

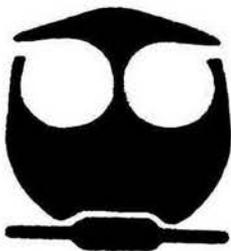


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

CONSTRUCCION DE UNA CELDA REDOX DE FLUJO
CONTINUO CON ELECTRODOS POROSOS DE GRAFITO;
APLICACION A LA SINTESIS DE NITROBENCENOS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
MIGUEL ANGEL PEREZ RODRIGUEZ



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

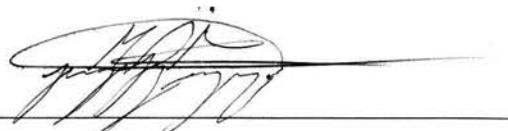
Jurado asignado:

Presidente	Dr. Carlos Rius Alonso
Vocal	Dr. José Federico del Río Portilla
Secretario	Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
1er. Suplente	M. en C. Víctor Manuel Ugalde Saldivar
2o. Suplente	M. en C. Juan Ramírez Balderas

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de electroquímica y electrosíntesis del Instituto de Química de la UNAM.



Asesor Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe



Sustentante Miguel Ángel Pérez Rodríguez

I. INDICE

I Indice.....	I
II Agradecimientos y dedicatorias.....	II
III Objetivos	III
IV Introducción	1
V Antecedentes	5
V.1 Propiedades de los compuestos nitrados aromáticos.....	5
V.2 Propiedades de los nitroso compuestos.....	7
V.3 Principios de electroquímica.....	21
VI Parte experimental	26
VI.1 Equipos utilizados en polarografía y voltamperometría cíclica.....	26
VI.2 Equipos utilizados para electrólisis en celda a potencial controlado.....	27
VI.3 Equipos utilizados en electrólisis en celda redox a flujo continuo.....	27
VI.4 Componentes físicos de la celda redox a flujo continuo.....	28
VI.5 Reactivos utilizados	30
VI.6 Instrumentación	31
VI.7 Procedimientos generales	32
VII Resultados y discusión	36
VII.1 Electroanálisis del nitrobenzeno.....	36
VII.2 Reducción de nitrobenzeno a fenilhidroxilamina en celda a potencial controlado.....	38
VII.3 Prueba de celda redox a flujo continuo con diferentes condiciones experimentales.....	39
VII.4 Electroreducción del nitrobenzeno en celda redox a flujo continuo.....	42
VII.5 Electroreducción del ácido 2-nitrobenzónico en celda redox a flujo continuo.....	44
VII.6 Electroreducción del 2,2'-dinitrobifenil en celda redox a flujo continuo.....	47
VIII. Conclusiones	55
IX. Bibliografía	56
X. Anexo (espectros)	58

IMPOSIBLE ES SOLO UN APALABRA QUE
USAN LOS HOMBRES DÉBILES PARA VIVIR
FÁCILMENTE EN EL MUNDO QUE SE LES DIO,
SIN ATREVERSE A EXPLORAR EL PODER QUE
TIENEN PARA CAMBIARLO. IMPOSIBLE NO ES
UN HECHO, ES UNA OPINIÓN. IMPOSIBLE NO ES
UNA DECLARACIÓN, ES UN RETO. IMPOSIBLE
ES POTENCIAL. IMPOSIBLE ES TEMPORAL.

IMPOSSIBLE IS NOTHING

MUHAMMAD ALÍ

II. AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

- Doy gracias a dios por los maravillosos padres que me tocaron, además de la oportunidad de aprender un poco de la naturaleza tan hermosa que creó.
- A mis padres en agradecimiento a su entereza, amor y dedicación durante toda mi vida.
- A mi hermana Elizabeth por todo ese amor demostrado en todo momento y por su eterna complicidad.
- A mi asesor y amigo el Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe por sus consejos oportunos tanto profesionales como personales y por su paciencia tan grande.
- A el M. en C. Jorge Cárdenas y la M. en C. Carmen Márquez por sus consejos oportunos y permitirme trabajar en sus respectivos laboratorios.
- A todos los cuates de la facultad por esos años tan maravillosos, en especial a todos los del 2-8 y no digo nombres para no olvidar a ninguno.
- A toda mi raza y doy gracias a Dios de que la mayoría esta aquí para leer esto.
- A Dania por tanto amor y tantas lecciones de vida que le he apreendido, así como a su familia.
- A la familia Trejo Pedroza por tanto cariño y amistad durante estos años.
- A mis abuelas Mercedes Ocaña y Natalia Pérez (q.p.d.) y a mi a mi primo Sergio Rodríguez (q.p.d.).
- A mi mismo cuando tenia seis años (animo Miguelito..... todo saldrá bien).

III. OBJETIVOS.

- Construir y armar una celda redox de flujo continuo.
- Corroborar por medio de estudios electroanalíticos la posibilidad de generar derivados nitroso a partir de los nitro compuestos seleccionados.
- Preparar derivados nitroso a partir de los correspondientes nitro compuestos empleando la celda redox de flujo continuo.
- Emplear técnicas espectroscópicas para identificar los compuestos obtenidos.

IV. INTRODUCCIÓN.

Debido a que son conocidos diversos estados de oxidación del nitrógeno, éste puede reaccionar de varias maneras. Si se alteran las condiciones del medio en donde se le hace reaccionar, cambia el comportamiento del átomo de nitrógeno y de sus distintos estados de oxidación lo que resulta muy interesante, y en general, un reto de estudio.

Un grupo funcional muy importante por sus usos y aplicaciones en química orgánica que contiene nitrógeno es el grupo nitro. Una de sus principales aplicaciones es en la síntesis de heterociclos que contengan nitrógeno, y esto debido a que el nitrógeno en sus estados oxidados (nitro NO_2 y nitroso NO) actúan como excelentes centros electrofílicos, mientras que en sus estados reducidos (hidroxilamina NHOH y amina NH_2) son excelentes nucleófilos. Cabe resaltar el hecho de que un átomo muestre estos cambios de actividad electrónica no es muy común en todo lo largo y ancho de la tabla periódica. En la literatura se hallan métodos de síntesis de heterociclos que utilizan como intermediario a los grupos hidroxilamina o amina obtenidos de la reducción química o electroquímica de *orto*-nitrobenzenos sustituidos a conveniencia. Sin embargo, son pocas las síntesis que emplean al grupo nitroso.

La síntesis de derivados nitroso aromáticos se conoce desde los comienzos de la química orgánica moderna. Las formas en que se obtienen estos derivados nitrosos involucran reacciones químicas⁽¹⁾, fotoquímicas⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ (Figura 1) y electroquímicas (vide infra p.11).

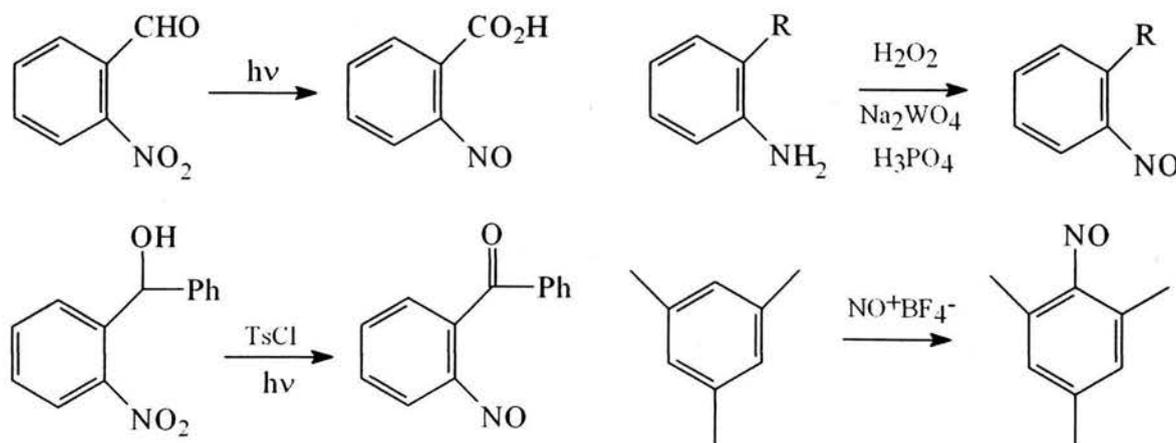


Figura 1: ejemplos de reacciones de síntesis de nitrosocompuestos.

La síntesis más común de nitrosobencenos sustituidos (3) se realiza en laboratorio a partir de la oxidación del grupo hidroxilamina (2), la cual proviene a su vez de la reducción del nitro del nitrobenceno (1) de partida; una vez que se obtienen los nitrosobencenos sustituidos estos pueden hacerse reaccionar para obtener los heterociclos nitrogenados (5). Sin embargo, para evitar reacciones parásitas es necesario cumplir con varios requisitos: que los grupos hidroxilamina obtenidos sean lo suficientemente estables para oxidarlos posteriormente y que la reacción de formación de los compuestos conocidos como azoxy (4) sea lenta o de preferencia no ocurra⁽⁵⁾.

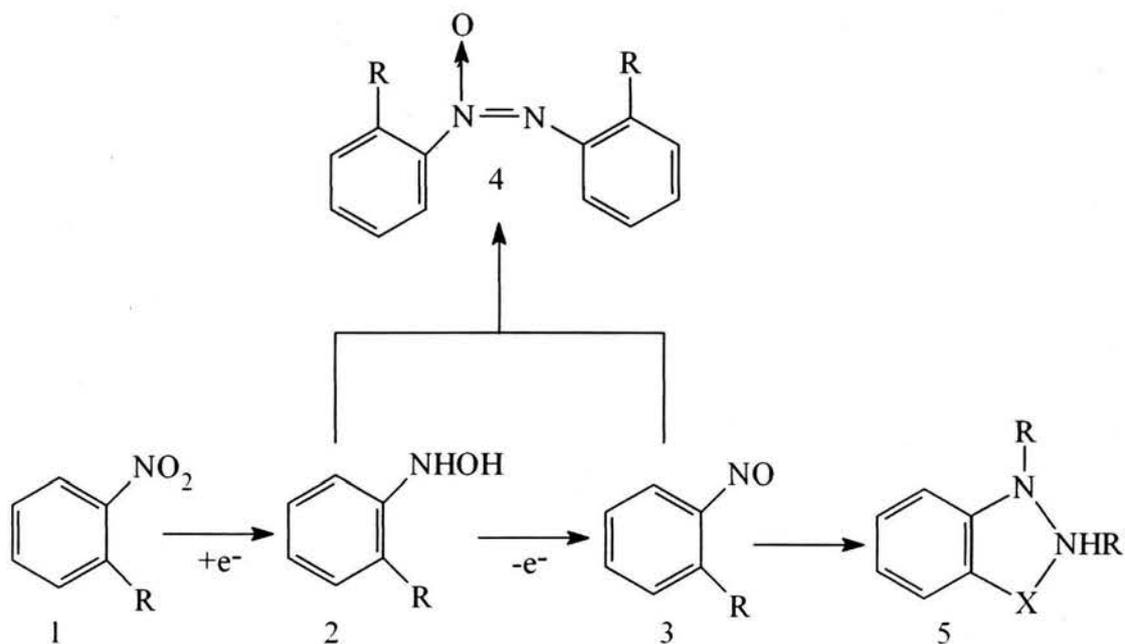


Figura 2: síntesis de nitrosocompuestos vía reducción de nitroderivados aromáticos.

En síntesis orgánica, durante las últimas décadas se han desarrollado métodos electroquímicos los cuales han resultado más “limpios” que los empleados por la química redox tradicional. Desde el punto de vista de la cantidad de materia prima que se transforma eficazmente en los productos deseados, y el tiempo empleado en dichas transformaciones, el método electroquímico presenta hoy en día soluciones ingeniosas para competir con los métodos químicos.

Un método muy socorrido en la síntesis electroquímica ha sido el de la celda electroquímica de flujo, el cual requiere de prácticamente de mínimos preparativos y unas cuantas horas para realizar una transformación, que por los métodos tradicionales requeriría de varios

pasos (incluyendo los de purificación) para la obtención del mismo producto. La diferencia primordial estriba en que por la vía electroquímica no solo se obtiene un mejor rendimiento del proceso global, sino que en mucho menor tiempo, lo cual es muy significativo tanto para la industria, como para la síntesis en pequeña escala.

Como ya se mencionó, para la síntesis de nitrosobencenos (3), por medio de la oxidación electroquímica de hidroxilaminas (2), es requisito que estas últimas presenten estabilidad durante un determinado periodo de tiempo, y evitar la formación de azoxy compuestos, por lo que se requiere una rápida oxidación de la hidroxilamina (2) obtenida de la reducción del grupo nitro del nitrobenceno (1) (Figura 2).

La solución al problema planteado en el párrafo anterior se halla en el uso de un método y equipo diseñado para la síntesis de nitrosobencenos: la celda redox a circulación (Figura 3)(vide infra p.15)⁽⁶⁾.

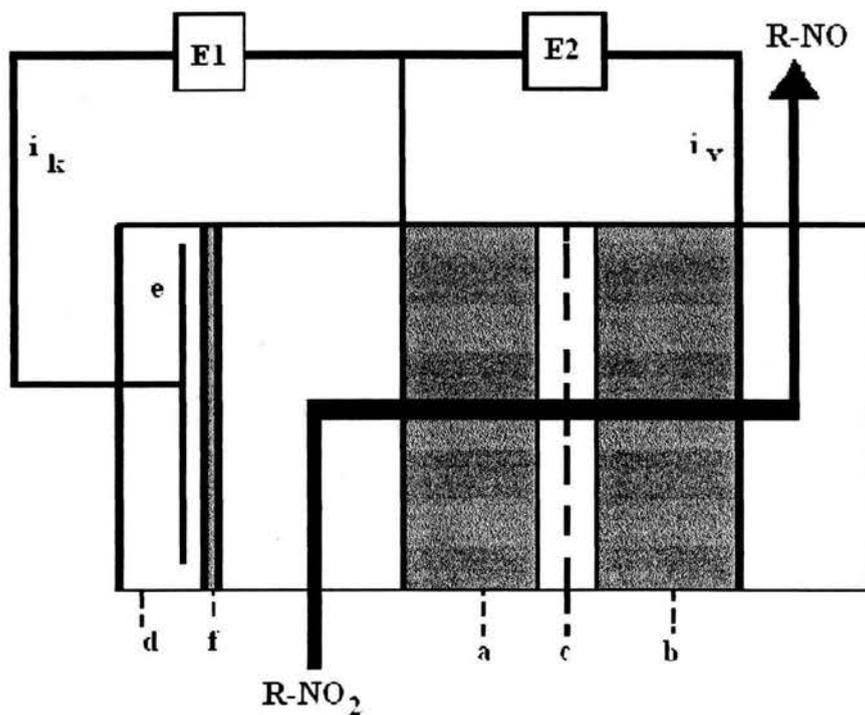


Figura 3: esquema simplificado de una celda redox.

Celda redox: a- cátodo poroso; b- ánodo poroso; c- aislante poroso; d- contraelectrolito; e- contraelectrodo; f- membrana conductora; E1 y E2 son las fuentes de poder; i_k e i_v son las intensidades de corriente de electrólisis, ($i_{red} = i_k + i_v$; $i_{ox} = i_v$); y la flecha corresponde al flujo del electrolito.

Al pasar un flujo constante a través de dos electrodos porosos de carbono, se compartamentalizan las reacciones requeridas, para que en cuanto se obtiene la hidroxilamina en el primero, esta sea bombeada hacia la siguiente cámara, en la cual puede realizarse el siguiente proceso redox. Las ventajas de la celda redox a circulación con respecto de la celda redox clásica son: evitar perdidas de hidroxilaminas por formación de compuestos azoxy, menor tiempo de reacción (una hora a nivel milimolar), reducir perdidas por desperdicio de materia prima, y alta taza de transformación.

V. ANTECEDENTES.

V.1 Propiedades de los compuestos nitrados aromáticos⁶.

V.1.1 Propiedades físicas y espectroscópicas. Los compuestos aromáticos nitrados son líquidos incoloros o amarillos con altos puntos de ebullición (nitrobenceno, b.p. 209°C) o sólidos de bajo punto de fusión, son volátiles y tienen aromas que los distinguen. Son poco solubles en agua y la mayoría son muy tóxicos. El nitrobenceno (constante dieléctrica 35) es usado como solvente polar, particularmente para reacciones de Friedel-Crafts. Los compuestos aromáticos polinitrados son sólidos y pueden explotar al calentarlos. El nitrobenceno es una molécula plana con el anillo bencénico ligeramente elongado (la longitud de los enlaces C2-C3 y C5-C6 es de 146 pm).

