utilizan información de las constantes físicas fundamentales (la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos, la constante de Planck, etc.). Los métodos semiempíricos emplean parámetros cuyos valores se ajustan para converger con los datos experimentales de cálculos *ab initio*.⁷² En la línea de los métodos *ab initio*, la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) comprende un método alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica.^{72,74} Los métodos de la mecánica cuántica describen las moléculas en términos de interacciones explícitas entre núcleos y electrones y se basan en los siguientes principios:

- En las partículas se distinguen núcleos y electrones.
- Las interacciones entre electrones y entre núcleo y electrón se calculan explícitamente.
- Estas interacciones se rigen por la carga y el movimiento de los electrones.
- Las interacciones determinan la geometría molecular, la posición de los electrones y la energía del conjunto.
- Se resuelve a partir de aproximaciones de la ecuación de onda de Schrödinger.
- Las distintas soluciones son posibles estados para un electrón.
- La función de probabilidad normalizada indica la probabilidad de que un electrón se encuentre en ese estado.
- El propósito de la mecánica cuántica en una molécula con muchos electrones y
- núcleos es describir sus orbitales y energías de manera análoga a la ecuación de Schrödinger.

71,72,74,141

Los métodos de resolución de moléculas en química computacional basados en la mecánica cuántica incluyen los métodos *ab initio*, los métodos basados en DFT y los métodos semiempíricos. En general, los métodos empleados en la química computacional se pueden representar en un mapa conceptual como el que se muestra en la [Figura 54](#).

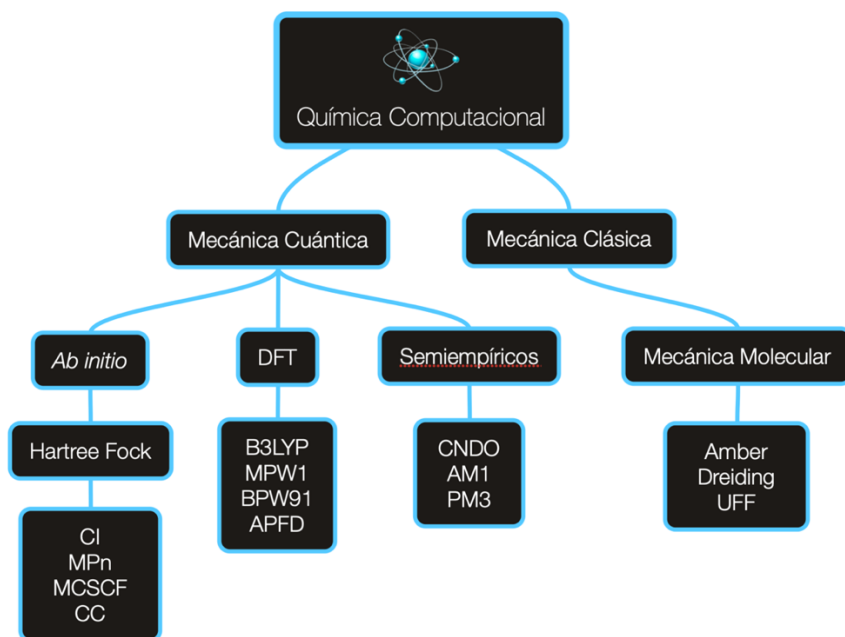


Figura 54. Panorama general de los métodos de química computacional basados en la mecánica cuántica y la mecánica clásica, y sus aproximaciones más implementadas respectivamente.^{69,142,143}

11.1.2.1. Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio*, del latín “desde el principio”, es el nombre que reciben los cálculos computacionales mecánico cuánticos que son directamente derivados de principios teóricos, es decir, que no emplean otra información que no sea la de las constantes físicas fundamentales y sin tener en cuenta datos experimentales. Estos métodos resuelven de modo aproximado la ecuación de Schrödinger para obtener la energía y la función de onda electrónicas del sistema de interés. Se utilizan aproximaciones matemáticas como el uso de una forma funcional más simple para una función o el resultado de una solución aproximada a una ecuación diferencial para que el proceso de cálculo sea el menor posible, simplificando o buscando una solución aproximada para los modelos matemáticos que describen estos sistemas.⁷² A continuación, se describen las principales características de estos métodos:

a) Hartree Fock (HF)

Este es el método más común de los cálculos *ab initio*, la aproximación de Hartree-Fock (HF) tiene en cuenta la repulsión coulombica electrón-electrón (repulsión debida a la carga negativa de los electrones), generando el promedio del efecto de repulsión, sin embargo, no toma en cuenta la interacción de repulsión explícita, dando como resultado siempre energías iguales o superiores a la energía exacta.

Una de las ventajas de esta aproximación es que descompone la ecuación de Schrödinger para muchos electrones, en ecuaciones simples de un electrón y cada ecuación se resuelve para dar funciones de onda de un solo electrón, llamada orbital, y una energía, llamada energía de orbital. El orbital describe el comportamiento de un electrón en el campo neto de todos los demás electrones.⁷²

La segunda aproximación en los cálculos de HF se debe al hecho de que la función de onda debe ser descrita por una función matemática que se conoce únicamente de manera exacta para unos pocos sistemas de átomos de un electrón como el átomo de hidrógeno. Las funciones utilizadas con mayor frecuencia son combinaciones lineales de orbitales de tipo gaussiano, abreviado **GTO** (del inglés Gaussian-type orbitals). La función de onda se forma a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos o, más concretamente, a partir de combinaciones lineales de funciones base. Las funciones Gaussianas se multiplican por una función angular con el objetivo de dar al orbital una simetría *s*, *p*, *d*, etc. Un término angular constante produce simetría *s*. Los términos angulares de *x*, *y*, *z* dan una simetría *p*. Los términos angulares de *xy*, *xz*, *yz*, x^2-y^2 , $4z^2-2x^2-2y^2$ producen una simetría *d*. Este patrón puede continuar para los otros orbitales.⁷² Estos orbitales se combinan en un arreglo matemático como lo es un determinante. Esto se hace para satisfacer dos requisitos de la mecánica cuántica:

1. Los electrones deben ser **indistinguibles**: Al tener una combinación lineal de orbitales en la que cada electrón aparece en cada orbital, solo es posible decir que un electrón se colocó en un orbital particular, pero no qué electrón es.
2. La función de onda para los fermiones (un electrón es un fermión) debe ser **antisimétrica** con respecto al intercambio de dos partículas. Por lo tanto, si el electrón 1 y el electrón 2 se intercambian, el signo de la función de onda total debe cambiar y por lo tanto solo el signo puede cambiar. Esto lo satisface un determinante porque cambiar dos electrones es equivalente a intercambiar dos columnas del determinante, lo cual cambia su signo.

Las funciones puestas en el determinante no necesitan ser funciones GTO individuales, pueden ser una suma ponderada de funciones base en el mismo átomo o en átomos diferentes. Las sumas de funciones base en diferentes átomos se usan para darle al orbital una simetría particular. Los orbitales resultantes que usan funciones de múltiples átomos se llaman orbitales moleculares. Esto se hace para que el cálculo se ejecute mucho más rápido.

Los pasos en un cálculo Hartree Fock comienzan con la estimación inicial de los coeficientes de los orbitales, generalmente usando un método semiempírico. Esta función se usa para calcular

una energía y un nuevo conjunto de coeficientes de orbitales, que luego se pueden usar para obtener un nuevo conjunto, y así sucesivamente. Este procedimiento continúa iterativamente hasta que las energías y los coeficientes orbitales permanecen constantes de una iteración a la siguiente. A esto se le denomina hacer converger el cálculo. No siempre hay garantía de que el cálculo converja. En los casos en que no es así, se requiere cierta experiencia técnica para solucionar el problema, ya sea modificando alguna coordenada relacionada con cierto átomo o cambiando la simetría inicial de la molécula. Este procedimiento iterativo se denomina procedimiento de campo autoconsistente (SCF). Algunos investigadores se refieren a estos como cálculos SCF para distinguirlos del método anterior creado por Hartree, siendo HF el método más ampliamente usado.^{72,142}

Una de las limitaciones de los cálculos de HF es que no incluyen la correlación electrónica, como se mencionó previamente; esto significa que HF tiene en cuenta el efecto promedio de la repulsión de electrones, pero no la interacción explícita electrón - electrón. Dentro de la teoría de HF, la probabilidad de encontrar un electrón en algún lugar alrededor de un átomo está determinada por la distancia desde el núcleo, pero no la distancia a los otros electrones. Esto no es físicamente correcto, pero es la consecuencia de la aproximación del campo central que define el método HF. En otras palabras, según el método Hartree Fock, las dos posiciones de los electrones que se muestran en la Figura 55 tendrían las mismas posibilidades de suceder, cuando debido a la repulsión electrónica que se produce entre ellos, la primera configuración es mucho menos probable.⁷²

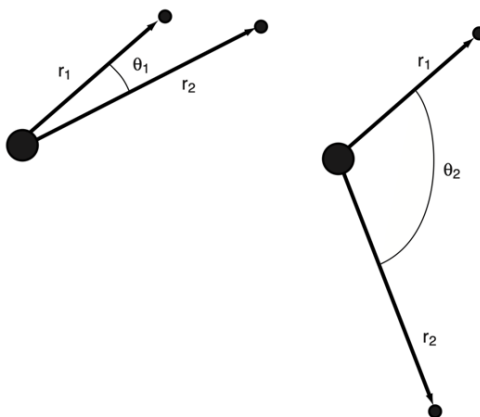


Figura 55. Dos posibles posiciones de los electrones alrededor de un núcleo, igual de probables según el método de Hartree Fock.⁷²

Partiendo del Hartree-Fock (HF) de cálculo de orbitales moleculares, es posible formular otras familias de métodos *ab initio* que corrigen la correlación electrónica. Algunos de estos métodos son la teoría de perturbación Moller-Plesset (MPn, donde n representa el orden de la corrección);

el método de enlace de valencia generalizado (del inglés Generalized Valence Bond o **GVB**); el método del campo auto-consistente de multi-configuración (del inglés Multi-Configurational Self-Consistent-Fiel o **MCSCF**); el método de interacción de configuración (del inglés Configuration of Interactions **CI**) o la teoría Coupled-Cluster (**CC**). En conjunto, estos métodos se denominan cálculos correlacionados.