Los espectros UV de los compuestos nitro aromáticos muestran, en general, una fuerte absorción ($\epsilon = 6000$) en la región entre 250 y 300 nm, debida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. La posición y magnitud de la absorción depende fuertemente de los sustituyentes en el anillo de areno. La intensidad de la banda se ve reducida debido a factores estéricos, como el giro del grupo nitro fuera del plano del anillo aromático (por ejemplo, $\epsilon = 800$ para el nitromesitileno). La región de IR se ve seriamente afectada por la presencia de anillos aromáticos, pero generalmente entre 1318-1357 cm^{-1} y 1487-1555 cm^{-1} . En el espectro de ^1H RMN los protones del anillo del nitrobenceno se encuentran desplazados a campo bajo: posición *orto*, 0.93; posición *meta*, 0.21; y posición *para*, 0.33. El espectro de masas del nitrobenceno, en contraste con los de los nitroalcanos, muestra en general al ión molecular y como pico base al anillo bencénico, debido a la pérdida del grupo nitro. La pérdida de NO es significativa ya que este proceso involucra al éster nitrito isomérico, PhONO, que se forma con el impacto de electrones. Se ha sugerido que la formación del éster nitrito es una parte esencial para el proceso de fragmentación observable para los compuestos nitro aromáticos. Se ha sugerido que la formación del éster nitrito es una parte esencial para el proceso de fragmentación observable para los compuestos nitro aromáticos.

Muchos compuestos aromáticos di- y poli-nitrados, en particular el 1,3,5-trinitrobenceno y compuestos similares, forman complejos cristalinos relativamente estables con hidrocarburos aromáticos, aminas aromáticas, y fenoles; ricos en electrones (por ejemplo, el naftaleno). Estos complejos son muy coloridos y presentan absorción en las regiones de UV cercano y visible. La estabilidad de estos complejos, se ve incrementada con la sustitución o el número de anillos en el

hidrocarburo aromático, así como con el incremento de sustituyentes electroattractores en el compuesto nitro aromático.

V.1.2 Reacciones de reducción de los nitrocompuestos⁶.

V.1.2.1 **Reducción e hidrogenación⁶**. De modo general, la reducción de nitrocompuestos puede resultar en toda una gama de productos, los cuales se encuentran representados en la figura 4; el diagrama presentado fue formulado mediante estudios electroquímicos.

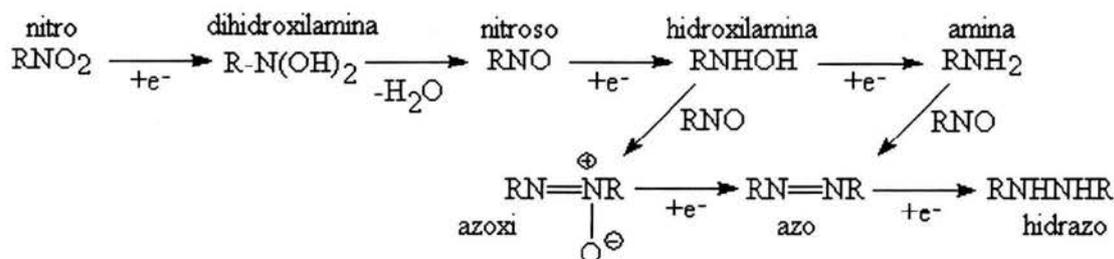


Figura 4: cascada de reacciones de reducción del grupo nitro.

La reducción en condiciones ácidas, generalmente inhibe la formación de los compuestos azoxy [RN=N(O)R], azo (RN=NR), e hidrazo (RNHNHR), que se forman en condiciones básicas por reacciones de condensación, con intermediarios nitroso, hidroxilamina o amina.

En 1970 E. Laviron y T. Lewadowska⁷ realizaron estudios electroquímicos acerca de la reducción de 2,2'-dinitrobifenilo (6), los estudios que realizaron mediante voltametría de variación lineal de potencial y polarografía logrando llenar los huecos que hasta ese entonces existían en los pasos que sigue la reducción hasta llegar a el 2,2'-dihidroxilaminbifenilo (11) (Figura 5). Una primera reducción α permite la formación de un grupo nitroso en la molécula (7), la cual puede sufrir ya sea una reducción del otro grupo nitro γ para la formación del compuesto dinitroso (9), o bien una reducción del grupo nitroso β para la formación del compuesto nitro-hidroxilamino (8); a partir de esta molécula se puede realizar una reducción del grupo nitro δ para formar el compuesto nitroso-hidroxilamino (10), el cual también se obtiene de la reducción de un grupo nitroso ϵ del compuesto dinitroso (9). El compuesto nitroso-hidroxilamino (10) es reducido a su

vez ζ para formar el compuesto dihidroxilamino correspondiente (11). Finalmente, puede existir una ciclización interna η en el compuesto dinitroso (9) para formar el compuesto diazoxy (12) el cual reacciona κ para formar el compuesto azoxy (13), que a su vez puede obtenerse de la ciclización interna θ del compuesto nitroso-hidroxilamino (10).

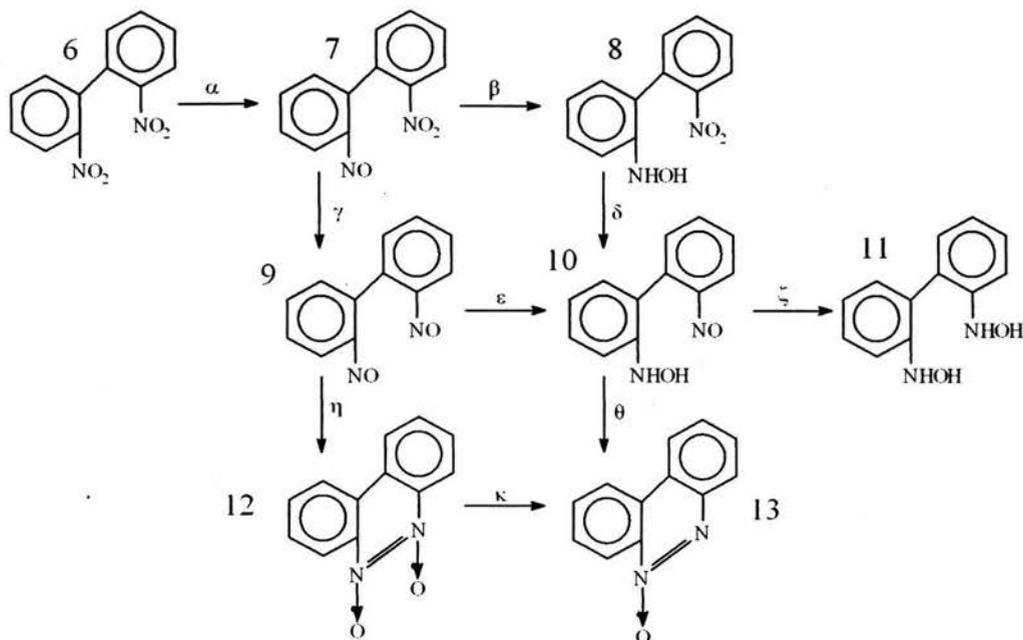
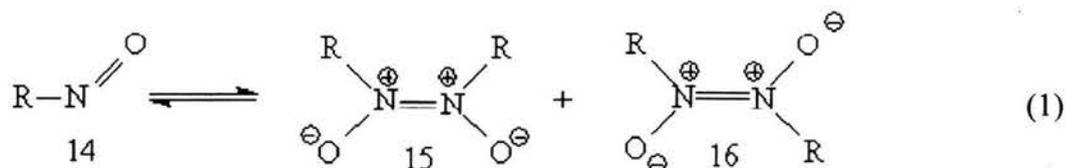


Figura 5: reacciones de reducción del 2,2'-dinitrofluoreno.

V.2 Propiedades de los nitroso compuestos⁶.

V.2.1 Estructura. Casi todos los nitroso compuestos son diamagnéticos. Pueden existir como monómeros azul/verdosos (14) o como dímeros incoloros (reacción 1). Estos compuestos bisnitroso tienen la estructura de óxidos N,N'-azo, usualmente representados como (15) y (16) (reacción 1). En la ausencia de sustituyentes electroattractores en el carbono α los bis(nitrosoalcanos) son termodinámicamente mas estables que los monómeros correspondientes, ya que la presencia de dichos sustituyentes promueve la estabilización del monómero.



Las longitudes de enlace (N-N, 127-131 pm; N-O, 130-135 pm) son un indicativo de que los órdenes de enlace son mayores que la unidad. Los ángulos C-N-O son de 120°.

V.2.2 Propiedades físicas y espectroscópicas⁶

El color de los nitroso compuestos proviene de una absorción débil $n \rightarrow \pi^*$ con una banda entre 630-790 nm ($\epsilon \sim 45-60$). Las bandas adicionales de absorción entre 270-290 nm ($\epsilon \sim 80$) y <220 nm ($\epsilon \sim 5000$), observable para compuestos alifáticos, corresponden a una absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ para los compuestos aromáticos. Los espectros de los bis(nitrosoalcanos) se caracterizan por una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon \sim 10000$) entre 276 y 291 nm para los dímeros *trans*.

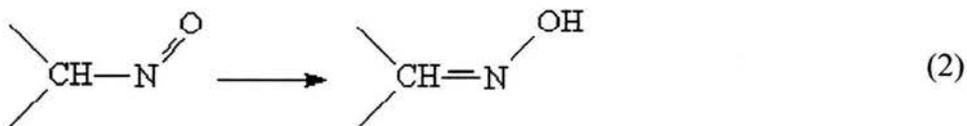
En infrarrojo, las frecuencias para la vibración N=O están entre 1488-1513 cm^{-1} . Los dímeros *trans* muestran una fuerte absorción ($\epsilon \sim 600-1500$) entre 1253-1299 cm^{-1} (aromáticos), atribuida a la elongación del enlace N=O. Para las configuraciones *cis*, estas bandas son reemplazadas por dobletes a frecuencias más altas, 1389-1409 cm^{-1} (aromáticos).

Los datos del espectro ^1H RMN muestran la desprotección debido al grupo nitroso: *trans*-bis(α -nitrosotolueno), $\delta(\text{CH}_2)$ 5.38; *trans* y *cis*-bis(nitrosometano), $\delta(\text{CH}_3)$ 4.0 y 4.2 respectivamente; *trans*-bis(2-metil-2-nitrosopropano), $\delta(\text{CH}_3)$ 1.6 [el monómero $\delta(\text{CH}_3)$ 1.25]. Los desplazamientos químicos (en p.p.m. a campo bajo) para los protones del nitrosobenceno, en relación con los del benceno (en hexano) son: *orto*, 0.56, *meta*, 0.26, y *para*, 0.31. El espectro de masas de los nitroso compuestos muestra al ion molecular, algunas veces al dímero, y la fragmentación característica. El espectro del nitrosobenceno muestra un prominente ion molecular y los fragmentos por la pérdida sucesiva de N=O (m/e 77, 100%) y C_2H_2 (m/e 51, 93%). La fácil pérdida de N=O es característica de los espectros de masas de estos compuestos.

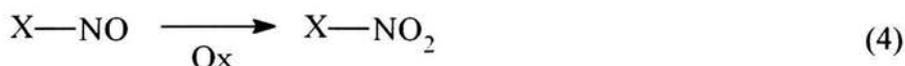
V.2.3 Reacciones de los nitroso compuestos⁶

V.2.3.1 Isomerización hacia oximas⁶ La síntesis y propiedades de los nitroso compuestos (14) esta basada en dos características muy importantes de los mismos: La primera es la tendencia hacia la formación de dímeros bisnitrosos (reacción 1), la cual puede presentarse en dos formas la *cis* (15) y la *trans* (16). La segunda es que los compuestos nitroso alifáticos con un protón como sustituyente en el átomo de carbono α tienden a isomerizarse para dar la oxima correspondiente (17) (reacción 2); esta segunda característica es una reacción predominante en

los nitrosoalcanos primarios y secundarios. La isomerización se ve acelerada por solventes polares, ácidos y bases fuertes, óxido nítrico y por la remoción mediante catálisis ácida del protón α al grupo nitroso. Algunos compuestos nitroso terciarios producen por fragmentación la oxima (reacción 3).



V.2.3.2 Oxidación.⁶ En general, los nitroso compuestos aromáticos y alifáticos pueden ser oxidados a los correspondientes derivados nitro (reacción 4) por una gran variedad de reactivos: ácido nítrico, peróxido de hidrógeno alcalino, permanganato, óxido crómico, el ácido de Caro, hipoclorito, ozono y los ácidos peroxiacético y peroxitrifluoroacético.



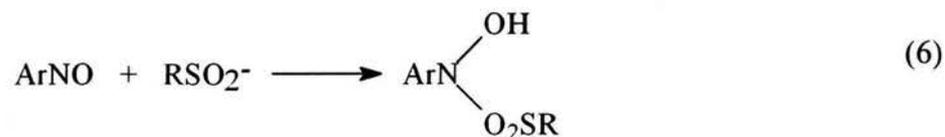
V.2.3.3 Reducción.⁶ Son conocidos una gran variedad de reactivos, los cuales pueden realizar la conversión de los nitrosoarenos en hidroxilaminas (reacción 5).



Soluciones alcalinas alcohólicas, borohidruro de sodio y el arsenito de sodio son agentes reductores efectivos. Las aminas son resultado de reducciones mas vigorosas, donde se usan mezclas de metales y ácidos, hidrogenación catalítica con niquel-Raney o ditionito de sodio.

Los nitroso compuestos son deoxigenados por reactivos de fósforo trivalente para dar una gran variedad de productos. Los compuestos nitroso aromáticos con sustituyentes electroattractores generan los correspondientes nitrenos.

La protección de grupos nitroso contra reacciones de condensación o reducción se realiza con ácidos sulfinicos aromáticos⁹ que forman un grupo hidroxilamina no reducible (reacción 6).



V.2.3.4 Reacción con sistemas insaturados.⁶ Son muchos los productos de reacción formados a partir de compuestos nitroso aromáticos y alquenos, estas reacciones involucran al protón α -etilénico (Figura 6).

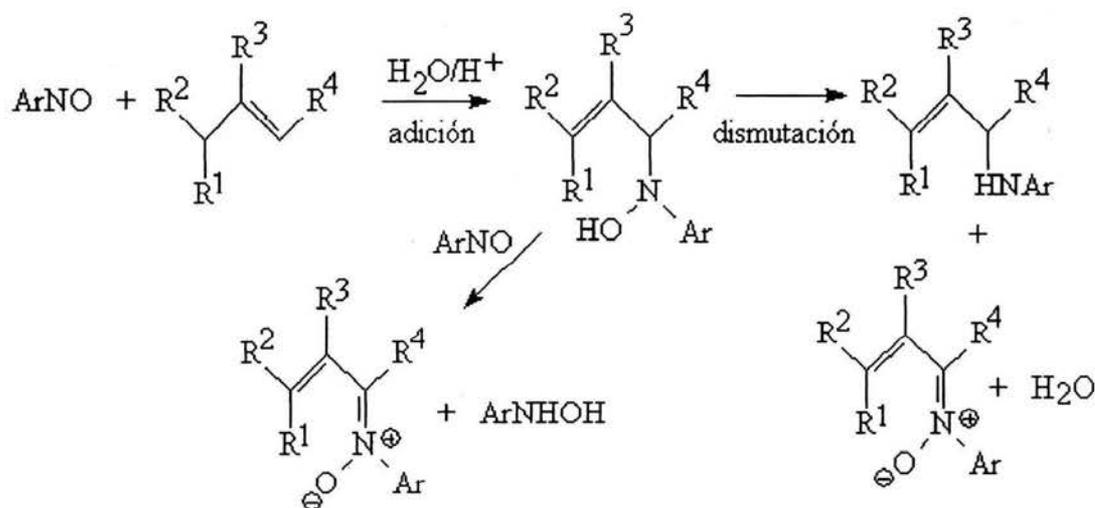


Figura 6: reacciones de nitrosocompuestos con sistemas insaturados.

V.2.3.5 Reacciones de adición y condensación.⁶ Los compuestos nitroso aromáticos reaccionan en general con compuestos que contengan un grupo metileno reactivo en presencia de catalizadores básicos (piridina, Na₂CO₃) para dar el aducto (17), el cual puede perder agua para dar una imina (18), o bien, ser oxidado para formar la nitrona (19) (Figura 7).

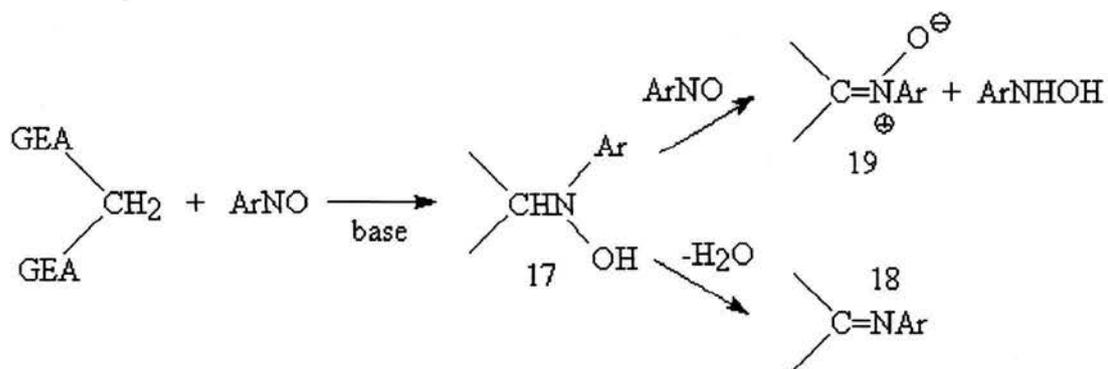
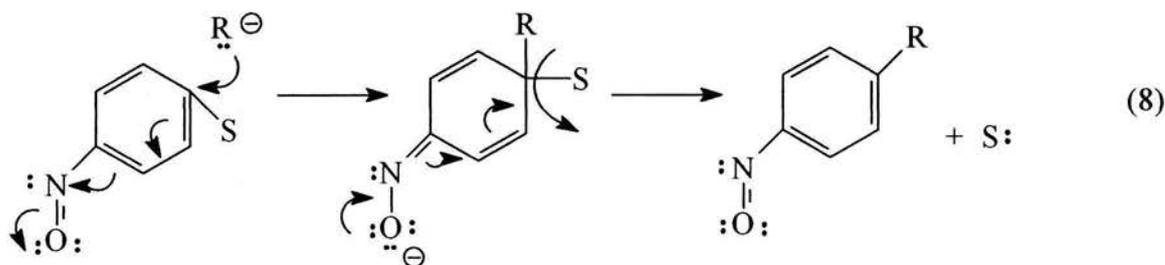


Figura 7: reacción de condensación de nitrosocompuestos y metilenos activados.

V.2.3.6 Reacciones con radicales.⁶ Los radicales libres reaccionan con compuestos nitroso monoméricos para formar radicales libres nitróxido, los cuales son usualmente muy estables y fáciles de detectar, por lo que se usan como atrapadores de estos radicales (reacción 7).

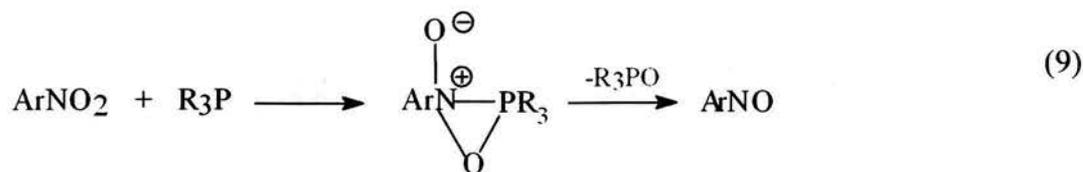


V.2.3.7 Reacciones de sustitución en compuestos nitroso aromáticos.⁶ El efecto electroattractor del grupo nitroso en los compuestos aromáticos ayuda en el desplazamiento de los sustituyentes en la posición *para*, esto provoca que el ataque nucleofílico sea mas efectivo que cuando esta el grupo nitro (reacción 8).



V.2.4 Síntesis de los nitroso compuestos a partir de nitrocompuestos.⁶

V.2.4.1 Deoxigenación con reactivos de fósforo trivalente.⁶ Los compuestos aromáticos nitrados reaccionan lentamente con estos compuestos para formar el correspondiente nitroso compuesto (reacción 9).

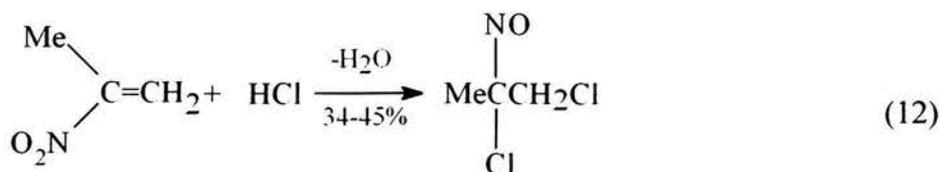
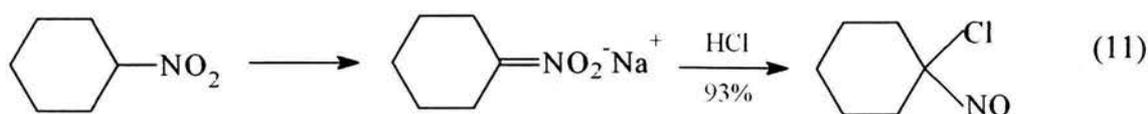


V.2.4.2 Oxidación de aminas e hidroxilaminas N-sustituidas.⁶ El reactivo tradicional para la conversión de aminas aromáticas primarias en compuestos nitroso (reacción 10), (con 35 a 70% de rendimiento) es el ácido peroxomonosulfúrico neutralizado (ácido de Caro, H₂SO₅), preparado con ácido sulfúrico concentrado y persulfato de amonio. La oxidación de aminas alifáticas primarias, donde el grupo amino está unido directamente a un átomo de carbono terciario, ocurre con menores rendimientos. Cuando el grupo amino está unido a un átomo de carbono primario o secundario, este método provoca la formación del grupo nitroso o la oxima correspondiente, esto dependiendo del grado de acidez del medio.



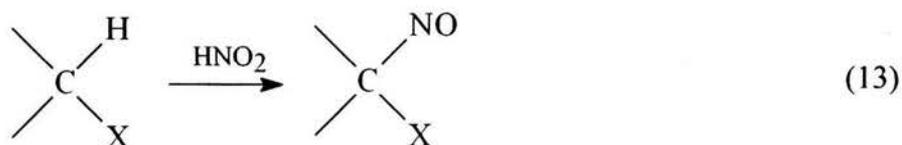
V.2.4.3 Reducción de compuestos nitro.⁶ Este tipo de síntesis no es muy utilizado debido a la dificultad de detener el proceso de reducción en el estado deseado. Son necesarios sistemas débilmente reductores en medios muy cercanos a la neutralidad que generen una hidroxilamina. La posterior oxidación de estos se obtienen los nitrosocompuestos (ver página 2). Únicamente el método redox electroquímico resulta conveniente.

V.2.4.4 Reducción con medios ácidos.⁶ Los compuestos *gem*-cloronitroso pueden sintetizarse con el uso de sales derivadas de nitrocompuestos en cloruro de hidrógeno etéreo (reacción 11). Los compuestos 1,1-cloronitrosos se forman por la reacción de cloruro de hidrógeno con algunos nitroalquenos α -sustituidos (reacción 12).



V.2.5 Nitrosación de un átomo de carbono⁶

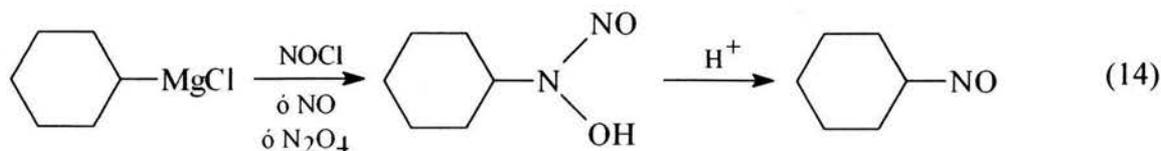
V.2.5.1 Reemplazo de un hidrógeno en un carbono alifático.⁶ El reemplazo directo de un protón por un grupo nitroso requiere de la presencia de grupos electroattractores en el mismo carbono donde se realizará el cambio (reacción 13). El grupo activante puede ser carbonilo, alcóxicarbonilo, imino, nitro, ciano o aril. Los monoésteres son poco reactivos.



V.2.5.2 Reemplazo de un hidrógeno en un átomo de carbono aromático.⁶

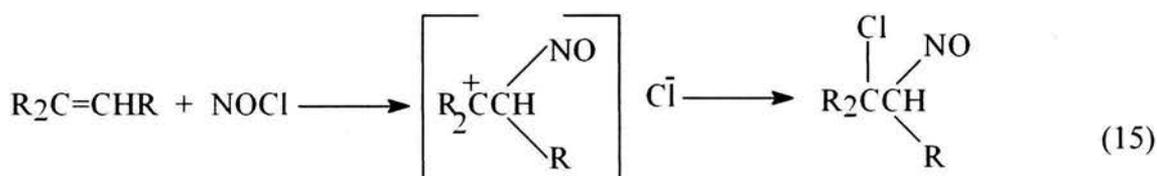
Usando ácido nitroso es posible realizar la nitrosación electrofílica directa, en anillos aromáticos activados fuertemente por sustituyentes electrodonadores conjugados; la reacción está limitada a fenoles, algunos ésteres de fenol, naftoles, naftilaminas, algunas anilinas primarias, secundarias y terciarias. La sustitución ocurre en la posición *para*.

V.2.5.3 Nitrosación de compuestos organometálicos.⁶ Agentes nitrosantes con compuestos aril- y alquilmércurio generan nitrosocompuestos por desplazamiento del metal. Los reactivos de arilgrinard reaccionan con cloruro de nitrosilo y tetraóxido de dinitrógeno para dar los aril-nitroso compuestos y los reactivos de alquilmércurio reaccionan con el cloruro de nitrosilo u óxido nítrico en una reacción análoga. En compuestos alifáticos, la reacción involucra como intermediario una N-nitrosohidroxilamina, las cuales se descomponen en condiciones ácidas (reacción 14).

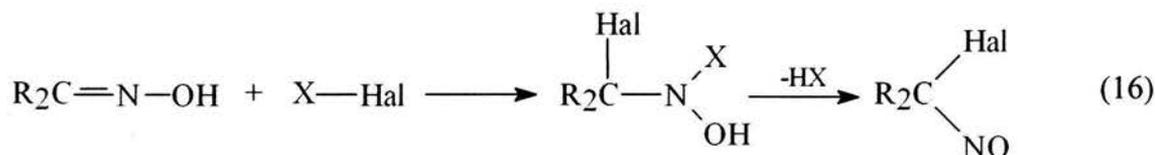


V.2.5.4 Reacciones que involucran radicales libres.⁶ Los Radicales libres alquílicos son generados térmicamente ó fotoquímicamente a partir de azoalcanos y compuestos con yodo o bromo, formando los nitroso compuestos por la reacción con óxido nítrico.

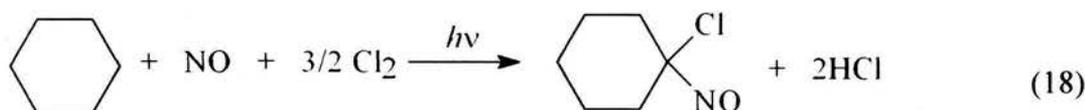
V.2.5.5 Adición a alquenos.⁶ Los alquenos terminales o no terminales reaccionan a bajas temperaturas con cloruro de nitrosilo. Para obtener los aductos *vic*-cloronitrosos esperados vía un mecanismo de adición polar del ion carbonio mas estable (reacción 15). Para compuestos menos reactivos, la adición de un ácido de Lewis promueve la reacción, por ejemplo, la presencia de tetraóxido de dinitrógeno.



V.2.5.6 Halogenación de oximas.⁶ La reacción de aldoximas o cetoximas con bromo o cloro en solución básica o ácida, o con cloruro de nitrosilo, rinde compuestos *gem*-halógeno-nitroso, vía un mecanismo de adición-eliminación (reacción 16). Un proceso mas suave involucra el uso de hipocloritos de alquilo en una solución de trifluorometano.



V.2.5.7 Introducción fotoquímica del grupo nitroso.⁶ La reacción fotoquímica (380-420 nm) en fase gaseosa de un alcano con óxido nítrico y una baja concentración de cloro, promueve la formación de bis(nitrosoalcanos) (reacción 17). Cuando el alcano, cloro y el óxido nítrico (relación 1:1.5:1) en fase gaseosa son irradiados, el producto es el compuesto *gem*-cloronitroso (reacción 18).



V.2.6 Síntesis electroquímica de los nitrosobencenos

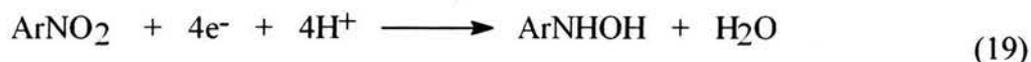
V.2.6.1 Fundamento de la celda “redox” a flujo continuo.

Ya que las fenilhidroxilaminas son obtenidas generalmente por reducción de los nitrobencenos, para poder utilizar la hidroxilamina como precursor de nitrosobenceno es requisito que esta sea estable el tiempo suficiente para evitar que se transforme.

Mediante oxidación anódica de estas en una celda de electrólisis clásica, la reacción se efectúa tan lentamente que el producto mayoritario es generalmente el compuesto azoxy (ver figura 6, página 10). El problema se centra en oxidar rápida y totalmente la hidroxilamina evitando que estén en contacto la fenilhidroxilamina y el nitroso compuesto.

Las condiciones anteriores se logran cumplir usando una celda a circulación, constituida de dos electrodos porosos consecutivos y de polaridades opuestas (celda “redox”)(Figura 8), con la cual se logran obtener buenos rendimientos en la síntesis de nitrosobencenos, por medio de reacciones compartimentalizadas (reacciones 19 y 20).

- en el cátodo poroso:



- en el ánodo poroso:



La utilización de una celda “redox” a circulación con electrodos porosos (Figura 8) debe cumplir con ciertas exigencias para realizar ambas reacciones; la cantidad de electricidad que circula para la reacción de reducción debe ser el doble que para la reacción de oxidación, esto para evitar la formación de gases en los electrodos porosos, lo cual disminuiría el área efectiva de reacción de los mismos. El montaje que se utilice debe permitir que el cátodo poroso se encuentre entre el contraelectrolito y el ánodo poroso, con ello se asegura que la intensidad de corriente de reducción sea la suma de las intensidades de corriente del circuito entre el cátodo poroso y el contraelectrolito (i_k), y el cátodo poroso y el ánodo poroso (i_v) (ecuación a):

$$i_{\text{red}} = i_k + i_v \quad (a)$$

mientras que la intensidad de corriente de oxidación a través del ánodo poroso sea (ecuación b):

$$i_{\text{ox}} = i_v \quad (b)$$

La condición $i_{\text{red}} = 2i_{\text{ox}}$ queda satisfecha entonces para cuando $i_k = i_v$.

Las intensidades de corriente se deben calcular mediante la ley de Faraday (ecuación c), para asegurarnos que se realice una transformación total de los compuestos nitro en los correspondientes derivados nitroso:

$$I_t = \frac{ne \cdot \zeta \cdot m \cdot f}{PM \cdot V_t \cdot 60} \quad (c)$$

la ecuación anterior nos permite obtener el valor total de la corriente I_t ($I_t = I_k + I_v$) que debe circular por ambos circuitos de la celda, así que ne es el número total de electrones por molécula que se hará llegar al electrolito; ζ simboliza a los Coulombs totales para llevar a cabo la transformación; m corresponde a la masa en gramos de compuesto nitro a electrolizar; f es el flujo en ml/min con que se hará circular el electrolito a través de la celda; PM se refiere al peso molecular del nitrado a electrolizar; V_t es el volumen total del electrolito; y 60 es un factor de conversión de segundos contenidos en un minuto.

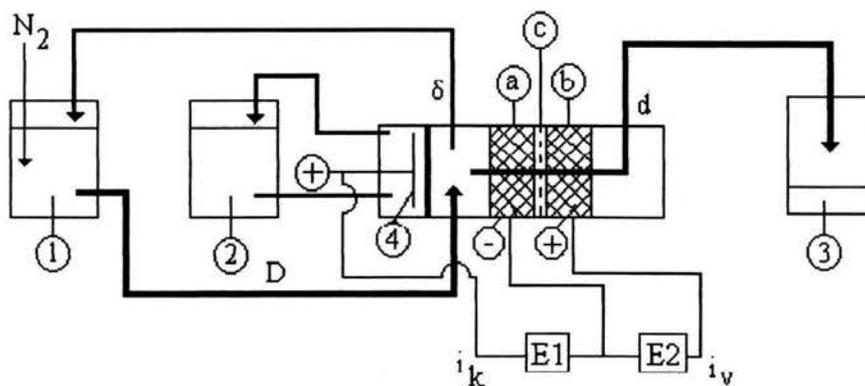


Figura 8

Figura 8: esquema básico de una celda redox, en la cual se realiza una reacción de reducción, y posteriormente una reacción de oxidación. Las partes de la celda son las siguientes: a- cátodo poroso; b- ánodo poroso; c- aislante poroso para separar ambos electrodos; E1 y E2 son las fuentes de poder; i_k e i_v son las intensidades de corriente de electrólisis, 1 reservorio de la solución a electrolizar, 2 reservorio de la solución para el contraelectrolito, 3 recipiente de la disolución electrolizada, 4 contraelectrodo, δ flujo de la disolución en exceso que no electrolizó, las flechas **D** y **d** corresponden al flujo del electrolito dentro de la celda.

El empuje de la bomba peristáltica asegura la circulación constante del electrolito y el contraelectrolito, la figura 8 muestra el flujo de uno de ellos.