La **correlación electrónica** es importante por diversas razones. La inclusión de la correlación generalmente mejora la precisión de las energías calculadas y las geometrías moleculares. Para las moléculas orgánicas, la correlación electrónica es una corrección adicional para trabajos de alta precisión pero, generalmente, no es necesaria para obtener resultados cuantitativos.⁷² Los cálculos *ab initio* dan resultados cualitativos muy buenos y pueden producir resultados cuantitativos cada vez más precisos a medida que las moléculas en cuestión se vuelven más pequeñas. La ventaja de los métodos *ab initio* es que eventualmente convergen a la solución exacta una vez que todas las aproximaciones se hacen suficientemente pequeñas en magnitud. Asimismo, la precisión relativa de los resultados se da en el siguiente orden:

$$\text{HF} \ll \text{MP2} < \text{CISD} \approx \text{MP4} \approx \text{CCSD} < \text{CCSD(T)} < \text{CCSDT} < \text{CI completa}$$

Sin embargo, esta convergencia no es monótonica. En ocasiones, el cálculo más pequeño da un resultado muy preciso para una propiedad dada. Aunque es un método preciso, los cálculos *ab initio* generalmente presentan cuatro fuentes de error:

1. La aproximación Born-Oppenheimer
2. El uso de un conjunto de bases incompleto
3. Correlación electrónica incompleta
4. La omisión de los efectos relativistas

La desventaja de los métodos *ab initio* es que son caros. Estos métodos a menudo requieren enormes cantidades de tiempo de CPU, memoria y espacio en disco. El método **HF** se escala como N^4 , donde N es el número de funciones base. Esto significa que un cálculo dos veces más grande lleva 16 veces más tiempo (2^4) en completarse. Los cálculos correlacionados a menudo escalan mucho peor que esto. En la práctica, solo se pueden obtener soluciones extremadamente precisas cuando la molécula contiene una docena de electrones o menos. Sin embargo, se pueden obtener resultados con una precisión que rivaliza con la de muchas técnicas experimentales para moléculas orgánicas de tamaño moderado. Los métodos mínimamente correlacionados, como **MP2** y **GVB**, a menudo se usan cuando la correlación es importante para la descripción de moléculas grandes.⁷²

b) Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

En los últimos 20 años, la teoría del funcional de la densidad (del inglés Density Functional Theory o **DFT**) se ha convertido en una herramienta muy utilizada en la mayoría de las ramas de la química. Muchas investigaciones experimentales en química orgánica e inorgánica incluyen rutinariamente tales cálculos, utilizando un código popular, una base estándar y una aproximación funcional estándar. Actualmente, en las ciencias de los materiales se está presentando una transformación similar donde, en la última década, las mejoras tanto en hardware como en códigos han permitido realizar comparaciones sistemáticas con experimentos en distintas ramas de las ciencias de los materiales, observando qué aproximaciones funcionan y por qué, y permitiendo una verdadera predicción de propiedades basada en primeros principios. Un aspecto de esta historia se muestra en la **Figura 56**.¹⁴⁴ Este gráfico ilustra la cantidad de documentos encontrados por Web of Knowledge cuando se busca DFT como tema principal, reivindicando el Premio Nobel de química de 1998, que fue compartido por Kohn¹⁴⁵ por inventar la teoría y por Pople por desarrollar los métodos computacionales en química cuántica. La **Figura 56** también representa la fracción de investigaciones que citan B3LYP,^{146,147} actualmente la aproximación más popular empleada en química teórica.

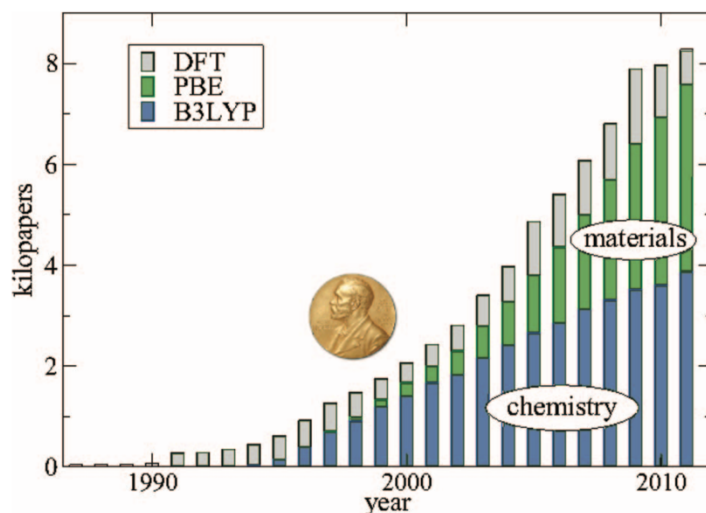


Figura 56. Número de artículos cuando se busca DFT como tema en Web of Knowledge (gris), citas de B3LYP (azul) y citas de PBE (verde).¹⁴⁴

El desarrollo de DFT comienza en 1926 con la creación de la teoría de Thomas-Fermi,^{148,149} que corresponde a un método aproximado para encontrar la estructura electrónica de los átomos utilizando solo la densidad del estado fundamental de un electrón, $\rho(\mathbf{r})$. Sin embargo, esta teoría era demasiado cruda como para tomar en cuenta moléculas unidas debido a que no era capaz de

considerar los enlaces químicos.⁷⁴ En la década de 1950, Slater¹⁵⁰ combinó intuitivamente esta idea con el método del cálculo de orbitales moleculares de Hartree¹⁵¹ en el esquema $X\alpha$. Más tarde en 1964, Hohenberg-Kohn^{145,152} introdujeron el hecho de que las propiedades del estado fundamental son funcionales de la densidad electrónica $\rho(r)$ y, que ahora, representan el marco básico para los métodos del funcional de la densidad. Esta teoría propone que la energía electrónica del estado fundamental de una molécula está determinada completamente por la densidad electrónica $\rho(r)$ en lugar de en su función de onda (Ψ). Además, Hohenberg-Kohn^{145,152} demostraron que no es necesario considerar el movimiento individual de cada electrón, si no que es suficiente conocer el número promedio de los electrones localizados en cualquier punto del espacio. Estos antecedentes dieron lugar a un método computacionalmente más sencillo denominado la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

La importancia del teorema de Hohenberg-Kohn se ilustra mejor comparándolo con el enfoque de la función de onda. Una función de onda (Ψ) para un sistema de N electrones contiene $4N$ variables, tres coordenadas espaciales y una de espín para cada electrón ($3N$ si solo se consideran las coordenadas espaciales como en la mayoría simplificaciones). La densidad de electrones corresponde al cuadrado de la función de onda, integrada sobre $N-1$ coordenadas electrónicas y, cada densidad de espín solo depende de tres coordenadas espaciales (x, y, z), independientemente del número de electrones (Figura 57). Mientras que la complejidad de una función de onda aumenta exponencialmente con el número de electrones, la densidad electrónica posee el mismo número de variables, independientemente del tamaño del sistema.¹⁴²

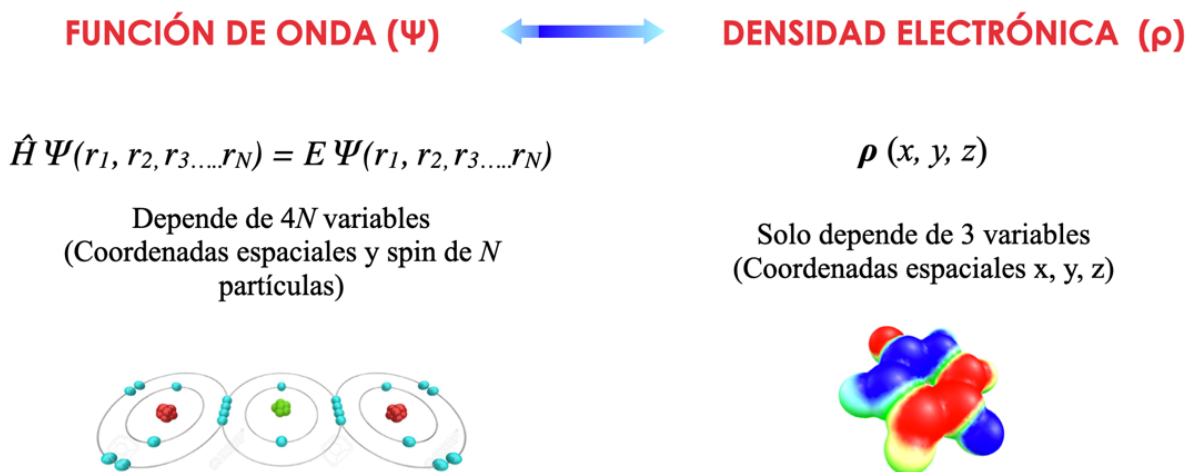


Figura 57. Representación esquemática de la simplificación del cálculo a partir de la densidad electrónica.