Los compuestos a transformar o los obtenidos deben ser totalmente solubles en el medio de reacción, por lo tanto, las reacciones se realizarán en medios diluidos y en mezclas hidroalcohólicas; ya que si se usaran medios concentrados existe la posibilidad de precipitación de alguna fracción de los solutos.

C. Moinet y C. Lamoreux realizaron estudios para la selección de las mejores condiciones de trabajo de la celda “redox”, para la síntesis electroquímica de nitrosobencenos¹⁰.

Se deben tener algunas consideraciones para la elección del medio adecuado: el medio no debe modificar significativamente el pH, debe proporcionar los protones necesarios para la reducción del nitrobeneno, y aceptar los de la oxidación de la hidroxilamina a nitrosobenceno. Respecto de la solubilidad, el valor del pH modifica sensiblemente la solubilidad de los compuestos estudiados. El hecho de que un aumento en el valor de pH desplaza los potenciales de reducción de los compuestos nitro hacia valores más catódicos, no resulta tan importante como el hecho de que se debe contar con un intervalo de potencial de trabajo amplio tanto en la zona anódica como en la catódica; con el fin de comparar las propiedades de los medios acético, fosfato, y carbonato, realizaron una serie de reacciones para la transformación de ácido 3-nitroftálico.

La importancia del espesor de los electrodos porosos radica en que a mayor espesor del electrodo, se tiene una mayor área de contacto del electrolito con el electrodo, lo que favorece una buena tasa de reducción de derivado hidroxilamina y, a su vez, de derivado nitroso. En el mismo trabajo¹⁰ estudiaron la influencia del espesor del electrodo poroso en la tasa de reducción del ácido 3-nitroftálico en un tampón de fosfatos 0.25 M, llegando a la conclusión de que el de 12 mm es el más eficiente.

La influencia del exceso de la corriente en la tasa de reducción fue también tema de estudio, y concluye que existen siempre pérdidas de corriente ocasionadas por diversos factores, tales como malos contactos en las terminales, deficiencias de flujo de electrolito, burbujas de gas en los electrodos, etc. Los resultados del estudio realizado se muestran en la figura 9, los cuales reportan para la electrotransformación de ácido 3-nitroftálico en medio tamponado de fosfatos

0.25 M, con electrodos de 12 mm de espesor. Este valor debe ser verificado para cada celda ya que las condiciones experimentales pueden variar.

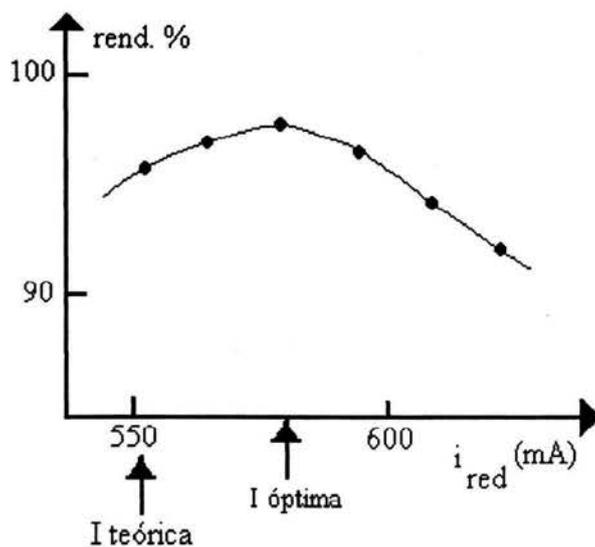


Figura 9: estudio para determinar la corriente óptima en la síntesis de nitrosobencenos en una celda redox.

Los autores concluyen que en medio acético, con un ligero exceso de corriente se disminuye la probabilidad de formación del grupo amina, sin reducir la efectividad del electrodo en la formación del grupo hidroxilamina y a su vez del derivado nitroso.

V.2.6.2 Ejemplo de reacciones realizadas con la celda redox a flujo continuo.

a) La electrólisis en dos pasos (reducción y luego oxidación) de *orto*-nitrosobencilaminas con un electrodo de mercurio, ha sido poco utilizada para la síntesis de derivados nitroso, debido a las complicaciones ya mencionadas (vide supra p.15).

Un estudio electroanalítico con las *orto*-nitro-bencil aminas 20 (Figura 10) en medio hidroalcohólico con un electrodo de carbón vítreo mostró que la rapidez de la ciclización varía con el sustituyente, de modo que: un sustituyente electrodonador incrementa la magnitud de la ciclización entre la bencilamina y el grupo nitroso electrogenerado. Con sustituyentes electroattractores, la velocidad disminuye y es necesario consumir total y rápidamente la hidroxilamina en el ánodo para producir el derivado nitroso y así evitar la formación de los compuestos azoxy, por lo que el uso de la celda redox a flujo continuo fue el ideal para sintetizar los derivados nitroso.¹²

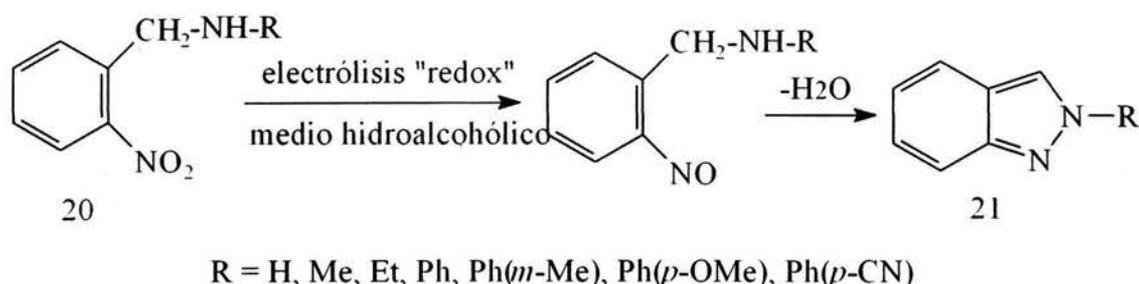


Figura 10: reacción general de formación de indazoles 2-sustituídos (21).

b) Lograron sintetizar una serie de ácidos 2-nitrosobenzóicos en medio buffer de fosfatos de pH aproximadamente de 7, los cuales se muestran en la figura 11.⁹

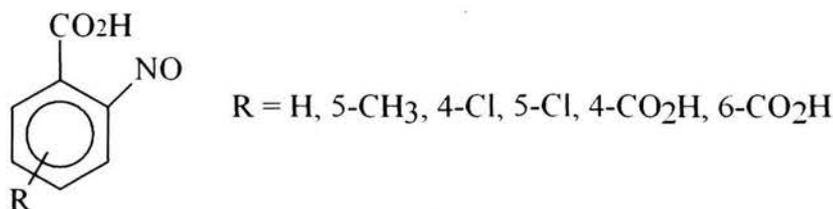
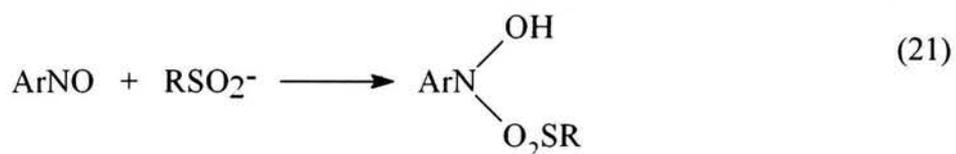


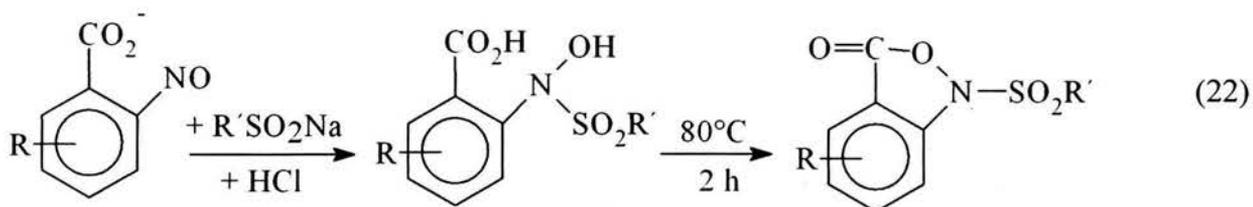
FIGURA 11

La serie de reacciones mostradas tuvieron un rendimiento de entre 56 y 79%, lo cual indica que se evitó en buena medida la formación de los compuestos azoxy provenientes del contacto entre los intermediarios de la reacción. Las reacciones fueron seguidas mediante comparación por polarografía.

Para la condensación de los productos de reacción se añadieron ácidos sulfínicos en medio ácido, lo cual promueve la formación de N-sulfonilfenilhidroxilaminas (reacción 21), la reacción opuesta ocurre en medio alcalino.



Después de obtener la hidroxilamina correspondiente la mezcla en medio ácido se refluxe por un periodo de aproximadamente 2 horas para condensar la N-sulfonilbencisoxazolona correspondiente (reacción 22).



V.3 PRINCIPIOS DE ELECTROQUÍMICA

V.3.1 Polarografía¹¹.

La polarografía es un método electroquímico en el cual los cambios de corriente resultantes de la electrólisis de una solución bajo estudio, son seguidos usando un electrodo de gota de mercurio aplicando un voltaje que varía gradualmente de manera constante. El electrodo de gota de mercurio (figura 11), consiste en un tubo capilar de vidrio desde el cual cae una pequeña gota de mercurio a razón de unas 20 gotas por minuto. La polarografía es muy utilizada en análisis electroquímico debido a que las curvas intensidad-potencial muestran las composiciones cualitativas y cuantitativas del compuesto en estudio (figura 13).

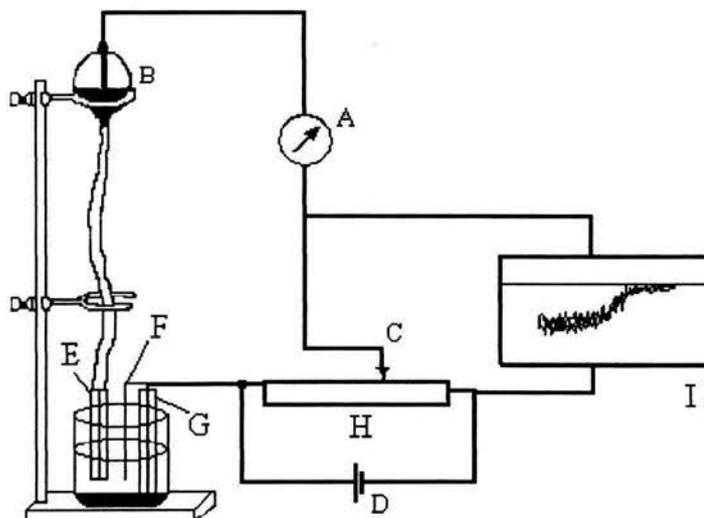


FIGURA 11

- A. Galvanómetro.
- B. Reservorio de mercurio.
- C. Resistencia variable.
- D. Fuente de energía.
- E. Electrodo de trabajo (E_{tr})
- F. Electrodo de referencia (E_{ref})
- G. Electrodo auxiliar (E_{aux})
- H. Potenciómetro
- I. Graficador

La corriente se incrementa en el potencial redox de sustancias que son reducidas u oxidadas en la gota de mercurio (depolarizadores). La magnitud del incremento de la corriente es proporcional a la concentración del depolarizador en la solución bajo estudio (ver ecuación d).

La ecuación que rige la polarografía (ecuación e) es obtenida al aplicar la ecuación de Nerst a la ecuación de Ilkovic (ecuación d), en las cuales n es el número de electrones involucrado en el proceso electroquímico, D es el coeficiente de difusión iónico, c es la concentración en milimoles de especies electroactivas por litro, m el flujo de mercurio en miligramos por segundo, t el tiempo de goteo en segundos, E el potencial del electrodo, $E_{1/2}$ el potencial de media onda, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, F el Faraday, i la corriente media correspondiente a E , e I la corriente media de difusión límite.

$$i = 607nD^{1/2}cm^{2/3}t^{1/6} \quad (d)$$

$$E = E_{1/2} - (RT/nF)\ln(i/I-i) \quad (e)$$

En los electrolitos de soporte que no forman complejos, $E_{1/2}$ es característico de las especies electroreducibles; y esta propiedad discriminante, además de la dependencia lineal de i con respecto a la concentración, hace que la polarografía resulte una valiosa técnica analítica.

El uso del electrodo de gota de mercurio en comparación de otros electrodos presenta las siguientes ventajas:

1.- Debido a que la gota de mercurio se renueva constantemente siempre se tiene una superficie pura y limpia, es decir, que se evitan efectos debidos a la contaminación de la superficie del electrodo.

2.- Solo una mínima parte de la solución bajo estudio cambia durante la electrólisis debido a que la intensidad de corriente que pasa por la celda es pequeña (del orden de microampers), por lo que se considera este método de alta repetibilidad y no destructivo.

3.- Existe un alto sobrepotencial de hidrógeno sobre la superficie del mercurio, por lo que es posible obtener potenciales mas negativos que con un electrodo de cualquier otro metal o aleación.

4.- Debido a que el mercurio posee características de metal noble resulta un electrodo inerte para la mayoría de las soluciones, sobre todo en reducciones.

5.- El electrodo de gota de mercurio es idealmente polarizable, lo que significa que sigue instantáneamente los cambios de voltaje impuestos.

La única limitación importante para la aplicación del electrodo de mercurio es la disolución electrolítica del mercurio, que ocurre a potenciales positivos mayores a +0.4 V ECS y antes en presencia de fuertes ligantes del ion Hg^{2+} .

El diagrama corriente vs. potencial (figuras 12 y 13) corresponde al aumento gradual de la corriente debida a la reducción de un compuesto.

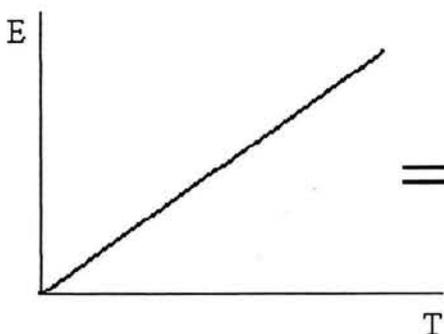


FIGURA 12

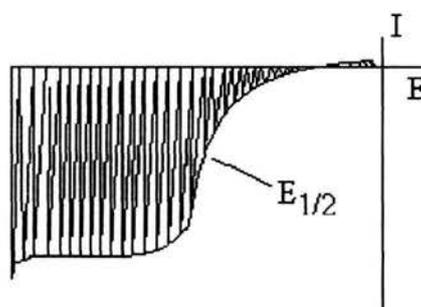
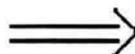


FIGURA 13

V.3.2 Voltamperometría¹¹.

La voltamperometría corresponde al estudio de las interrelaciones tiempo-voltaje-corriente en un microelectrodo sólido construido con algún metal inerte. Los cambios de concentración y de potencial de interés son los que ocurren en este microelectrodo, de modo que el flujo de corriente está limitado por la relación de transferencia de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo, lo cual a su vez depende de la convección, migración o la difusión. En esta técnica en particular el fenómeno de difusión es el dominante y permite explicar los cambios de corriente en función de la ecuación (f):

$$i_p = \frac{0.447F^{3/2}An^{3/2}D^{1/2}cv^{1/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} \quad (f)$$

En la cual: i_p = corriente máxima, A = área del electrodo, c = concentración, D = coeficiente de difusión, F = Faraday, n = número de electrones involucrado en el proceso electroquímico, v = relación de potencial (barrido), R = constante de los gases, T = temperatura absoluta.

En la voltamperometría el parámetro controlado es el potencial o voltaje aplicado a el microelectrodo, el cual cambia con una velocidad constante hasta un valor determinado.

La voltamperometría cíclica es la técnica voltamperométrica en la cual la señal de excitación es un barrido de potencial triangular (figura 14 A), la cual tendrá una respuesta (figura 14 B) que dependiendo del estudio puede o no tener el mismo potencial inicial y final. Esta técnica puede usarse un solo ciclo o múltiples ciclos, dependiendo de la reacción en cuestión. Las técnicas multicíclicas no son aptas para la cuantificación por que no siguen las teorías de cuantificación, sin embargo tienen importancia en el estudio de cuestiones cinéticas.

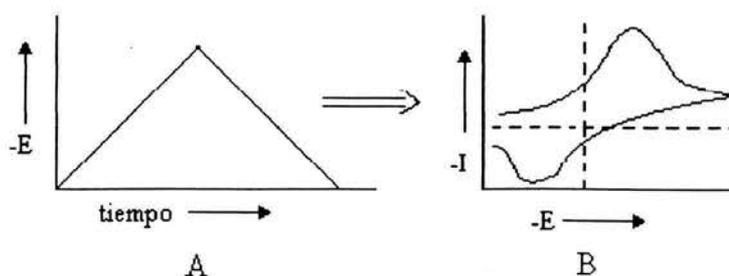


Figura 14: diagramas potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo en la voltamperometría.

La polarografía es un campo particular de la voltamperometría. El montaje del equipo para realizar la voltamperometría cíclica es idéntico al de la polarografía, salvo la diferencia de electrodo de trabajo y las velocidades de barrido de potencial, que en esta técnica son entre 10 y 1000 veces más rápido.

VI. Parte experimental.

V1.1 Los estudios de polarografía y voltamperometría cíclica se realizaron con los siguientes equipos y materiales:

- Electrodo de calomel con extensión (referencia)(figura 15)
- Electrodo de goteo de mercurio (trabajo)
- Electrodo de platino (contraelectrodo)
- Potencióstato-galvanóstato modelo PG . 3EV
- Electrodo de carbón vítreo (trabajo)
- Registrador modelo HP 7004 XY
- Una celda electroquímica de vidrio
- Sistema de suministro de gas 99.999% nitrógeno de alta pureza (6.0 marca praxair)

La extensión del electrodo de calomel (referencia) (figura 15) esta constituida por un arreglo de un tubo de vidrio (B) con una sección de un polímero que conduce la electricidad (C) fijado con un plástico termocontraíble (D). El electrodo de calomel (A) entra en la parte superior del tubo de modo que la solución bajo estudio nunca toca directamente al electrodo de calomel. Con este sistema se evita la contaminación del electrodo y de la solución de análisis.

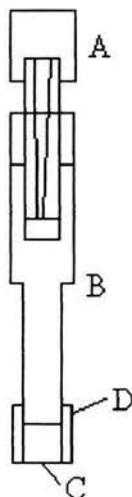


FIGURA 15

VI.2 La reacción de electrólisis en celda a potencial controlado se realizó con el siguiente equipo (figura 16):

- Potencióstato-galvanóstato modelo PG . 3EV
- Una celda de cama de mercurio (electrodo de trabajo) (D)
- Espiral de platino de alta superficie (contraelectrodo) (A)
- Columbímetro digital modelo 179 marca Princeton Applied Research
- Separador de vidrio poroso (B)
- Agitador magnético (C)
- Sistema de suministro de gas nitrógeno
- Electrodo de referencia (E)

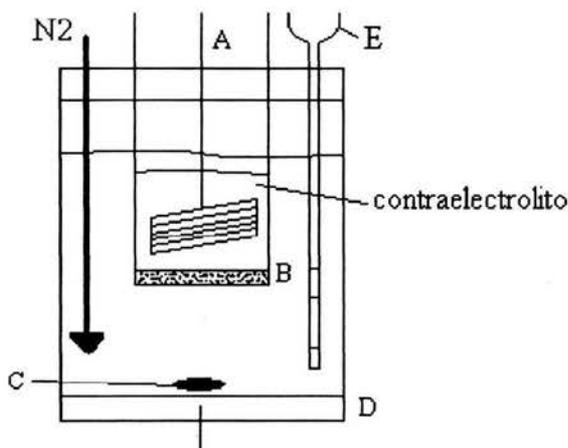


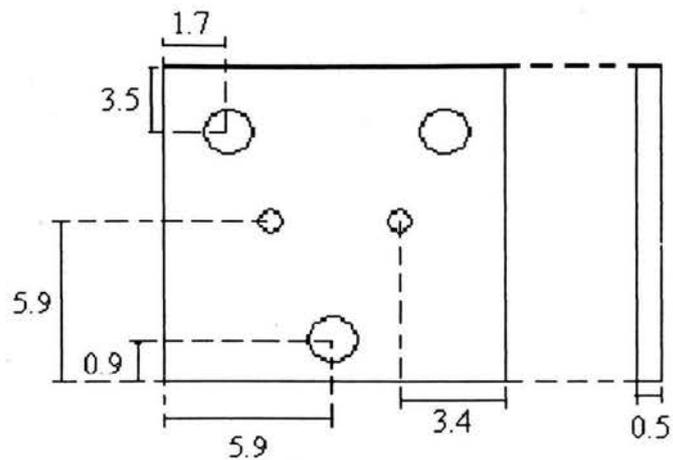
FIGURA 16

VI.3 La electrólisis en celda redox a flujo continuo se realiza con el siguiente equipo:

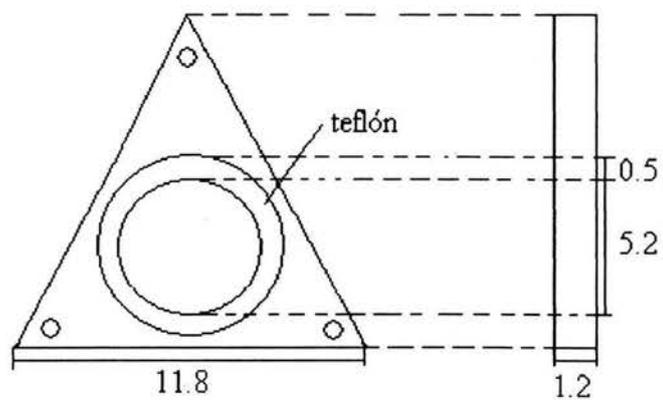
- Celda de flujo constante en armado “redox” con electrodos porosos de grafito (cátodo 12 mm y ánodo 6 mm de espesor)
- Bomba peristáltica marca Gilson, modelo Minipuls 3
- Sistema de suministro de gas nitrógeno
- Fuentes de poder marca GW, modelo GPS-3030D
- Agitador magnético

VI.4 Dimensiones y descripción física de los componentes de la celda redox, las unidades están expresadas en cm:

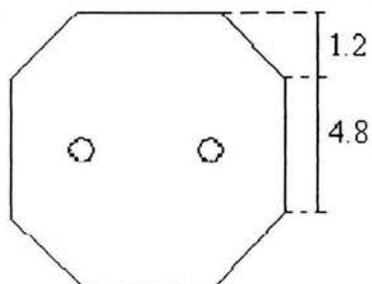
Tapas para fijación:



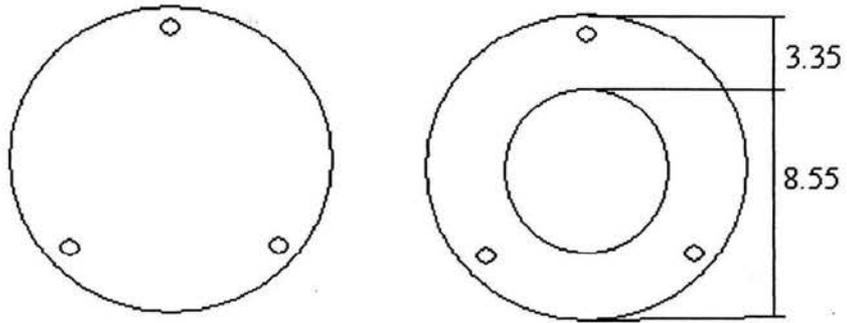
Empaque para cavidad del contraelectrolito:



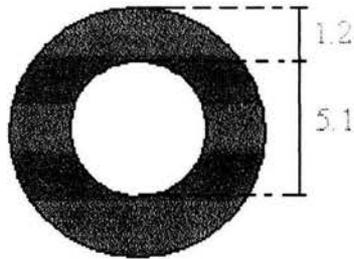
Contraelectrodo de acero:



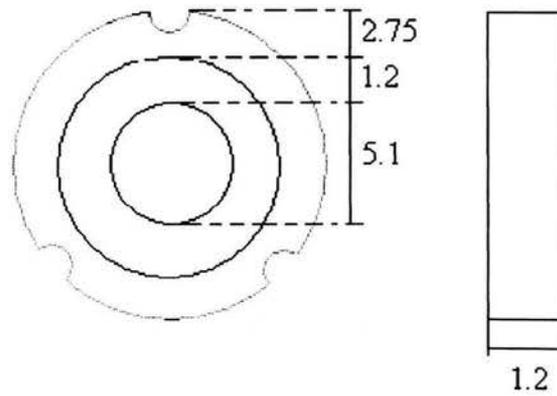
Juntas de teflón perforada y sin perforar:



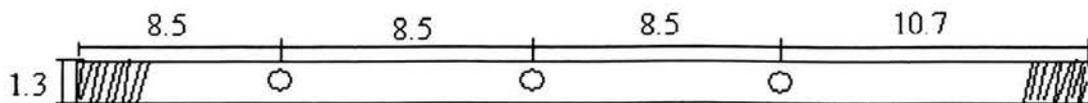
Papel filtro con grafito:



Junta de acero horadada con teflón:



Tornillos de sujeción con rosca:



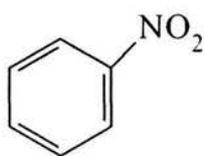
VI.5 REACTIVOS UTILIZADOS.

El medio tamponado utilizado es :

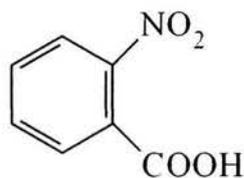
Buffer hidroalcohólico de acetato AcO^-/AcOH 0.25 M, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 4:1, preparado con AcOH 99.99% marca SIGMA-ALDRICH, MeOH absoluto marca SIGMA-ALDRICH.

El nitrógeno grado 5.0 fue el gas utilizado para retirar el oxígeno disuelto en los medios.

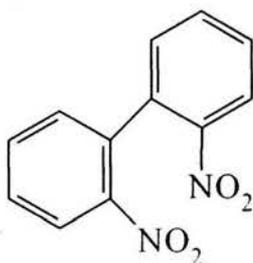
Los reactivos a electrolizar utilizados fueron de la marca SIGMA-ALDRICH de calidad reactivo analítico:



nitrobenzeno

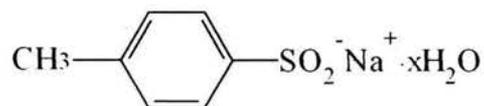


ácido 2-nitrobenzónico



2-2'-dinitrobifenilo

El reactivo para estabilizar el producto nitroso obtenido de las reacciones fue la sal sódica del ácido *p*-bencensulfínico:



VI.6 INSTRUMENTACIÓN.

Las muestras obtenidas fueron analizadas con los siguientes equipos:

- IR espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 750 en pastilla de KBr
- Espectro de masas en el espectrómetro Jeol JMS-AX505 70 eV por impacto electrónico
- RMN a 200 MHz de ^1H y ^{13}C en el equipo Varian Gemini 200, usando CDCl_3 y DMSO.
- RMN a 300 Mhz de ^1H y ^{13}C en los equipos Varian VRX-300S y Varian Unity 300, usando CDCl_3 y DMSO
- La cromatografía en columna se realizó con sílica gel 60 con tamaño de partícula 0.04-0.063 mm de diámetro (Mesh 230-400 ASTM)
- La cromatografía en capa fina se realizó con cromatofolios de aluminio Al-TLC 20x20 cm, recubiertos de sílica gel 60 F_{254} (Merck)
- Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos.

VI.7 PROCEDIMIENTOS GENERALES

VI.7.1 Estudios electroanalíticos

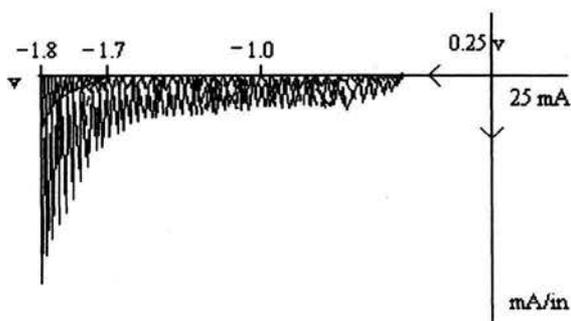
Los estudios electroanalíticos de los compuestos seleccionados para su electrotransformación comprendieron:

- Estudios polarográficos.
- Estudios de voltamperometría cíclica.

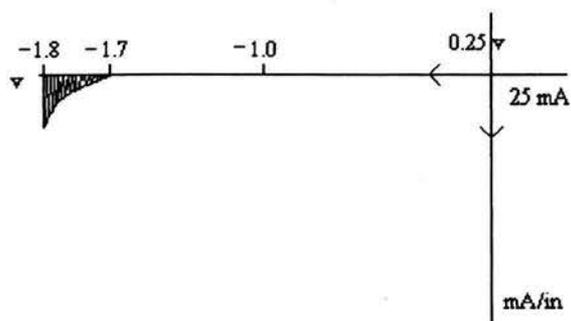
VI.7.1.1 Procedimiento general para los estudios polarográficos:

1. Montar el equipo: se insertan los electrodos en las horadaciones de la tapa de la celda polarográfica la cual puede o no contener aún la solución que se va a estudiar y se conectan al potencióstato-galvanostato el electrodo de referencia (calomel con extensión, página 26) en la terminal blanca, el contraelectrodo (electrodo de platino) en la terminal roja y el electrodo de trabajo (gota de mercurio) en la terminal negra.
2. Preparar condiciones: se burbujea gas nitrógeno por un periodo mínimo de 4 min. y no mayor de 15 min. a la solución que se va a analizar; se establecen las condiciones para el primer barrido de potencial (E inicial, E final, velocidad de barrido en X, velocidad de barrido en Y y la corriente aplicada); se inicia el flujo de mercurio y se realizan uno o mas barridos de potencial para establecer tanto las barreras de potencial, como la inexistencia de oxígeno en el medio.
3. Estudio polarográfico: con la condiciones adecuadas y sin oxígeno en el medio se añaden la o las sustancias a estudiar y agita el medio para homogeneizar; se realiza un primer barrido para modificar cualquier condición que no nos permita obtener resultados aceptables y no nos muestren la información que se requiere; ya con las condiciones adecuadas se realizan los barridos de potencial que se consideren suficientes y necesarios, así como los cambios de condiciones pertinentes para recabar la información requerida.
4. Desmontaje del equipo: se apaga el potencióstato-galvanostato, se retira y limpia el capilar de mercurio para evitar contaminación, se finaliza el flujo del mercurio; se desconectan los electrodos y se limpian; se retira la mezcla estudiada de la celda y se limpia.

A modo de ensayo se realizaron dos polarogramas del medio sin burbujear nitrógeno (A) y después de burbujear nitrógeno (B); resulta clara la diferencia que existe entre un medio oxigenado y uno deoxigenado.



POLAROGRAMA A



POLAROGRAMA B

Compuesto: ninguno; medio: AcO/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1; E_{TR}: Hg; E_{REF}: Calomel; E_{AUX}: Pt; E_i: 0.0 V; E_F: -1.8 V; barrido: (-); X: 50 mV/in; Y: 5mV/in; I: 10 mA/V.

VI.7.1.2 Procedimiento general para los estudios de voltamperometría cíclica:

1. Montar el equipo: se realizan las conexiones idénticas a las de las polarografía, a excepción de que en este caso el electrodo de trabajo utilizado es uno de carbón vítreo.
2. Preparar condiciones: las condiciones se establecen de manera idéntica a las de la polarografía respecto a la deoxigenación del medio de estudio y las condiciones de barrido, sin embargo, en este caso, cuando el potenciostato-galvanostato llega al potencial final de barrido realizará el barrido inverso para completar un ciclo a la misma velocidad de barrido, estos ciclos pueden o no repetirse dependiendo de las necesidades que el estudio requiera.
3. Estudio de voltamperometría cíclica de electrotransformación: con el medio libre de oxígeno y con la condiciones adecuadas en el medio a estudiar, se realiza un primer barrido (ciclo) para modificar cualquier condición que se desee; ya con las condiciones adecuadas se realizan los barridos de potencial (ciclos) que se consideren suficientes y necesarios, así como los cambios de condiciones pertinentes para recabar la información requerida.
4. Desmontaje del equipo: se apaga el potenciostato galvanostato se retira y limpia el electrodo de carbón vítreo varias veces para evitar depósito de residuos en el mismo, se desconectan los electrodos y se limpian; se retira la mezcla estudiada de la celda y se limpia.

VI.7.2 Estudios electrosintéticos.

La electrosíntesis de compuestos se realizó por dos métodos, la electrosíntesis en celda de mercurio a potencial controlado y la electrosíntesis en celda redox a flujo continuo.

VI.7.2.1 Procedimiento general para la electrosíntesis en celda de mercurio a potencial controlado:

Se monta la celda que se mostró en la figura 16, se colocan los electrodos en las terminales del coulombímetro y del potencióstato-galvanóstato, se procede a burbujear gas nitrógeno durante 15 minutos. Introduciendo el capilar de la polarografía se registra un polarograma, corroborando que el medio de reacción seleccionado se encuentre libre de oxígeno. Se agrega la cantidad del compuesto a electrolizar previamente pesada, después de un momento mas de burbujeo de gas nitrógeno para disolver completamente, se realiza un polarograma de la solución inicial. Una vez dispuesto lo anterior se comienza la electrólisis agitando magnéticamente. Se realizan polarogramas a intervalos regulares de tiempo a fin de mantener un control cualitativo y cuantitativo del avance de la reacción. Es importante mantener una adecuada cantidad de buffer en el medio para compensar la evaporación del líquido. Cuando ha pasado la cantidad de carga calculada por la ley de Faraday se da por concluida la reacción. Se retiran el contraelectrodo y el electrodo de referencia enjuagándolos con etanol y se separa cuidadosamente el mercurio con un embudo de separación, lavando el mercurio con una mezcla etanol/agua.