En sus inicios, el teorema original solo se aplicaba para encontrar la energía electrónica del estado fundamental de una molécula; no obstante, Kohn y Sham,¹⁵³ desarrollaron una aplicación práctica de esta teoría, quienes formularon un método similar en estructura al método Hartree-Fock. En esta formulación, la densidad electrónica se expresa como una combinación lineal de funciones base similares en forma matemática a los orbitales HF. Luego, se forma un determinante a partir de estas funciones, llamados orbitales Kohn-Sham. Es la densidad electrónica de este determinante de los orbitales la que se usa para calcular la energía. Existe cierto debate sobre la interpretación de los orbitales Kohn-Sham debido a que no son matemáticamente equivalentes ni a los orbitales HF ni a los orbitales naturales de los cálculos correlacionados; sin embargo, los orbitales Kohn-Sham describen el comportamiento de los electrones en una molécula, tal como lo hacen los otros orbitales mencionados. Luego, se utiliza el funcional de la densidad para obtener la energía correspondiente a la densidad electrónica.

Un funcional es una función de una función, en este caso, la densidad de electrones. Sin embargo, el funcional de la densidad no se conoce de manera exacta, por lo tanto, hay una lista completa de diferentes funciones que representan distintas aproximaciones con sus respectivas ventajas y desventajas. Algunos de estos funcionales se desarrollaron a partir de la mecánica cuántica fundamental y otros se desarrollaron mediante la parametrización de funciones para reproducir mejor los resultados experimentales. Por lo tanto, existen en esencia versiones *ab initio* y semiempíricas de DFT. Sin embargo, DFT tiende a clasificarse como un método *ab initio* o en una clase por sí mismo. La ventaja de utilizar la densidad electrónica, es que las integrales para la repulsión coulombica solo deben realizarse sobre la densidad de electrones, que es una función tridimensional; además, se puede incluir al menos alguna correlación electrónica en el cálculo. Esto da como resultado cálculos más rápidos que los métodos de HF (que se escalan como N^4) y cálculos que también son un poco más precisos. Los mejores funcionales DFT dan resultados con una precisión similar a la de un cálculo MP2, el cual se describió en el apartado anterior.⁷²

Esta versión más moderna de DFT definió ecuaciones autoconsistentes que deben resolverse para un conjunto de orbitales cuya densidad electrónica, $\rho(r)$, se define exactamente como la energía del sistema real. Sin embargo, aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es exacto para obtener las energías y densidades del estado fundamental, es necesario conocer el funcional de intercambio y correlación (E_{xc}), el cual es aun desconocido y, por lo tanto, son necesarias aproximaciones a este funcional. La clasificación a estas aproximaciones se puede encontrar en la escalera de Jacob definida por John P. Perdew (Figura 58).¹⁵⁴

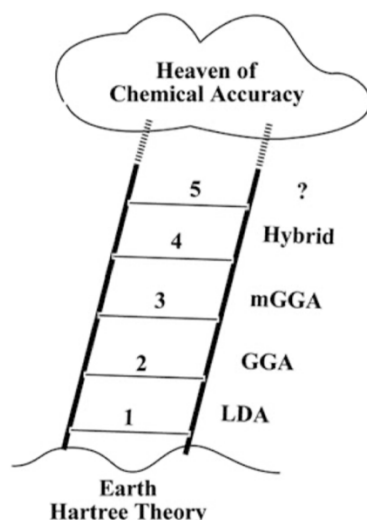


Figura 58. Escalera de Jacob de los métodos DFT aproximados.¹⁵⁵

En los cálculos prácticos, la contribución de E_{xc} es aproximada, y los resultados son solamente tan buenos como la aproximación utilizada lo permita.¹⁴⁴ Por ello se formulan funcionales aproximados entre los que se pueden diferenciar los locales y aquellos otros que incluyen correcciones del gradiente de la densidad. Los funcionales de densidad se pueden dividir en varias clases. El más simple se llama método $X\alpha$. Este tipo de cálculo incluye la energía de intercambio electrónica pero no la energía de correlación. Fue introducido por J. C. Slater,¹⁵⁰ quien al intentar hacer una aproximación a Hartree-Fock descubrió involuntariamente la forma más simple de **DFT**. El método $X\alpha$ es similar en precisión a **HF** y algunas veces arroja mejores resultados.⁷²

La aproximación más simple al problema completo se basa solo en la densidad electrónica, llamada aproximación de densidad local (del inglés Local Density Approximation o **LDA**). Para los sistemas de alta rotación, esto se denomina aproximación de densidad de rotación local (del inglés Local Spin Density Approximation o **LSDA**). Los cálculos de **LDA** se han utilizado ampliamente para los cálculos de estructura de banda. Su rendimiento es menos impresionante para los cálculos moleculares, donde se encuentran errores tanto cualitativos como cuantitativos. Por ejemplo, los enlaces tienden a ser demasiado cortos y demasiado fuertes.^{72,144}

Un conjunto de funciones más complejo utiliza la densidad electrónica y su gradiente. Estos se denominan aproximaciones de gradiente generalizadas (del inglés Generalized Gradient Approximation o **GGA**) las cuales produjeron una precisión que fue útil en los cálculos químicos para los años de 1980. A principios de la década de 1990, Becke⁸¹ introdujo los métodos híbridos, reemplazando una fracción de intercambio GGA con el intercambio Hartree-Fock, lo cual condujo a la obtención del funcional híbrido **B3LYP**, la aproximación más popular en la actualidad. Estos

métodos híbridos combinan funciones de otros métodos con metodología de cálculo de Hartree-Fock, generalmente las integrales de intercambio. En general, los cálculos híbridos o con corrección de gradiente dan los resultados más precisos. Algunos de los funcionales más utilizados se enuncian en la [Tabla 14](#).⁷²

Tabla 14. Funcionales de la densidad más empleados en la actualidad.⁷²

Acronyms	Name	Type
X α	X alpha	Exchange only
HFS	Hartree-Fock Slater	HF with LDA exchange
VWN	Vosko, Wilks, and Nusair	LDA
BLYP	Becke correlation functional with Lee, Yang, Parr exchange	Gradient-corrected
B3LYP, Becke3LYP	Becke 3 term with Lee, Yang, Parr exchange	Hybrid
PW91	Perdue and Wang 1991	Gradient-corrected
G96	Gill 1996	Exchange
P86	Perdew 1986	Gradient-corrected
B96	Becke 1996	Gradient-corrected
B3P86	Becke exchange, Perdew correlation	Hybrid
B3PW91	Becke exchange, Perdew and Wang correlation	Hybrid

Nota: los nombres de estos métodos vienen dados por las iniciales de los autores que los desarrollaron.

La precisión de los resultados de los cálculos de DFT puede ser de deficiente a excelente, dependiendo de la elección del conjunto de bases y el funcional. La elección del funcional de la densidad se hace más difícil debido a que la creación de nuevos funcionales sigue siendo un área activa de investigación. Actualmente, el funcional híbrido **B3LYP** (también llamado Becke3LYP) con conjuntos de bases de 6-31G * o mayores es el método de elección para muchos cálculos de moléculas orgánicas. Esto se debe a la precisión de los resultados de B3LYP obtenidos para una amplia gama de compuestos, particularmente moléculas orgánicas.¹⁴⁴

o Funciones base

El conjunto base o de funciones base corresponde a una descripción matemática de los orbitales de un sistema químico (orbitales atómicos y moleculares). Los orbitales moleculares y las funciones de onda completas se crean tomando combinaciones lineales de funciones base y funciones angulares.⁷⁴ La mayoría de los métodos semiempíricos utilizan un conjunto de bases predefinido. Cuando se realizan cálculos DFT o *ab initio*, se debe especificar un conjunto de bases. Aunque es posible crear un conjunto base desde cero, la mayoría de los cálculos se realizan utilizando conjuntos base existentes.^{72,156}

La elección de la base de cálculo es muy importante, en el caso de bases pequeñas se obtienen resultados rápidos sin utilizar muchos recursos de cálculo, sin embargo, esto se refleja en resultados poco precisos ya que muestran una representación muy pobre de la realidad. Los conjuntos bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales por imponer pocas

restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio. A partir de ello, la mecánica cuántica dicta que un electrón tiene una probabilidad finita de existir en alguna parte del espacio, este límite corresponde a una expansión infinita del conjunto base.

Los conjuntos base estándar para cálculos de estructura electrónica usan combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar cada orbital, estos asignan un grupo de funciones base a cada átomo dentro de una molécula para aproximar sus orbitales. Estas funciones base por si mismas son compuestas de una combinación lineal de funciones gaussianas; a tales funciones se les conoce como funciones contraídas, y a las funciones gaussianas componentes de estas funciones contraídas se les conoce como primitivas (antiderivadas). Un conjunto base que consiste en una simple función gaussiana es denominada no-contraída.⁸⁰ Las funciones de bases que existen se mencionan a continuación.