VI.7.2.2 Electrosíntesis en celda redox a flujo continuo.

Después de armar la celda de flujo continuo en configuración redox, pasar gas nitrógeno al reservorio principal que alimenta la bomba peristáltica con el fin de eliminar el aire del interior de la celda, conectar la celda a la bomba peristáltica según la figura 8. Se comienza a ingresar la solución a electrolizar previamente deoxigenada y conteniendo el compuesto en disolución en el primer compartimiento. Una vez lleno éste, se cierra la salida del primer compartimiento y se abre la del segundo, y manteniendo cerrada parcialmente la salida del primer compartimiento se conectan las fuentes de poder a la celda según la figura 8, y se ajusta el valor de la corriente necesario para electrolizar. Durante la electrólisis se mantiene bajo flujo constante de nitrógeno el reservorio inicial y final de solución. El avance de reacción se monitorea por polarografía de una alícuota del reservorio de solución electrolizada.

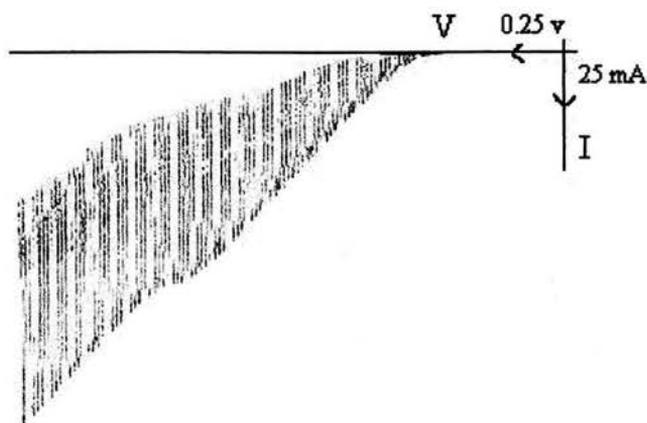
Al finalizar la electrólisis, el disolvente orgánico se elimina por evaporación en el rotavapor y el residuo acuoso se extrae con CH_2Cl_2 (3x25ml). La fase orgánica se seca con CaCl_2 y se concentra. La mezcla de reacción se separa por cromatografía en columna. Los productos son identificados por las técnicas espectroscópicas clásicas en química orgánica.

Para las reacciones donde se estabiliza el derivado nitroso con la sal sódica del ácido *p*-toluensulfínico, una vez finalizada la electrólisis se realiza un análisis de rendimiento mediante polarografía y se calcula la cantidad de la sal sódica del ácido *p*-toluensulfínico a agregar. Se agrega a la solución la sal y con una solución de ácido clorhídrico 20% V/V se lleva a $\text{pH} = 1$ y se mantiene en agitación y reflujo por un par de horas. Una vez transcurrido ese tiempo se trabaja la reacción de la manera previamente descrita.

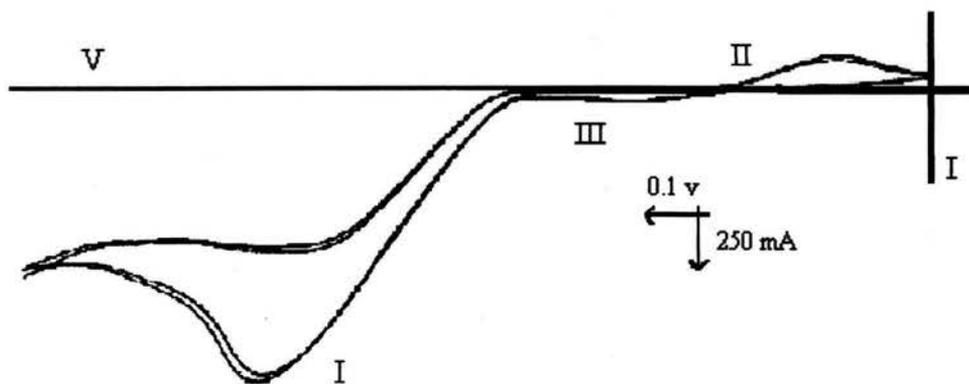
VII RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.1 Electroanálisis del nitrobeneno.

Se realizó la polarografía y la voltamperometría cíclica del nitrobeneno disuelto en buffer hidroalcohólico de acetato AcO⁻/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, obteniendo el polarograma 1 y el voltamperograma 1.

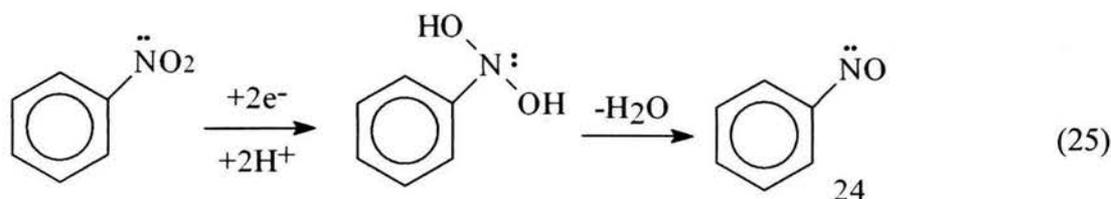
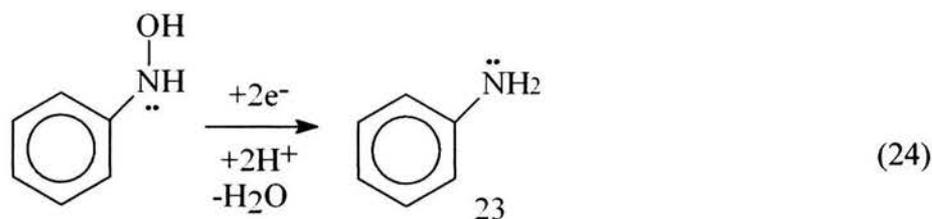
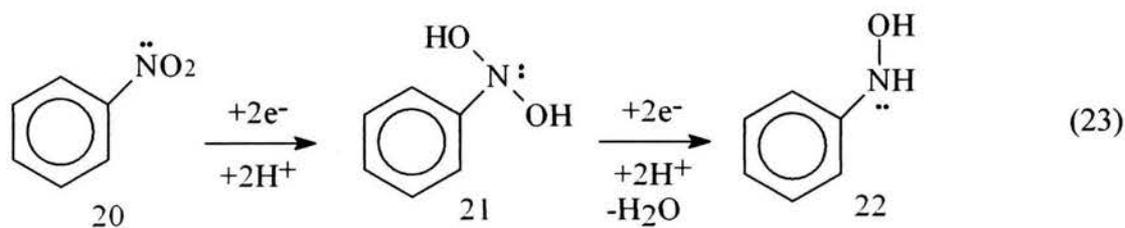


Polarograma 1: compuesto: C₆H₅NO₂ 0.02 M, medio: AcO⁻/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, E_{TR}: Hg, E_{REF}: Calomel, E_{AUX}: Pt, E_i: 0.0 V, E_F: -1.8 V, barrido: (-), X: 50 mV/in, Y: 5 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 10 mV/seg.



Voltamperograma 1: compuesto: C₆H₅NO₂ 0.02 M, medio: AcO⁻/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, E_{TR}: carbón vítreo, E_{REF}: Calomel, E_{AUX}: Pt, E_i: +0.5 V, E_F: -2.0 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 50 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 50 mV/seg.

Del polarograma 1 se obtiene la siguiente información: la primera curva corresponde a la reducción del nitrobenceno (20) a fenilhidroxilamina (22) pasando por la fenildihidroxiilamina (21) (reacción 23), después de una pequeña meseta la siguiente pendiente corresponde a la reducción del amino alcohol hacia la anilina (23) (reacción 24), existe una vía alterna en la cual el nitrobenceno se reduce al fenildihidroxiilamina (21), y después de una deshidratación se obtiene el derivado nitroso (24) (reacción 25), pero este paso no se detecta debido a que en las condiciones de trabajo este se reduce antes que el compuesto nitro de partida.



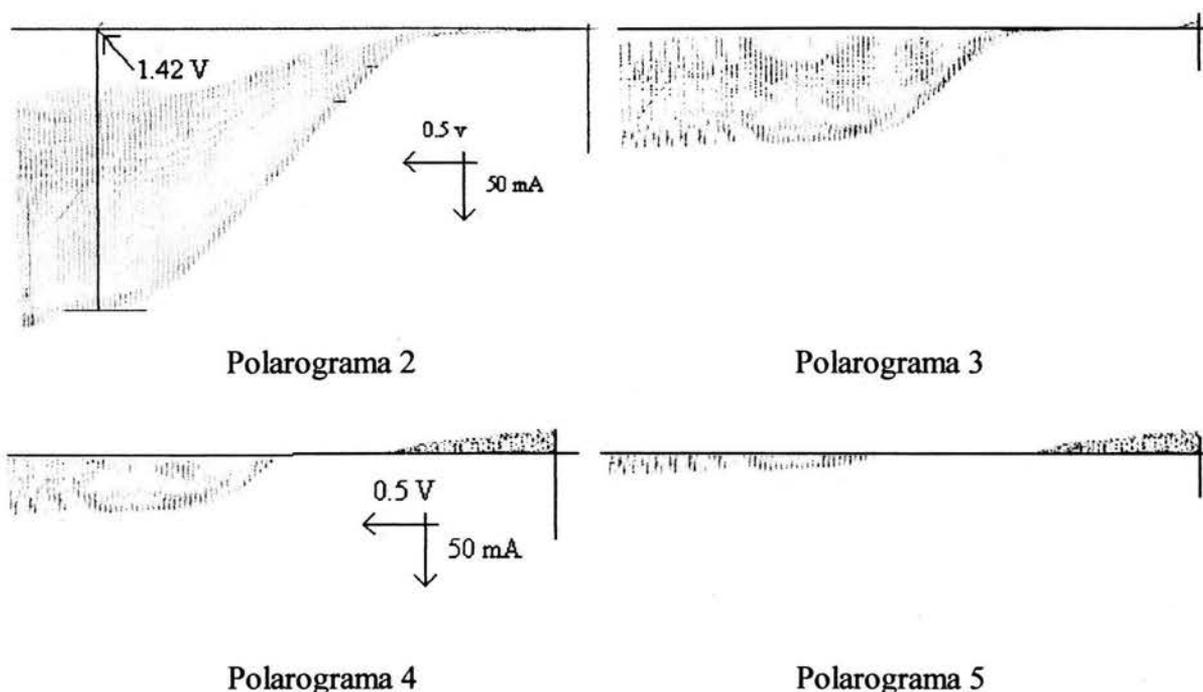
Del voltamperograma 1 se obtiene lo siguiente: en el primer ciclo de potencial se observa la reducción del grupo nitro hacia la fenilhidroxilamina (pico I) y al invertir la dirección del barrido se aprecia la oxidación del grupo hidroxilamina al grupo nitroso (pico II), mientras que en el segundo ciclo se observa la reducción del grupo nitroso hacia la fenilhidroxilamina (pico III).

Por lo tanto se confirma la estabilidad del intermediario hidroxilamino y la posibilidad de generar el compuesto nitroso a partir de su reoxidación.

VII.2 Reducción de nitrobenzeno a fenilhidroxilamina en celda a potencial controlado.

Se establecieron las condiciones descritas previamente en la parte experimental para realizar la electrólisis a potencial controlado.

El nitrobenzeno se disolvió en el buffer hidroalcohólico de acetatos y mediante la ley de Faraday se calcularon 313.82 coulomb para reducir 0.1 g de nitrobenzeno a un potencial de -1.42 V. Se siguió gráficamente la reacción y los polarogramas obtenidos (2, 3, 4 y 5) muestran el avance de la misma.



Seguimiento polarográfico de la reducción del nitrobenzeno a diferentes tiempos de electrólisis: polarograma 2 disolución antes de la electrólisis; polarograma 3 a los 90 minutos; polarograma 4 después de 180 minutos y polarograma 5 transcurridos 270 minutos de electrólisis. Compuesto: $C_6H_5NO_2$ 3.25 mM, medio: AcO/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, E_{TR} : Hg, E_{REF} : Calomel, E_{AUX} : Pt, E_I : 0.0 V, E_F : -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 20 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 5 mV/seg.

La información que se extrae de la electrólisis en celda a corriente controlada del nitrobenzeno es: en el polarograma 2 se observa la reducción del nitrobenzeno en el medio buffer, y se muestra como única especie; ya en el polarograma 3 se observa una señal de oxidación de una nueva especie en el medio lo cual concuerda con la disminución de la señal de reducción del nitrobenzeno y la formación de fenilhidroxilamina. Después de ampliar el intervalo a potenciales positivos se obtiene el polarograma 4, el cual muestra la disminución de la cantidad del

nitrobenceno y la señal de oxidación de la nueva especie. Ya en el polarograma 5 contemplamos una mínima cantidad de nitrobenceno y la oxidación de la nueva especie como único constituyente de la disolución. En concordancia con la información de los voltamperogramas anteriores, la especie formada es entonces la fenilhidroxilamina y la reacción observada es su oxidación hacia el nitrosobenceno. Cabe mencionar que la señal de la fenilhidroxilamina electrogenerada fue estable por al menos una hora, lo cual indica la posibilidad de generar nitrosobenceno a partir de ella.

VII.3 Prueba de celda redox a flujo continuo con diferentes condiciones experimentales.

Con el propósito de probar el funcionamiento de la celda fabricada se realizó un estudio de la influencia del exceso de corriente en la electrotransformación del nitrobenceno semejante al que realizaron autores ya mencionados¹⁰ (ver páginas 15 a 18). Todos los parámetros mencionados anteriormente para realizar la electrosíntesis de nitrosobenceno a partir de 0.5 g de nitrobenceno disuelto en el buffer de acetatos fueron utilizados. La reacción fue seguida por polarografía y el rendimiento obtenido (no se incluyen polarogramas) de este estudio comparando los polarogramas antes y después de la electrólisis. Se obtiene que la celda presentaba ciertas deficiencias debidas a diversos factores como falsos contactos, pérdida por burbujas, deficiencias de flujo, etc. que pueden ser minimizadas al aumentar la corriente de las fuentes (tabla 1 y 2).

El estudio de cambio de corriente consistió de dos experiencias: (en ambas se realizaron todos los procedimientos mencionados en la parte experimental para realizar la electrosíntesis de nitrosobenceno a partir de 0.5 g de nitrobenceno disuelto en 250 ml del buffer de acetatos descrito previamente) en la primera experiencia se realizó un aumento de la corriente suministrada en ambas fuentes de poder en incrementos constantes del 5% de la corriente a partir del 100% manteniendo la relación 2:1 aplicada en la electrosíntesis del nitrosobenceno. La tabla 1 muestra los rendimientos obtenidos con respecto de los aumentos simultáneos de corriente en ambas fuentes de poder y el gráfico 1 muestra el comportamiento observado. La segunda experiencia consistió en variar únicamente la corriente suministrada por la fuente primaria de poder (ver figura 8, página 16), también en incrementos constantes del 5% de la corriente a partir del 100% (los polarogramas obtenidos se omitieron). La tabla 2 muestra los rendimientos obtenidos con respecto de los aumentos de corriente en la fuente de poder primaria. El gráfico 2 muestra el comportamiento observado.

% de aumento de I	I total	I por celda	% Rendimiento
0	0.163	0.082	65.71
5	0.171	0.086	68.57
10	0.180	0.090	72.38
15	0.189	0.095	74.29
20	0.198	0.099	64.76
25	0.208	0.104	63.33

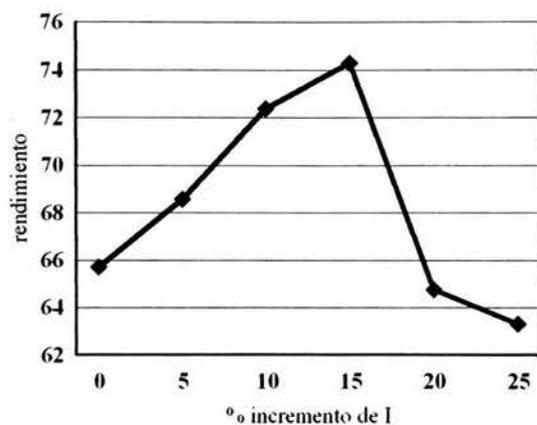


Gráfico 1: Rendimiento de electrotransformación de nitrobenzono en celda redox a flujo continuo con variación simultánea de corriente en ambas fuentes de poder.