- Conjunto base mínimo

Los conjuntos base más pequeños se denominan bases mínimas. Los conjuntos base mínimos contienen el número mínimo de funciones base necesarias para cada átomo como se ejemplifica a continuación:

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

El conjunto base más popular es el conjunto **STO-3G** (del inglés Slater Type Orbital o **STO**). Esta notación indica que el conjunto de bases se aproxima a la forma de un orbital STO mediante el uso de una sola contracción de tres orbitales GTO. Una de esas contracciones se usará para describir cada orbital, que es la definición de una base mínima. Los conjuntos de bases mínimas se utilizan para moléculas muy grandes, resultados cualitativos y, en algunos casos, resultados cuantitativos. Hay conjuntos de bases STO-nG para n=2-6.⁷²

Un orbital tipo Slater corresponde a la solución exacta a la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Por otra parte, los conjuntos de bases GTO, requieren más primitivas para describir la función de onda que las necesarias para los cálculos de STO, como se muestra en la **Figura 59**. Sin embargo, las integrales sobre las primitivas GTO pueden calcularse analíticamente, que es mucho más rápido que las integrales numéricas sobre las funciones STO que cualquier precisión dada puede obtenerse más rápidamente usando las funciones GTO. Como tal, los conjuntos de bases STO a veces se utilizan para trabajos de alta precisión, pero la mayoría de los cálculos ahora se realizan con conjuntos de bases GTO.⁷²

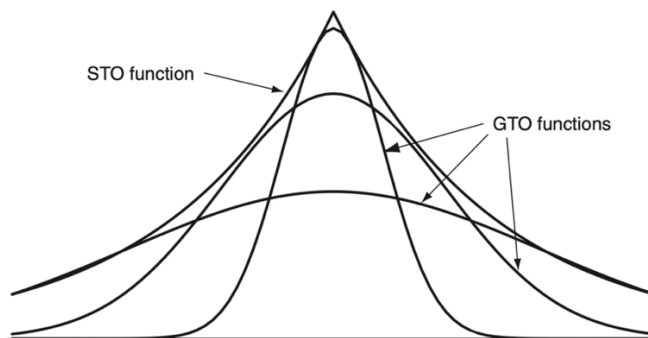


Figura 59. Aproximación de un orbital de tipo Slater con varios orbitales de tipo Gaussiano.⁷²

Estos conjuntos base se encuentran identificados por uno de varios esquemas de notación. Estas abreviaturas se usan a menudo como el designador para la base establecida en la entrada a los programas de química computacional *ab initio*.

- Conjunto base de valencia dividida.

Corresponden a funciones base en los cuales los orbitales de valencia son representados por dos o más funciones base de diferente tamaño. El conjunto de bases de valencia dividida como por ejemplo 6-21G y 6-31G, presentan dos tamaños de función base para cada orbital de valencia, por ejemplo:

H: 1

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

donde los orbitales prima y no prima difieren en tamaño. De manera similar, los conjuntos base de triple valencia, como 6-311G, usan tres tamaños de funciones contraídas para cada tipo de orbital. La notación para los conjuntos de bases de valencia dividida surgen a partir del grupo de John Pople.¹⁵⁷

Por ejemplo, con respecto al conjunto base de valencia doble, 6-31G, esta notación representa que cada orbital central se describe mediante **una sola contracción de seis primitivas GTO**, y cada orbital de capa de valencia se divide en dos partes, una capa interna y otra externa, descritas mediante dos funciones base contraídas. La **función base interior es representada por 3 funciones gaussianas primitivas** y la **fase exterior por solamente una función gaussiana primitiva**.^{80,158} Por ejemplo, para el átomo de carbón con un conjunto base 6-31G. El orbital interno del átomo de carbón (1s) es representado por seis primitivas GTO, y los cuatro orbitales de valencia (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z), son representados por dos orbitales contraídos. Cada orbital contraído contiene cuatro primitivas compuestas por tres orbitales contraídos y uno no contraído (Figura 31).

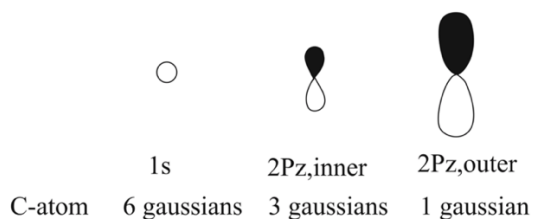


Figura 60. Representación esquemática del conjunto de bases 6-31G de un átomo de carbono.⁷⁴

Por lo tanto, el número de primitivas requeridas para representar el átomo de C es 6 (interno) + 4 × 4 (electrones de valencia) = 22 primitivas.⁷⁴ Estos conjuntos base son muy populares, particularmente para las moléculas orgánicas. Otros conjuntos también llamados bases de Pople son 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G, 6-311G y 7-41G.^{80,158}

○ Conjuntos base polarizados

Los conjuntos base de valencia dividida permiten a los orbitales cambiar el tamaño, pero no cambiar la forma. Los conjuntos base polarizados eliminan esta limitación adicionando orbitales con un momento angular más allá que es requerido para el estado basal para la descripción de cada átomo. Las funciones de polarización son funciones base de tipo *p* o *d* que se agregan para describir la distorsión de los orbitales *s* o *p*, respectivamente. Cuando se forman enlaces en las moléculas, los orbitales atómicos se distorsionan (polarizan) de sus formas originales para proporcionar un enlace óptimo. El fenómeno de polarización orbital puede introducirse agregando “funciones de polarización” al conjunto de bases. La importancia cualitativa de las funciones de polarización es que permiten que la función de onda molecular se distorsione más flexiblemente de la simetría esférica. La distorsión de los orbitales *s*, *p* y *d* puede imitarse mediante la inclusión de las funciones *p*, *d* y *f*, respectivamente, en el conjunto base. Funciones base polarizadas adicionan funciones *d* a los átomos de carbono u átomos pesados (átomos distintos al H₂), funciones *f* a los metales de transición, y algunos de ellos adicionan funciones *p* a los átomos de hidrógeno. Por ejemplo, el conjunto base 6-31G (d), indica que se han adicionado funciones primitivas tipo *d* a átomos pesados. La notación del conjunto base de Pople se puede modificar agregando uno o dos asteriscos, como 6-31G * o 6-31G **. Un solo asterisco (*) significa que se ha agregado un conjunto de primitivas *d* a átomos distintos al hidrógeno. Dos asteriscos (**) significan que también se ha agregado un conjunto de primitivas *p* al hidrógeno. Las funciones de polarización se usan porque a menudo resultan en geometrías calculadas más precisas y frecuencias vibratorias.^{80,158}

○ Funciones difusas

Las funciones difusas son versiones más largas de las funciones tipo *s* y *p*, (comparadas con las funciones estándar de valencia). Estas le permiten a los orbitales ocupar una región mayor del espacio. Los conjuntos base con funciones difusas agregadas son vitales para sistemas donde los electrones se encuentran relativamente lejos del núcleo: moléculas con pares de electrones libres, aniones y otros sistemas con una significativa carga negativa, estados excitados, sistemas con bajos potenciales de ionización, descripciones de la acidez absoluta, etc.

En cuanto a la notación, se agregan uno o dos signos más (+), como 6-31+G * o 6-31++G *. Un solo signo más (+) indica que se han agregado funciones difusas a átomos pesados. El segundo signo más indica que las funciones difusas se están aplicando también para los átomos de hidrógeno. Estas funciones difusas son primitivas con pequeños exponentes, describiendo así la forma de la función de onda lejos del núcleo. Las funciones difusas se usan para aniones, que tienen distribuciones de densidad de electrones más grandes. También se utilizan para describir interacciones a largas distancias, como las interacciones de van der Waals. El efecto de agregar funciones difusas generalmente es cambiar las energías relativas de las diversas geometrías asociadas con estos sistemas. Los conjuntos base con funciones difusas también se denominan conjuntos base aumentados. A medida que los conjuntos base de Pople se han ampliado para incluir varios conjuntos de funciones de polarización, funciones *f*, etc., ha habido una necesidad de una nueva notación. Un ejemplo de esta notación es 6-31G (*dp*, *p*), lo que significa que se han agregado conjuntos adicionales de funciones *p* y *d* a los átomos distintos de hidrógeno y se ha agregado un conjunto adicional de funciones *p* a los hidrógenos. Por lo tanto, este ejemplo es sinónimo de 6-31 + G **. En la [Figura 61](#) se muestra un ejemplo de la notación de bases establecida por Pople.⁷²

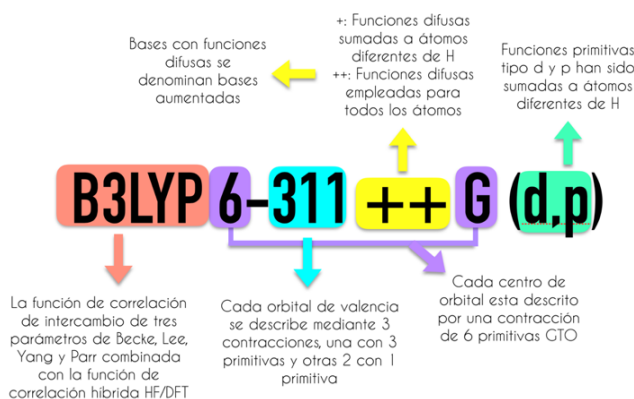


Figura 61. Notación compacta sugerida por Pople para representar el nivel de teoría utilizado mediante una función base, la cual representa un conjunto de funciones matemáticas empleadas para describir la forma de los orbitales de los átomos involucrados en el cálculo de optimización.⁷²