% de aumento de I	I₁ (celda primaria)	I₂ (celda secundaria)	% Rendimiento
0	0.082	0.082	60
5	0.086	0.082	64.76
10	0.090	0.082	63.33
15	0.094	0.082	63.81
20	0.098	0.082	74.29
25	0.102	0.082	67.62

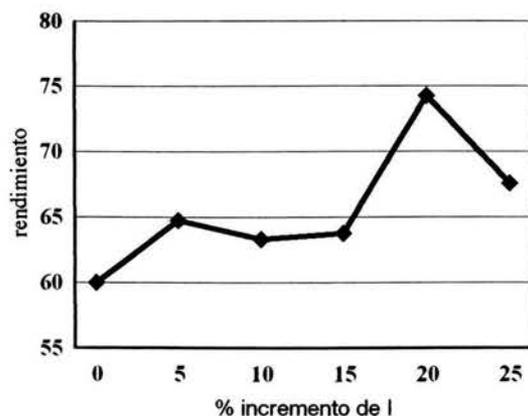


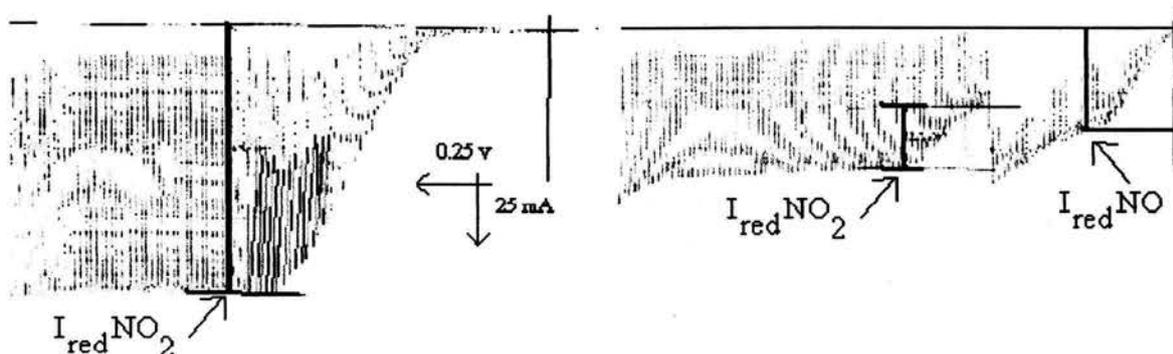
Gráfico 2: Rendimiento de electrotransformación de nitrobenzén en celda redox a flujo continuo con variación de corriente en fuente primaria de poder.

La experiencia realizada nos muestra que después de los ajustes realizados a la celda redox a flujo continuo, el incremento de corriente ideal aplicada en ambas fuentes de poder para obtener un rendimiento máximo será del 20% sobre la calculada mediante la ley de Faraday. Este valor es importante calcularlo ya que cada celda por ser diferente tiene pérdidas de corriente propias y diferentes a otras.

Se procedió a aumentar el grosor de la manguera de salida de los gases y de regreso de reactivo (ver figura 8, página 16), lo que fue también benéfico para el desempeño de la celda.

VII.4 Electroreducción del nitrobenzeno en celda redox a flujo continuo.

Se realizaron los pasos descritos en la parte experimental respecto al montaje de equipo y preparación de sustancias para la electroreducción en celda de flujo. Se disolvieron 0.5 g de nitrobenzeno en 250 ml de buffer hidroalcohólico de acetatos ya descrito, la corriente total calculada para la electrotransformación fue de 0.628 A, en cada fuente de poder se aplicaron ~0.314 A.



El polarograma 6 corresponde al electrolito entrante a la celda redox y el polarograma 7 corresponde a una alicuota obtenida a la salida de la celda.

Polarograma 6 y 7: compuesto: $C_6H_5NO_2$ 0.016 M, medio: AcO/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, E_{TR} : Hg, E_{REF} : Calomel, E_{AUX} : Pt, E_i : 0.0 V, E_f : -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 10 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 5 mV/seg.

El polarograma 7 obtenido a partir de la solución en el reservorio de la salida nos muestra la disminución de la cantidad del nitrobenzeno en el medio (comparada con el polarograma 6) y la reducción de una nueva especie a valores de potencial menos negativos que corresponde con el esperado para el nitroso compuesto que es de -0.5 V, que de acuerdo con los voltamperogramas del nitrobenzeno, esta reducción corresponde a la transformación del nitrosobenceno electrogenerado hacia fenilhidroxilamina; el color verde-azul de la solución de salida es típico de presencia en el medio del nitrosobenceno. Debido a que la polarografía es un método cuantitativo, la diferencia en la magnitud de la corriente observada permite saber que el rendimiento del proceso optimizado fue de ~78 %.

Se realizaron los pasos descritos para la estabilización del nitrosobenceno obtenido con la sal sódica de ácido *p*-toluensulfínico y los métodos de purificación descritos. La muestra obtenida por la purificación fue un sólido blanco, cristalino, p.f. 136°-138° C, que pesó 0.65 g con lo que el rendimiento total es de 60.75 %, se analizó por las técnicas espectroscópicas siguientes: RMN de

^1H y ^{13}C , FT-IR y espectrometría de masas. Los espectros correspondientes (ver anexo 1, espectros 1 a 4) arrojan la siguiente información: el espectro de masas (espectro 1) presenta un ion molecular M^+ de m/z 263 (I), el pico base del ion de m/z 107 (II) y diversos iones (III a V) correspondientes a la fragmentación de la molécula esperada (figura 17) el N-p-metil-fenilsulfinato de fenilhidroxilamina (figura 18), el espectro de FT-IR (espectro 2) de el producto presenta las bandas de vibración siguientes ν cm^{-1} : en 3374 cm^{-1} del hidroxilo, arriba de 3000 cm^{-1} característico del CH_3 , sobretonos arriba de 2000 cm^{-1} de la resonancia aromática, en 1487 y 888 cm^{-1} provenientes del SO_2 , en 765.5 cm^{-1} de la amina secundaria y en 1027.6 cm^{-1} del nitrógeno unido al anillo aromático. El espectro de RMN ^{13}C δ ppm (espectro 3): (figura 18) cuarteto a 21.6 ppm carbón 1, doblete en 123 ppm de los carbonos 7 y 7', doblete en 127.3 ppm carbón 9, doblete en 128.2 ppm de los carbonos 4 y 4', singulete en 128.8 ppm carbón 2, doblete en 129.8 ppm de los carbonos 3 y 3', singulete en 144.6 ppm carbón 5, singulete en 144.9 ppm carbón 6 y doblete en 129.0 ppm de los carbonos 8 y 8'.

Las siguientes señales corresponden al espectro de RMN ^1H δ ppm (espectro 4), $J = \text{Hz}$: 2.41 ppm (s, 3H, CH_3), 7.27 a 7.4 ppm (m, 7H) y cercanos a 7.4 ppm (d, 2H, $J = 8.4$, H-4 y H-4').

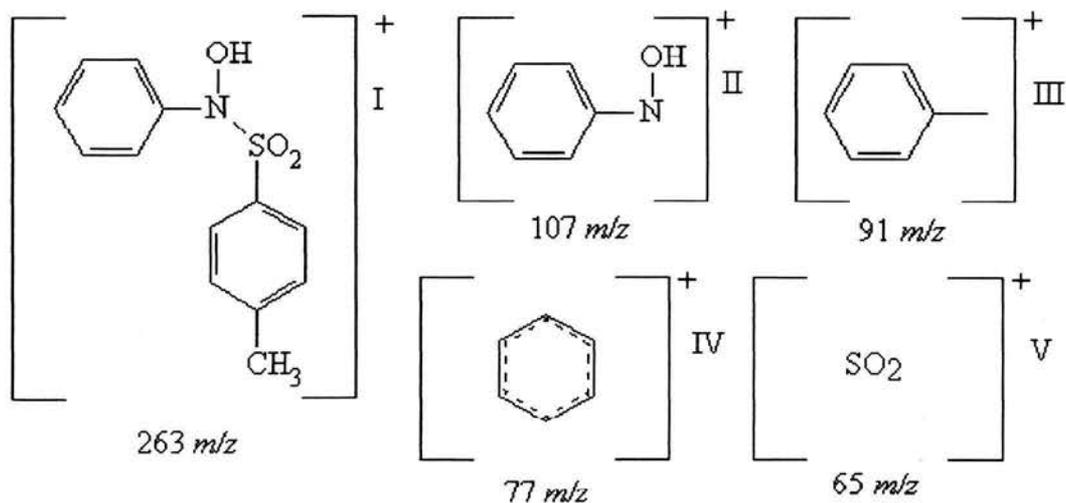


Figura 17

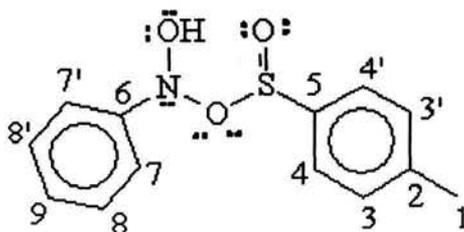
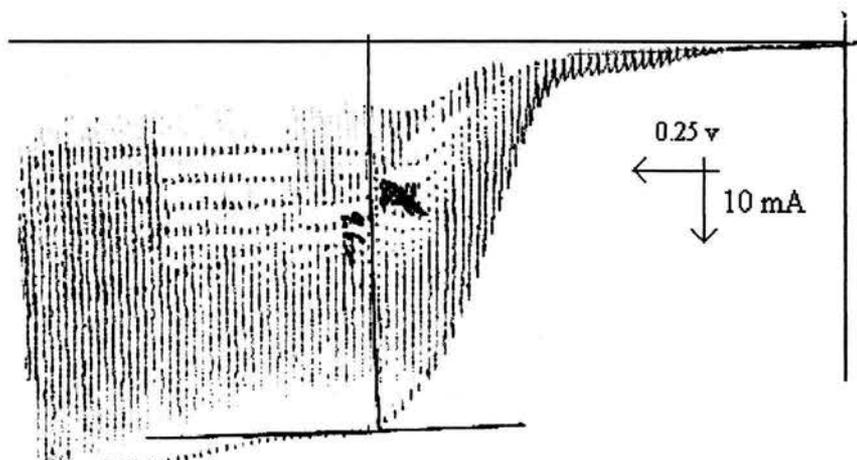


Figura 18

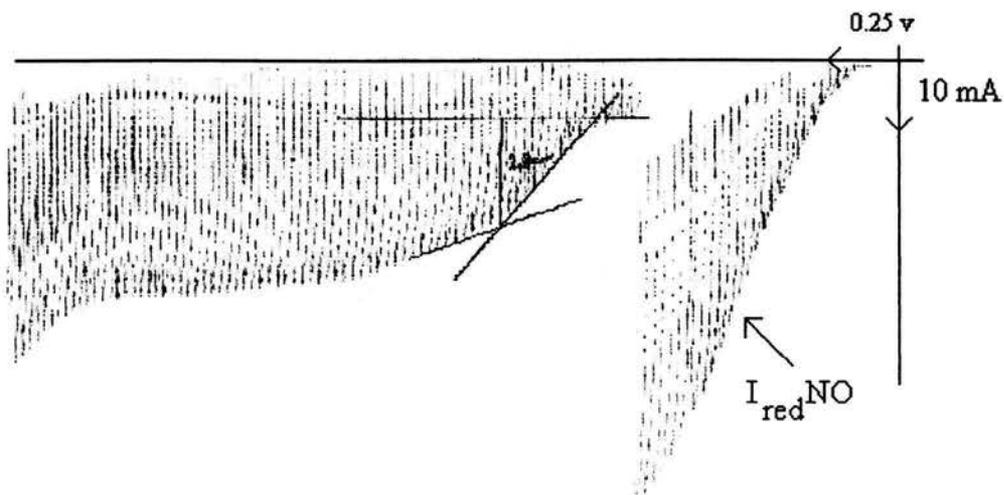
VII.5 Electroreducción del ácido 2-nitrobenzónico en celda redox a flujo continuo.

Se realizaron los pasos descritos respecto al montaje de equipo y preparación de sustancias para la electrólisis en celda de flujo. Se disolvieron 0.5 g de ácido 2-nitrobenzónico en 250 ml de buffer hidroalcohólico de acetatos ya descrito, la corriente total calculada para la electrotransformación fue de 0.461 A, en cada fuente de poder se aplicaron ~0.231 A.

Ya realizados los pasos descritos en la parte experimental respecto al montaje de equipo y preparación de sustancias para la electroreducción en celda de flujo, se procedió a realizar la electrólisis de 250 ml de una solución de 0.5g de ácido 2-nitrobenzónico en el buffer de acetatos previamente descritos. La solución a la salida presenta el color verde-azulado característico de los nitrosocompuestos.



Polarograma 8: solución antes del paso por la celda redox ácido 2-nitrobenzónico 0.012 M $C_6H_4NO_2CO_2H$, medio: $AcO^-/AcOH$ 0.25 M, $MeOH/H_2O$ 4:1, E_{TR} : Hg, E_{REF} : Calomel, E_{AUX} : Pt, E_i : 0.0 V, E_f : -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 5 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 10 mV/seg.



Polarograma 9: solución después del paso por la celda redox, ácido 2-nitrobenzóico 0.012 M $C_6H_4NO_2CO_2H$, medio: $AcO^-/AcOH$ 0.25 M, $MeOH/H_2O$ 4:1, E_{TR} : Hg, E_{REF} : Calomel, E_{AUX} : Pt, E_i : 0.0 V, E_f : -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 5 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 10 mV/seg.

El polarograma 9, comparado con el polarograma 8 muestra que se realizó la síntesis del derivado nitroso, ya que se observa existe un producto que se reduce a $E \geq 0.5$ V un ECS típico de estos compuestos. La comparación de la corriente entre los dos registros muestra un rendimiento ~71 %.

Se realizaron los pasos descritos para la estabilización del nitrosobenceno obtenido con la sal sódica de ácido *p*-toluen sulfínico y empleando los métodos de purificación descritos, se obtuvieron 0.51 g de producto lo que equivale a un rendimiento del 59.23 %. El producto de color blanco, cristalino p.f. 134° C se analizó por las técnicas RMN 1H y ^{13}C , FT-IR y espectrometría de masas. Los espectros correspondientes (ver anexo 1, espectros 5 a 8) arrojan la siguiente información: el espectro de masa (espectro 5) presenta un ión molecular M^+ de m/z 289 (I), el pico base del ion de m/z 155 (II) y diversos iones (III a V) correspondientes a las fracciones de la molécula esperada (figura 20) el N-*p*-metil-fenilsulfinato de la benzoisoxazolona (figura 19), el espectro de FT-IR (espectro 6) presenta las bandas de vibración siguientes ν cm^{-1} : en 3691.2 cm^{-1} proveniente de la unión C-N-S-O, en 3374 cm^{-1} del hidroxilo, arriba de 3000 cm^{-1} característico del CH_3 , sobretonos arriba de 2000 cm^{-1} de la resonancia aromática, en 1790 cm^{-1} del carbono con doble enlace al oxígeno, en 1049.5 cm^{-1} de la doble ligadura S=O y en 1027.6 cm^{-1} del nitrógeno unido al anillo aromático. El espectro de RMN ^{13}C δ ppm (espectro 7): muestra los desplazamientos siguientes (figura 19): cuarteto 21.7 ppm carbono 1, singulete en 114.6 ppm carbono 12, doblete en 116.8 ppm carbono 11, doblete en 125.8 ppm carbono 9; doblete en 127.6

ppm carbón 10, doblete en 129.4 ppm de los carbonos 4, 4' y 2, doblete en 129.7 ppm carbonos 3 y 3', doblete en 135.8 el carbono 8, singulete en 146.9 ppm carbón 5, singulete en 149.6 ppm carbón 7 y singulete en 165.5 ppm carbón 6.

Las siguientes señales corresponden al espectro de RMN ^1H δ ppm (espectro 8), $J = \text{Hz}$: 7.18 (d, 2H, $J=6$, H 3-3'), 7.42 (t, 1H, $J=0.9$, 7.8, H 9), 7.54 (d, 2H, $J=8.7$, H 4-4'), 7.67 (d, 1H, $J=7.8$, H 11), 7.79 (t, 1H, $J=1.2$, 8.4, H 10) y en 7.90 (d, 1H, $J=8.4$, H 8).