Para describir el número de primitivas y contracciones más directamente, a veces se usa la notación $(6s, 5p) \rightarrow (1s, 3p)$ o $(6s, 5p) / (1s, 3p)$. Este ejemplo indica que seis primitivas s y cinco primitivas p se contraen en una contracción s y tres contracciones p . Por lo tanto, ésta podría ser una descripción del conjunto de bases 6-311G. Sin embargo, esta notación no es lo suficientemente precisa como para determinar si las tres contracciones p consisten en tres, una y una primitivas o dos, dos y una primitivas. La notación (6,311) o (6,221) se utiliza para distinguir estos casos. Algunos autores usan paréntesis redondos () para denotar el número de primitivas y corchetes [] para denotar el número de contracciones.⁷²

Para todas las simulaciones, a la hora de elegir el método se debe elegir también un conjunto de bases. Gaussian tiene implementados un gran número de conjuntos de bases combinando las bases mencionadas.

c) Métodos Semiempíricos

Los métodos semiempíricos modifican los cálculos de Hartree-Fock (HF) al introducir funciones con parámetros empíricos. Estos parámetros se ajustan con parámetros experimentales o datos obtenidos a partir de cálculos *ab initio* o DFT para mejorar la calidad del cálculo. La disminución en el coste computacional se debe a las integrales de dos electrones en el hamiltoniano que han sido simplificadas en este método, Los métodos semiempíricos se basan en tres esquemas de aproximación.^{72,74}

1. **La eliminación de los electrones centrales del cálculo:** Los electrones internos no contribuyen a la actividad química, lo cual hace posible eliminar las funciones del núcleo del electrón del cálculo hamiltoniano. Normalmente, todo el núcleo de los átomos se reemplaza por una función parametrizada. Esto tiene el efecto de reducir drásticamente la complejidad del cálculo sin un impacto importante en la precisión.
2. **El uso del número mínimo de conjuntos base:** Al introducir las funciones de los electrones de valencia, solo se utilizará el número mínimo requerido de conjuntos de bases. Esta técnica también reduce la complejidad de la computación en gran medida.
3. **La reducción del número de integrales de dos electrones:** Esta aproximación se introduce sobre la base de la experimentación más que por motivos químicos. La mayoría del trabajo en cálculos *ab initio* está en la evaluación de las dos integrales de electrones (Coulomb e intercambio).⁷⁴

Todos los métodos semiempíricos modernos se basan en el enfoque de omisión modificada del solapamiento diferencial (del inglés Modified Neglect of the Diatomic Overlap o MNDO). En

este método, los parámetros se asignan para diferentes tipos atómicos y se ajustan para reproducir propiedades tales como calores de formación, variables geométricas, momentos dipolares y primeras energías de ionización. La parametrización se realiza por separado para clases de compuestos como hidrocarburos, sistemas CHO, sistemas CHN, etc. Las últimas versiones del método MNDO se denominan AM1 y PM3. Otro método para reducir la integral de dos electrones es la aproximación de superposición diferencial cero (ZDO), que omite todos los productos de funciones básicas que dependen de las mismas coordenadas de electrones cuando se ubican en átomos diferentes. La ventaja de los cálculos semiempíricos es que son mucho más rápidos que los cálculos *ab initio*. La desventaja es que los resultados pueden ser ligeramente erróneos. Si la molécula que se calcula es similar a las moléculas en la base de datos utilizada para parametrizar el método, entonces los resultados pueden ser muy buenos. Si la molécula que se calcula es significativamente diferente de cualquier cosa en el conjunto de parametrización, los resultados arrojados pueden ser muy pobres.

Actualmente los avances en las tecnologías de la computación y las metodologías teóricas han permitido que los métodos de cálculo basados en “primeros principios” tomen un papel muy importante en el desarrollo y la optimización de nuevos materiales relacionados con el almacenamiento y conversión de energía. Empleando estas herramientas computacionales con un enfoque de cálculo destinado a la búsqueda y optimización de mejores materiales de electrodo para ser empleados en baterías de flujo redox como especies electroactivas, es posible identificar, e incluso diseñar materiales basados en compuestos orgánicos como las quinonas, con propiedades ideales (potencial redox, estabilidad y solubilidad) que permitan acelerar el desarrollo de los sistemas de almacenamiento de energía para mejorar el aprovechamiento de fuentes de energía renovables como la energía solar y eólica, con el objetivo de afrontar con mayor celeridad las necesidades energéticas que actualmente imperan a nivel mundial.

11.2. Fundamentos electroquímicos

La electroquímica molecular se ha convertido en una herramienta central de los esfuerzos de investigación dirigidos al desarrollo de tecnologías relacionadas con las energías renovables emergentes. La utilidad de las técnicas electroquímicas reside en la simplicidad con la que se puede controlar la fuerza impulsora de una reacción y en la facilidad con la que se pueden medir los parámetros termodinámicos y cinéticos.

Dentro de los métodos electroquímicos, la voltamperometría cíclica (VC) representa una técnica ampliamente utilizada para la caracterización del rendimiento electroquímico de materiales

redox que permite evaluar su posible aplicación en baterías de flujo redox. En los experimentos de VC, el potencial del electrodo de trabajo se cicla dentro de una ventana de potencial predeterminada a una velocidad de exploración constante. La velocidad de escaneo se puede definir como el cambio potencial en función del tiempo (dE/dt).¹⁵⁹ La observación de la corriente máxima proporciona información sobre la termodinámica y la cinética de un proceso redox que ocurre en la interfaz electrodo-electrolito. Al variar el potencial (E en volts) en el electrodo de trabajo y medir la respuesta en forma de corriente (I en amperes), es posible estudiar la interacción entre la cinética de las reacciones redox y el transporte de masa de los reactivos hacia la superficie del electrodo. Además, la VC permite la identificación y la medición del potencial de procesos de oxidación o reducción desconocidos en relación con un potencial de referencia mediante el uso de un electrodo de referencia. Por lo tanto, la VC tiene numerosas aplicaciones, desde las propiedades de cuantificación hasta el estudio de los mecanismos de reacción. Es importante tener en cuenta que la voltamperometría se realiza en condiciones de reposo y de alta fuerza iónica, para desprestigiar los procesos relacionados con la convección y la migración respectivamente, por lo que solamente se consideran los procesos de transferencia de masa relacionados con la difusión de la especie en estudio.¹²⁴

El voltamperograma cíclico generado es invaluable para estudiar las reacciones químicas iniciadas por la transferencia de electrones. La [Figura 64](#) muestra la forma de onda típica de una pareja redox de en solución acuosa que involucra la transferencia de un electrón y cuyo proceso se encuentra limitado por difusión.¹⁶⁰

Considerando el equilibrio entre una especie en su forma oxidada (Ox) y la misma especie en forma reducida (Red):



Este equilibrio se describe mediante la ecuación de Nernst ([Ecuación 35](#)) que relaciona el potencial de una celda electroquímica (E) con el potencial estándar de una especie (E^0) y las actividades relativas del analito oxidado (Ox) y reducido (Red) en el sistema en equilibrio. En la ecuación, F corresponde a la constante de Faraday, R a la constante universal de los gases ideales, n es el número de electrones y T es la temperatura.^{124,159}

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (35)$$

En aplicación de la ecuación de Nernst a la reducción de una especie vía transferencia de un electrón, las actividades se reemplazan con sus concentraciones, que son más accesibles

experimentalmente, el potencial estándar E° se reemplaza con el potencial formal $E^{\circ'}$, y se establece n igual a 1. El potencial formal es específico para las condiciones experimentales empleadas y a menudo se estima con el valor $E_{1/2}$ determinado experimentalmente.¹²⁴

La ecuación de Nernst proporciona una herramienta capaz de predecir cómo responderá un sistema a un cambio de concentración de especies en solución o un cambio en el potencial del electrodo. Para ilustrar, si se aplica un potencial de $E = E^{\circ'} \approx E_{1/2}$ a una solución con una especie redox, la ecuación de Nernst predice que Ox se reducirá a Red hasta $[Ox] = [Red]$, alcanzando el equilibrio. Esto corresponde al potencial de media onda ($E_{1/2}$) entre los dos picos anódico y catódico y proporciona una forma directa de estimar el $E^{\circ'}$ para una transferencia de electrones reversible, como se señaló anteriormente. Los dos picos se separan debido a la difusión del analito hacia y desde el electrodo. Alternativamente, cuando se barre el potencial durante el experimento de VC, la concentración de la especie en solución cerca del electrodo cambia con el tiempo de acuerdo con la ecuación de Nernst.¹⁶¹

11.2.1.1. Voltamperograma cíclico

Como se observa en la [Figura 62](#), al comienzo del barrido el electrolito soporte contiene solo la forma reducida (Red) de la especie y el voltamperograma cíclico comienza a un potencial menor que el potencial formal ($E^{\circ'}$). Inicialmente, se observa corriente cero porque el potencial del electrodo es demasiado bajo para oxidar Red, sin embargo, a medida que el potencial es barrido hacia y más allá del potencial formal ($E^{\circ'}$), la corriente anódica aumenta exponencialmente. Finalmente, la corriente alcanza un máximo (corriente pico anódica o I_{pa}) y luego decae hasta que se alcanza el potencial del vértice superior. A continuación, el potencial retrocede hacia y más allá del potencial formal, por lo que la corriente se invierte de tal manera que se observa una corriente catódica. En consecuencia, la reacción de oxidación comienza a ocurrir con una corriente que crece exponencialmente hasta que se observa una corriente catódica máxima (corriente pico catódica o I_{pc}). A los potenciales a los cuales se observan estas corrientes máximas se les denomina potenciales pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) respectivamente. La existencia de las corrientes anódicas y catódicas máximas puede racionalizarse como el agotamiento de los materiales electroactivos cerca de la superficie del electrodo correspondiente a una capa de difusión. En la exploración directa, la concentración de Red se reduce por la formación de Ox, mientras que en la exploración inversa la solución de Ox dentro de la capa de difusión se convierte de nuevo a Red.¹⁵⁹

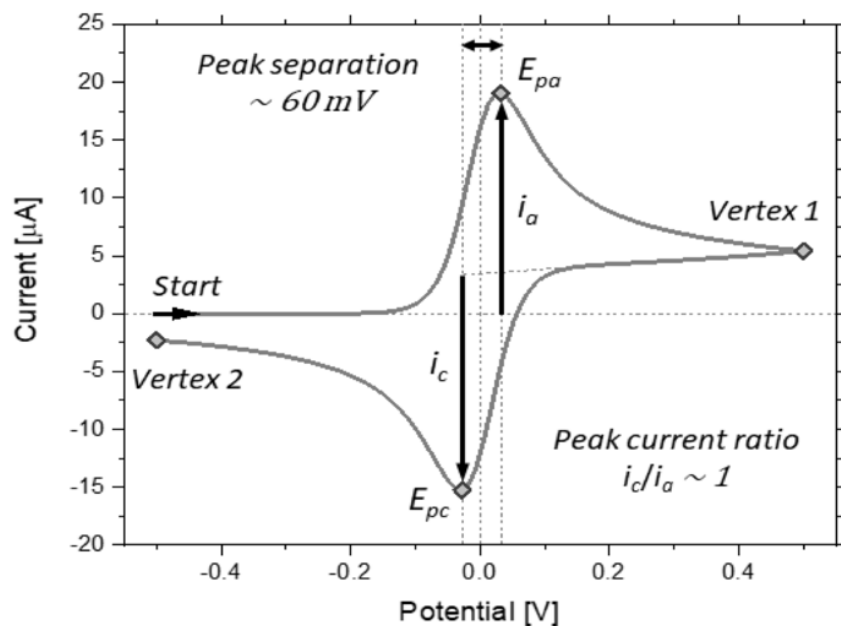


Figura 62. Magnitudes principales de un voltamperograma cíclico de una especie reversible simulado con EC_Simulator.¹⁶² Parámetros: $k^0 = 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_f^0 = 0 \text{ V}$, $n = 1$, $r = 1.5 \text{ mm}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Red}] = 1 \text{ mM}$.¹⁶³

11.2.1.2. Propiedades redox (Criterios de reversibilidad)

Propiedades del potencial

Si el proceso de reducción es química y electroquímicamente reversible, la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico, llamada separación de pico a pico o ΔE_p (Ecuación 36), será de 57 mV a 25 °C ($2.22 RT/F$), y el ancho promedio máximo en la exploración a velocidades mayores no deberá superar los 59 mV. La reversibilidad química se usa para denotar si el analito es estable tras la reducción y puede ser reoxidado posteriormente. Los analitos que reaccionan en procesos químicos homogéneos tras la reducción (como la pérdida o degradación del ligando) no son químicamente reversibles. La reversibilidad electroquímica se refiere a la cinética de transferencia de electrones entre el electrodo y el analito. Cuando hay una barrera baja para la transferencia de electrones (reversibilidad electroquímica), el equilibrio nernstiano se establece inmediatamente ante cualquier cambio en el potencial aplicado. Por el contrario, cuando existe una alta barrera para la transferencia de electrones (irreversibilidad electroquímica), las reacciones de transferencia de electrones son lentas y se necesitan potenciales más negativos (positivos) para observar las reacciones de reducción (oxidación), dando lugar a un ΔE_p mayor.¹²⁴

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (36)$$

Propiedades de la corriente

Por otra parte, con respecto a los valores de corriente obtenidos, si el proceso de reducción es electroquímicamente reversible, la relación entre las corrientes pico (I_{pa} e I_{pc}) y la raíz cuadrada de la velocidad ($v^{1/2}$) de exploración, ($I_p / v^{1/2}$), debe ser constante con la velocidad de exploración. Las corrientes pico de una pareja redox totalmente reversible también deben ser iguales en magnitud, de modo que la relación I_{pc}/I_{pa} debería ser igual a la unidad. Para cualquier proceso, la relación entre la corriente del pico anódica y catódica I_{pa}/I_{pc} , es particularmente importante ya que es el parámetro que permite juzgar la reversibilidad química de una reacción de electrodo, de hecho, cuando dicha relación es igual a uno, la especie electrogenerada Red es estable (al menos en la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica).^{124,159}

A menudo, los procesos electroquímicamente reversibles, donde las transferencias de electrones son rápidas y los procesos siguen la ecuación de Nernst, se denominan “Nernstianos”. Un ejemplo de todo ello se ilustra en la [Figura 63 a](#), la cual muestra el efecto de la “reversibilidad” electroquímica sobre la forma de onda del voltamperograma. Considerando primero las corrientes máximas, es evidente que el voltamperograma reversible es el más simétrico con la separación máxima (ΔE_p) más pequeña y las corrientes máximas más grandes. En contraste, el voltamperograma irreversible es muy asimétrico y exhibe una separación de picos muy grande, mientras que el voltamperograma “cuasi-reversible” aparece como un punto medio entre los dos casos extremos. Independientemente de la reversibilidad, el potencial formal viene dado por la [Ecuación 37](#) si se supone que los coeficientes de difusión de las especies Ox y Red son equivalentes.^{159,161,163}

$$E^{o'} = E_{1/2} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad (37)$$

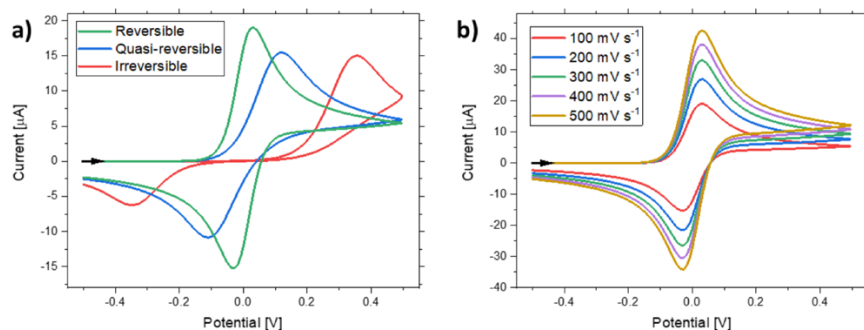


Figura 63. VCs simulados mediante el uso de EC_Simulator.¹⁶² a) CV con $k^0 = 1, 10^{-4}$ y $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ para las transferencias de electrones reversibles, cuasi-reversibles e irreversibles respectivamente. b) VCs en función de la velocidad de exploración para un voltamperograma reversible con $k^0 = 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Las flechas negras muestran los puntos de partida de la voltamperometría. Parámetros: $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $E^0 = 0 \text{ V}$, $n = 1$, $r = 1.5 \text{ mm}$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Red}] = 1 \text{ mM}$.¹⁶³

La diferencia en la reversibilidad observada en los tres voltamperogramas de la [Figura 65 a](#) se pueden racionalizar en términos de la magnitud de la constante de velocidad electroquímica estándar (k^0) en relación con el coeficiente de transferencia de masa (m_T) de manera que:

$k^0 \gg m_T$	Reversible
$k^0 \sim m_T$	Quasi-reversible
$k^0 \ll m_T$	Irreversible

Considerando primero el caso reversible, la cinética de la reacción es significativamente más rápida que el transporte de masa (por difusión) de las especies electroactivas, por lo tanto, se dice que el voltamperogramas se encuentra "limitado por difusión ". Además, debido a la rápida cinética, se establece un equilibrio nernstiano en la superficie del electrodo en todos los potenciales. Por lo tanto, las características del voltamperogramas reversible están relacionadas con la ecuación de Nernst de tal manera que en el potencial formal $[Ox]_0/[Red]_0 = 1$. Considerando ahora el caso extremo opuesto del voltamperograma completamente irreversible, se requiere un sobrepotencial significativo para impulsar las reacciones hacia en dirección tanto anódica como catódica, de modo que la corriente cero fluya cerca del potencial formal. Por lo tanto, se dice que el voltamperograma está "controlado cinéticamente" debido a que la corriente es sensible al potencial del electrodo. Además, la separación máxima de una pareja redox irreversible depende de la velocidad de exploración, mientras que la relación de corriente máxima se encuentra típicamente lejos de la unidad.

Importancia de la velocidad de barrido

La velocidad de escaneo del experimento controla qué tan rápido se barre el potencial aplicado. Las velocidades de escaneo más rápidas conducen a una disminución en el tamaño de la capa de difusión; como consecuencia, se observan corrientes más altas. Para los procesos de transferencia de electrones electroquímicamente reversibles que implican especies redox que difunden libremente, la ecuación de Randles-Sevcik ([Ecuación 38](#)) describe cómo la corriente pico I_p (A) aumenta linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de exploración v ($V \cdot s^{-1}$), donde n es el número de electrones transferidos en el proceso redox, A (cm^2) es el área de superficie del electrodo (generalmente tratada como el área de superficie geométrica), D ($cm \cdot s^{-1}$) es el coeficiente de difusión del analito, y C ($mol \cdot cm^{-3}$) corresponde a la concentración en masa del analito.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (38)$$

La ecuación de Randles-Sevcik puede dar indicaciones sobre si un analito difunde libremente en la solución. Como los analitos a veces pueden adsorberse en la superficie del electrodo, es esencial evaluar si un analito permanece homogéneo en la solución antes del análisis de su reactividad. Además de verificar que el analito está utilizando libremente, la ecuación de Randles-Sevcik se puede utilizar para calcular los coeficientes de difusión.^{124,159} Mediante esta ecuación, la medición experimental de la corriente máxima, I_p , permite calcular uno de los demás parámetros que aparecen en la misma. Por ejemplo, si se mide la corriente pico I_p a una determinada velocidad de exploración (v), conociendo el área del electrodo (A), el coeficiente de difusión (D) y la concentración (C) de las especies en estudio, se puede calcular el número de electrones n involucrados en el cambio redox. Por otro lado, si se conoce el número de electrones n que la especie puede intercambiar, se puede calcular el coeficiente de difusión D de la especie; y así sucesivamente.¹⁶⁴

Cálculo de coeficientes de difusión

Como se acaba de mencionar es posible llevar a cabo el cálculo del coeficiente de difusión de la especie en estudio mediante la ecuación de Randles-Sevcik y a partir del valor de la pendiente obtenida del gráfico de las corrientes pico (I_p) vs la raíz cuadrada de la velocidad de exploración v ($V \cdot s^{-1}$) donde:

$$Pendiente (m) = \frac{I_p}{v^{1/2}} = 2.69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \quad (39)$$

Y a partir de lo cual se puede obtener el coeficiente de difusión si se conoce el área del electrodo, la concentración de las especies y el número de electrones transferidos durante la reacción mediante la siguiente fórmula:

$$D = \left[\frac{m}{2.69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C} \right]^2 \quad (40)$$

Para un proceso de transferencia de electrones reversible que envuelve la difusión libre de la especie, la ecuación de Randles-Sevcik describe la dependencia de la corriente pico con la velocidad de barrido y revela que el gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ debe ser lineal. Por otra parte, para un analito que se cree que es una especie que se difunde libremente, la desviación de la linealidad en el gráfico I_p vs $v^{1/2}$ sugiere que se trata de a) un proceso cuasireversible o b) que la transferencia de electrones puede ocurrir vía especies adsorbidas en la superficie del electrodo.¹²⁴

11.3. Estudios electroquímicos complementarios

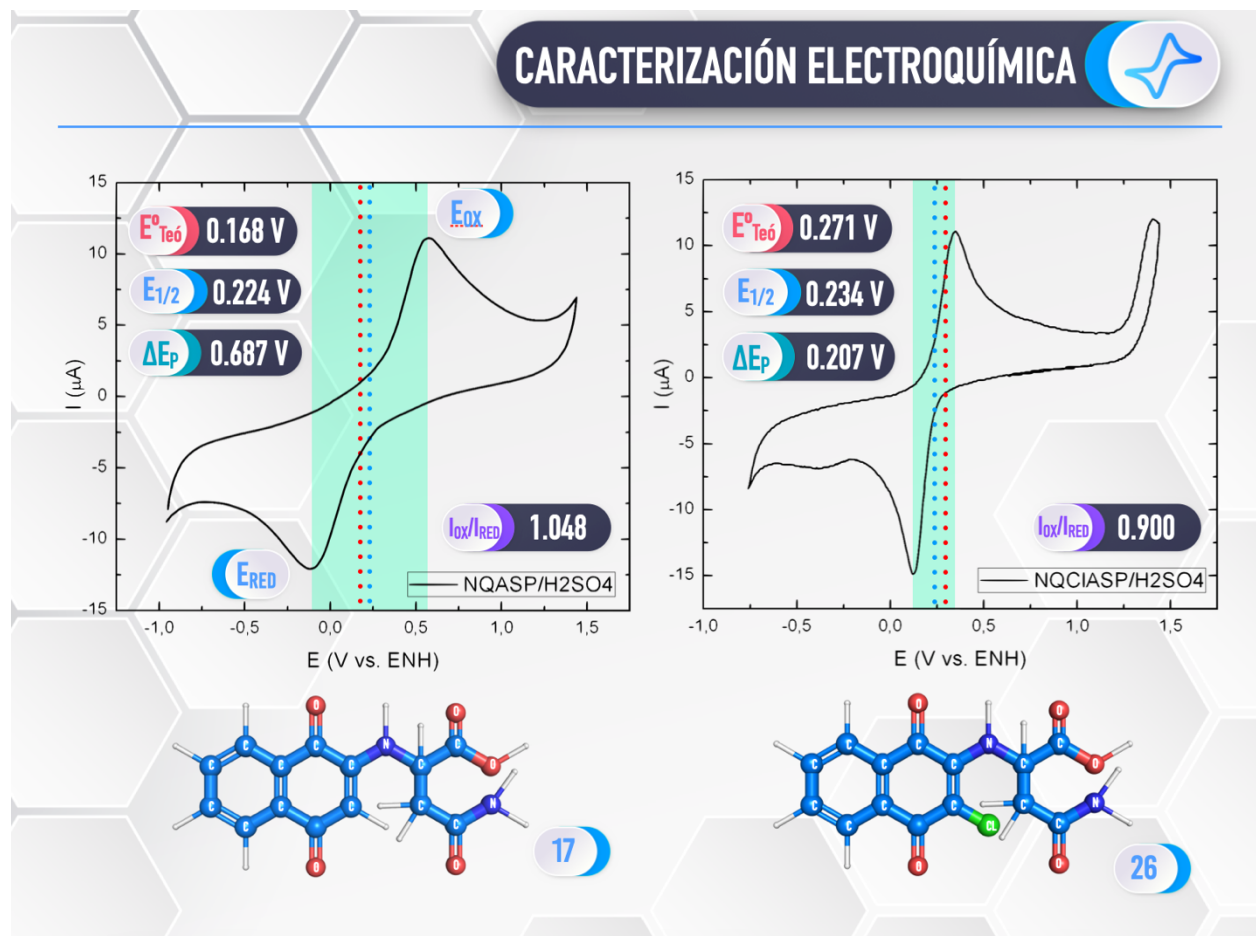


Figura 64. Comparación entre los potenciales redox calculados experimentalmente por Rivera y colaboradores (línea azul punteada) y los potenciales redox estándar determinados mediante el modelo computacional desarrollado (línea roja punteada).

11.4. Estudios fisicoquímicos complementarios

11.4.1. Espectro de IR de 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-*p*-benzoquinona (I)

Los compuestos precursores y los derivados de la 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-*p*-benzoquinona (I) pueden ser fácilmente reconocidos por IR. En la **Figura 65** se muestra el espectro de IR de la 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-*p*-benzoquinona (I), en donde las principales bandas de absorción corresponden al grupo O-H a la vibración de alargamiento situada en 3225.97 cm^{-1} , en 1661.92 cm^{-1} la vibración de alargamiento corresponde al grupo C=O de la quinona. La vibración de alargamiento del esqueleto para el enlace C=C de carácter aromático se sitúa en 1626.73 cm^{-1} , seguido por la banda correspondiente a la vibración de alargamiento asimétrico C-O en 1366.85 cm^{-1} y en 1255.48 cm^{-1} para la vibración tipo alargamiento simétrico C-C. La banda ubicada en 1207.21 cm^{-1} corresponde a la contribución tanto de las vibraciones de estiramiento C-O y C-C, así como al doblamiento del enlace O-H. En 976.80 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente a las vibraciones de estiramiento C-C, y C-O, y el doblamiento del enlace C-Cl, y en 838.43 y 750.68 cm^{-1} las correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-Cl. La banda en 688.49 cm^{-1} corresponde a la vibración de doblamiento fuera del plano para el enlace O-H.¹²⁰⁻¹²²

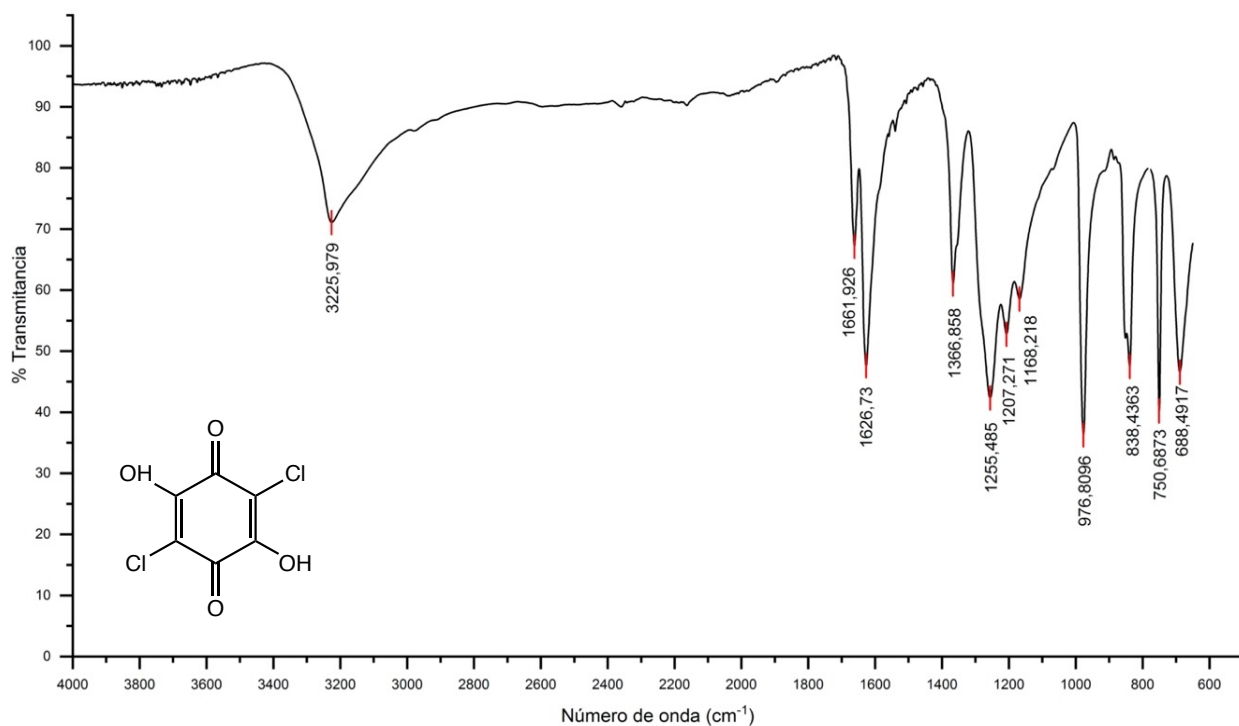


Figura 65. Espectro de IR de la 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-*p*-benzoquinona (I).

11.4.2. Espectro de IR de 2,5-diamino-1,2,4-triazol (II)

El espectro de IR del 2,5-diamino-1,2,4-triazol se muestra en la [Figura 66](#). Las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas correspondientes al enlace de N-H₂ que surgen de los grupos amino del 3,5-diamino-1,2,4-triazol se encontraron a 3392.20 cm⁻¹ y 3302.20 cm⁻¹, respectivamente. Las vibraciones de alargamiento asimétricas de los grupos NH₂ se encuentran en 3392.20 y 3363.87 cm⁻¹ respectivamente, mientras que las correspondientes al estiramiento simétrico de los grupos amino se observan a 3302.15 y 3232.24 cm⁻¹. La banda de absorción correspondiente al estiramiento N-H de la amina secundaria, se presenta con una intensidad muy fuerte y amplia, y contiene muchas subbandas en el rango de 3300–2500 cm⁻¹. Sin embargo, su centro de gravedad se observa a 3099.17 cm⁻¹. De igual manera la vibración correspondiente a la flexión en el plano N-H, corresponde a la banda de absorción observada a 1346.60 cm⁻¹. La banda fuerte a 1620.69 cm⁻¹ se asigna sin ambigüedad a la flexión en el plano de los grupos NH₂, así como a las vibraciones correspondientes al alargamiento C=N y C-N. Las bandas observadas en 1122.41 y 1056.36 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de balanceo dentro del plano NH₂, los cuales parecen estar fuertemente acoplados con las vibraciones de alargamiento y flexión de anillo. Las amplias bandas centradas alrededor de 804.68 cm⁻¹ y 668.24 cm⁻¹ tienen una fuerte contribución de la flexión fuera del plano de NH₂. En cuanto al anillo heterocíclico, el análisis de las frecuencias calculadas en la región 1600–1150 cm⁻¹ demuestran que los movimientos que involucran los enlaces C=N, C – N y N – N del anillo están acoplados con las vibraciones de flexión N-H. Por ejemplo, la banda encontrada en 1582.37 cm⁻¹ implica principalmente al alargamiento de los enlaces C=N, aunado a una contribución débil de flexión en el plano NH₂. Las bandas a 1558.74 cm⁻¹ y 1485.46 cm⁻¹, representan principalmente el alargamiento del anillo y de los enlaces C-NH₂. De igual manera, la banda observada a 1409.28 cm⁻¹ en el espectro corresponde esencialmente al estiramiento de enlaces C–N del anillo triazólico con una contribución débil de flexión en el plano N-H. La banda que se encuentra a 1150 cm⁻¹, contiene una contribución del estiramiento de los enlaces C–N del anillo triazólico y una importante participación de la vibración de balanceo del grupo amino NH₂. La señal observada a 729 cm⁻¹, corresponde esencialmente a deformaciones de anillo fuera del plano.^{119,165}

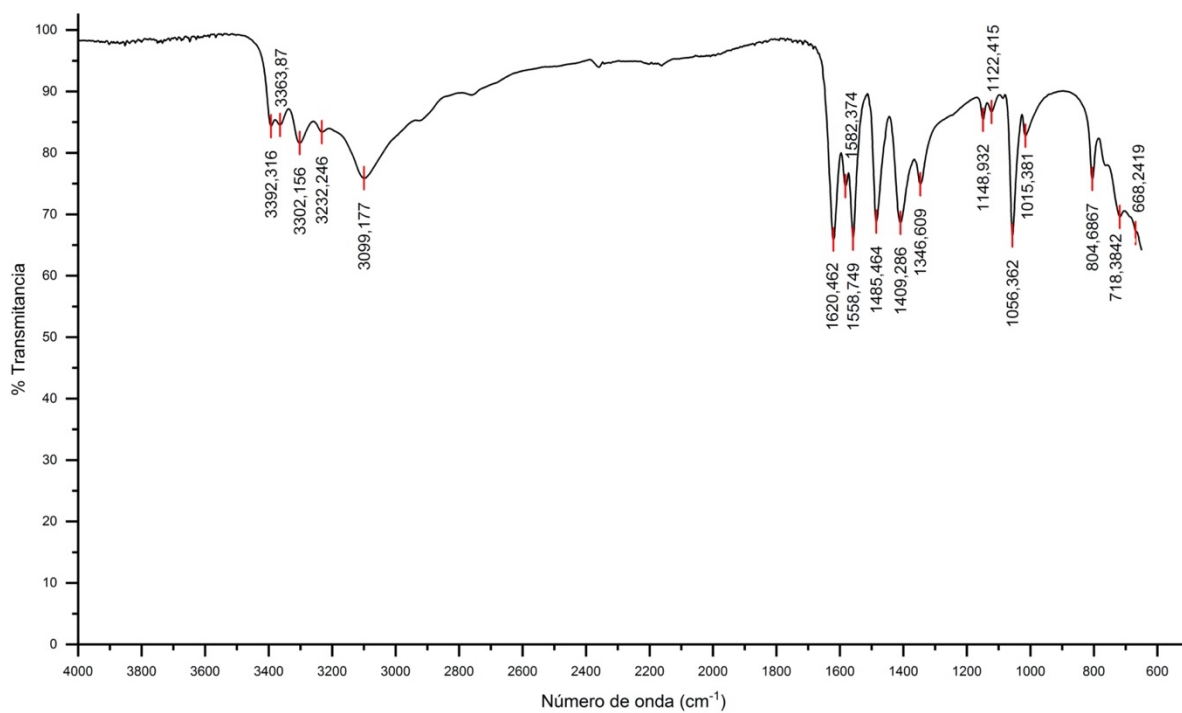


Figura 66. Espectro de IR del 2,5-diamino-1,2,4-triazol (V).

1.1.1. Espectro de RMN del producto de la síntesis para la obtención de 2,5-bis((5-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il) amino) -3,6-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona (VII, 53)

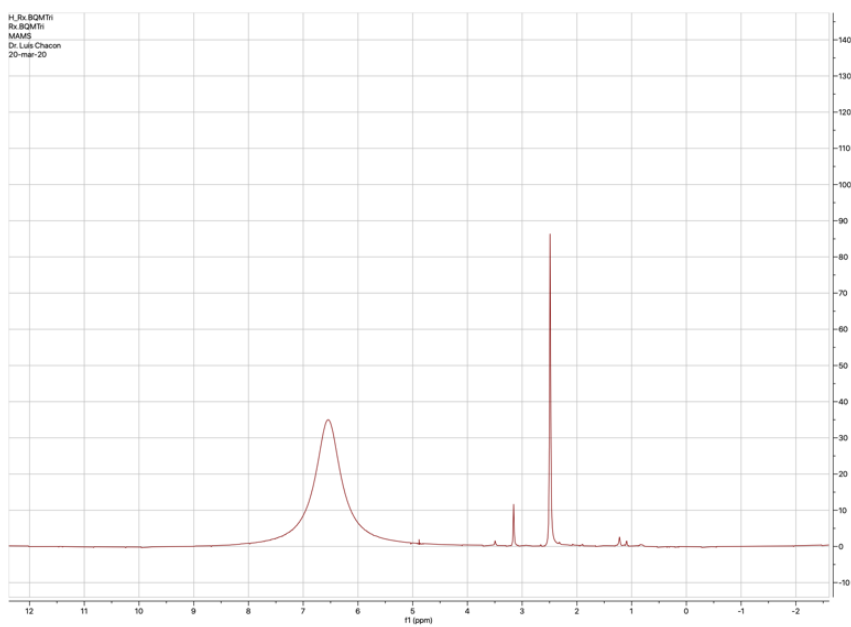


Figura 67. Espectro de ¹H-RMN de los productos de la reacción VI.