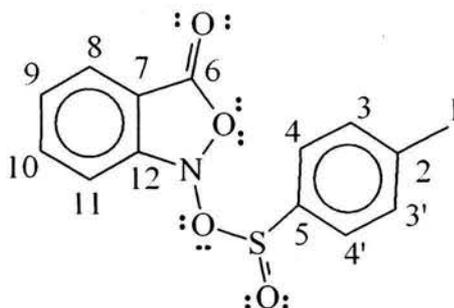


Figura 19

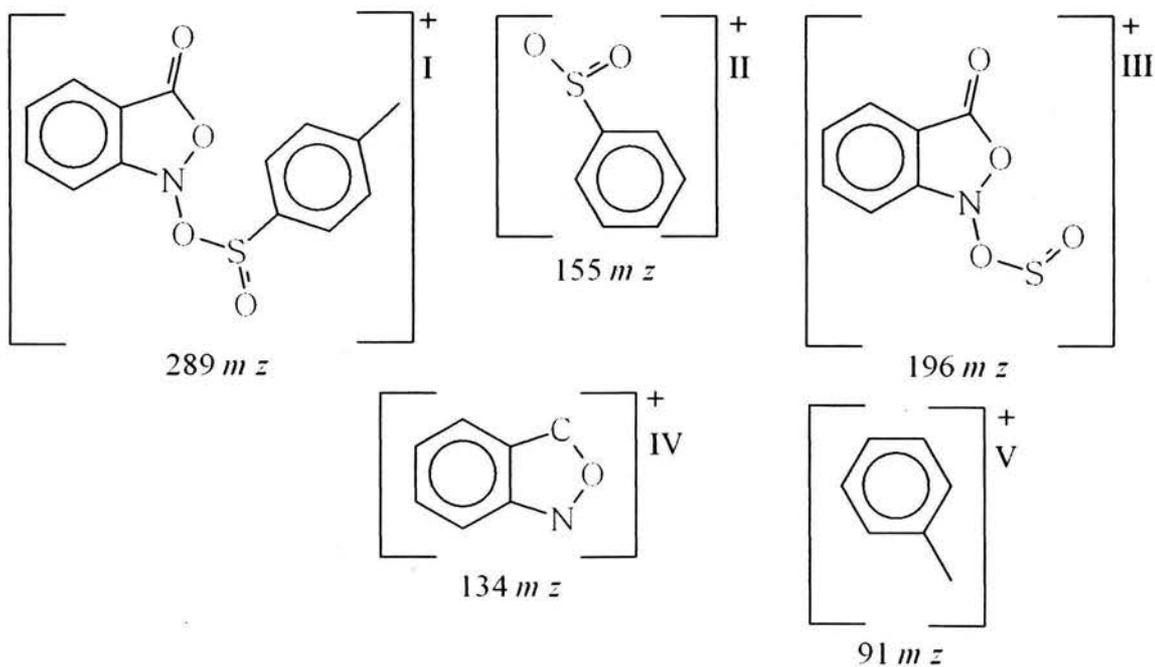
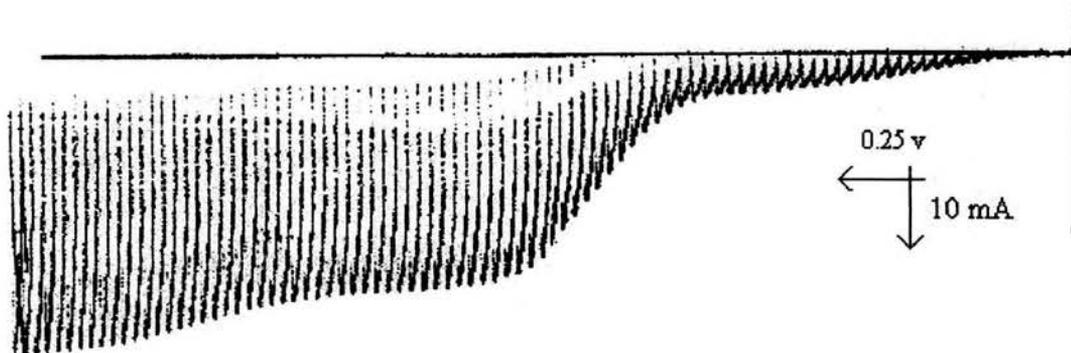


Figura 20

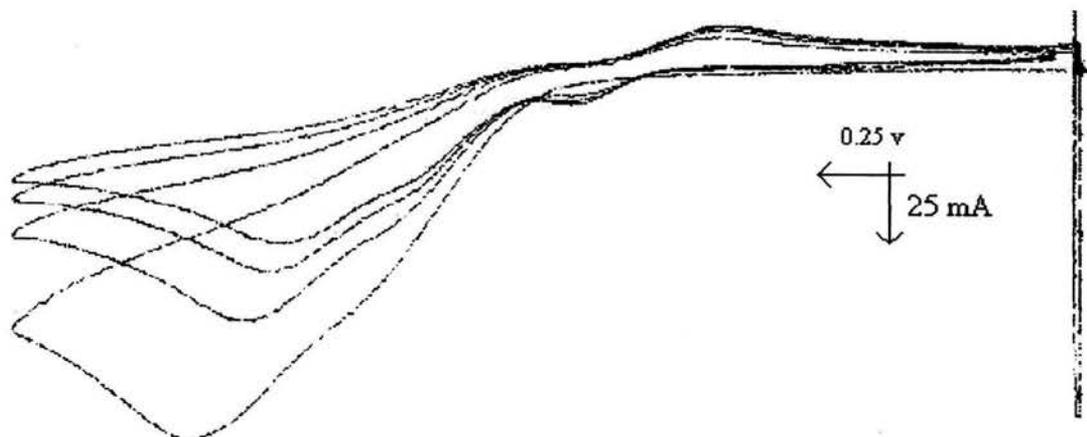
VII.6 Electroreducción del 2,2'-dinitrobifenil en celda redox a flujo continuo.

VII.6.1 Estudio electroanalítico del 2,2'-dinitrobifenil.

Se realizaron los pasos descritos respecto al montaje de equipo y preparación de sustancias para la polarografía y voltamperometría cíclica con el 2,2'-dinitrobifenil obteniéndose los siguientes gráficos:



Polarograma 10: 2,2'-dinitrobifenil 8.2 mM $C_{12}H_8NO_2NO_2$, medio: AcO⁻/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, E_{TR}: Hg, E_{REF}: Calomel, E_{AUX}: Pt, E_i: 0.0 V, E_F: -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 5 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 10 mV/seg.



Voltamperograma 2: 2,2'-dinitrobifenil 0.01 mM $C_{12}H_8NO_2NO_2$, medio: AcO⁻/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, E_{TR}: carbón vítreo, E_{REF}: Calomel, E_{AUX}: Pt, E_i: 0.0 V, E_F: -1.4 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 20 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 500 mV/seg.

El polarograma 10 muestra que las dos señales de reducción que corresponden a la formación de los dos grupos hidroxilamina provenientes de los dos grupos nitro presentes en la molécula del 2,2'-dinitrobifenil se encuentran en la misma onda polarográfica por lo que el potencial de reducción es muy cercano. El voltamperograma 2 confirma las dos reducciones de formación del grupo hidroxilamina ya que se observan dos señales de reducción.

La reducción de los grupos nitro de la molécula ocurre casi de forma indistinta por lo que se obtendrán ambos grupos hidroxilamina. Sin embargo, la oxidación posterior puede ser selectiva según la corriente que se aplique, ya sea (a) para oxidar los dos grupos hidroxilamina hacia el grupo nitroso, o bien (b) solo se oxide una hidroxilamina obtenida hacia el grupo nitroso. La figura 21 muestra ambos caminos posibles para la reducción oxidación de los grupos nitro del 2,2'-dinitrobifenil.

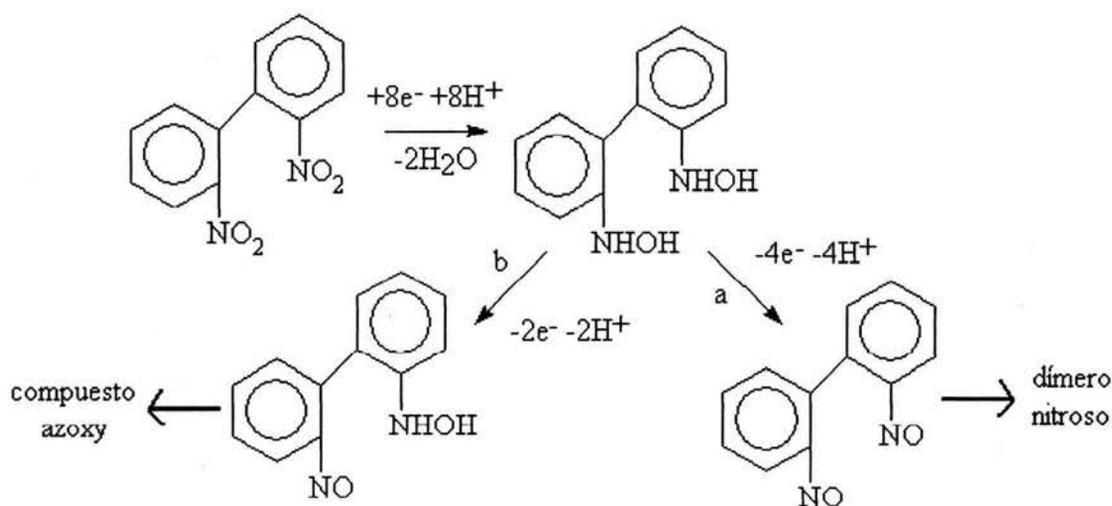
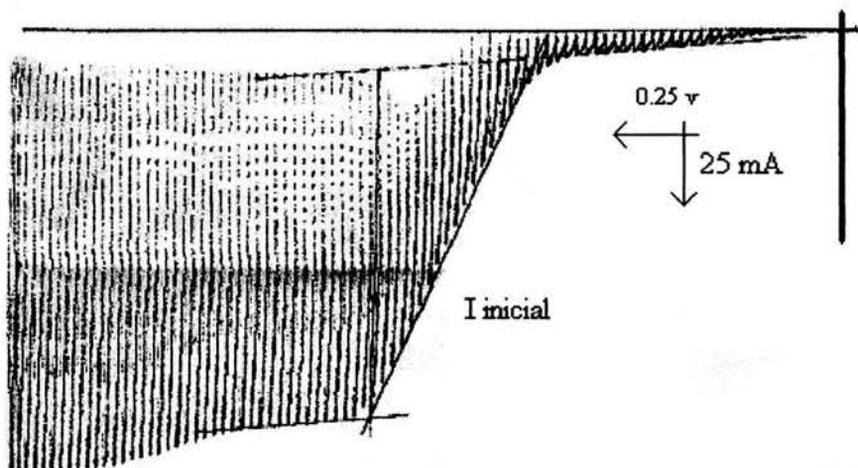


Figura 21

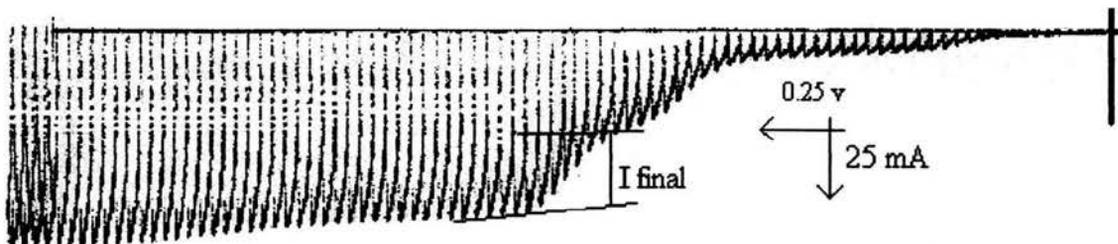
VII.6.2 Electrólisis del 2,2'-dinitrobifenil en la celda redox; oxidación de ambas hidroxilaminas (ruta a).

Para la reducción de ambas hidroxilaminas obtenidas del proceso de reducción la relación de corriente será 4:2. Para electrotransformar 0.5 g de 2,2'-dinitrobifenil tomando en cuenta el ajuste de corriente necesario se requiere una corriente de 0.316 A, por lo que a ambas fuentes (ver figura 8, página 16) se le exigirán 0.158 A.

Se disolvieron 0.5 g de 2,2'-dinitrobifenil en 500 ml de buffer hidroalcohólico de acetatos ya descrito.



Polarograma 11: 2,2'-dinitrobifenil 8.2 mM $C_{12}H_8NO_2NO_2$, medio: AcO/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, E_{TR} : Hg, E_{REF} : Calomel, E_{AUX} : Pt, E_i : 0.0 V, E_f : -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 10 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 10 mV/seg.



Polarograma 12: 2,2'-dinitrobifenil 8.2 mM $C_{12}H_8NO_2NO_2$, medio: AcO/AcOH 0.25 M, MeOH/H₂O 4:1, E_{TR} : Hg, E_{REF} : Calomel, E_{AUX} : Pt, E_i : 0.0 V, E_f : -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 10 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 10 mV/seg.

El polarograma 11 corresponde a la solución inicial de 2,2'-dinitrobifenil en el buffer de acetatos descrito, mientras que el polarograma 12 corresponde a la solución final obtenida después de la electrotransformación. El rendimiento que muestra la polarografía es del 87 %.

Después de obtenida la solución no se trató esta con la sal de sodio del ácido bencensulfínico, sino que se mantuvo en agitación durante 2 horas con reflujo de gas nitrógeno. Al término de este tiempo, se procedió a realizar la extracción y continuar con el método de purificación descrito en la parte experimental. El producto, un sólido cristalino color crema, p.f. 186°-187°C, se analizó por las técnicas RMN ¹H y ¹³C, FT-IR y espectrometría de masas. Los espectros correspondientes (ver anexo 1, espectros 9 a 12) arrojan la siguiente información: el espectro de masa (espectro 9) presenta un ion molecular M⁺ de *m/z* 212(I), un pico base de *m/z* de 182 (II) y diversos iones característicos (III a VI)(figura 22), provenientes de la molécula de la figura 23.

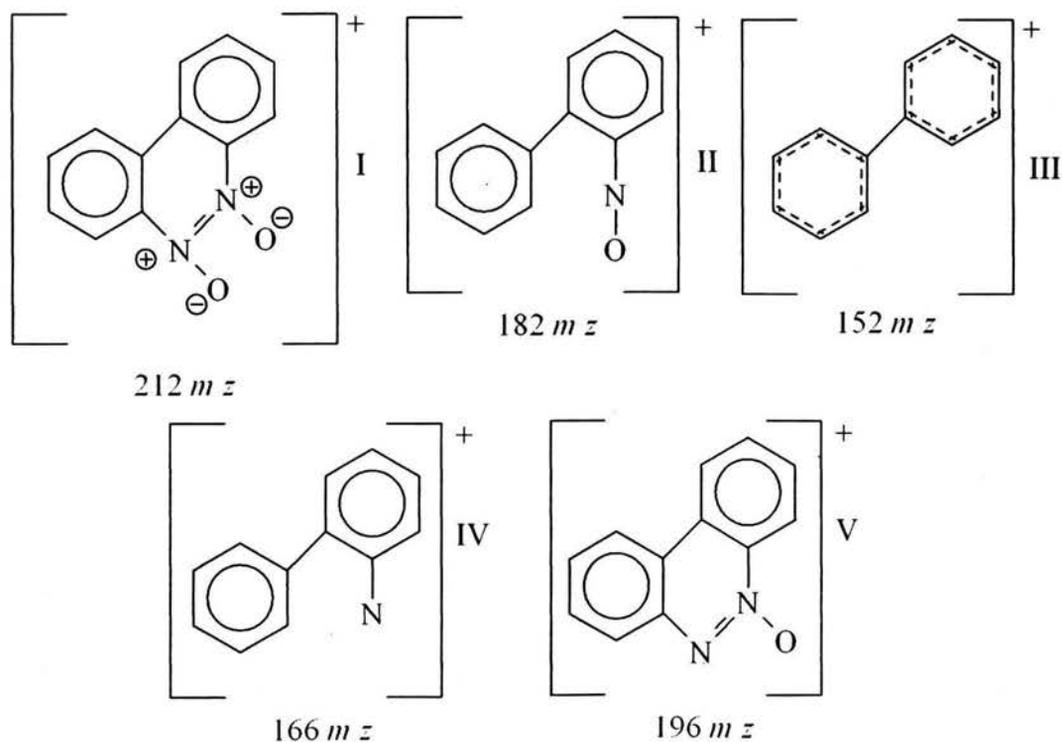


Figura 22

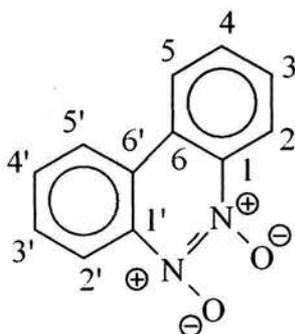


Figura 23

El espectro de FT-IR (espectro 10), presenta las bandas de vibración siguientes ν cm^{-1} : ~ 3460 unión C-N, antes de 2000 sobretonos por resonancia, 1388.75 unión N-O, 1308.11 unión N=N-O, 946.57 unión O-N, 758.44 sustitución aromática.

El espectro de RMN ^{13}C δ ppm (espectro 11): muestra los desplazamientos siguientes (figura 23): doblete 136.1 ppm carbonos 1-1', doblete 131.2 ppm carbonos 2-2', doblete 130.1 ppm carbonos 4-4', singulete 123.6 ppm carbonos 6-6', doblete 120.7 ppm carbonos 3-3', doblete 118.2 ppm carbonos 5-5'.

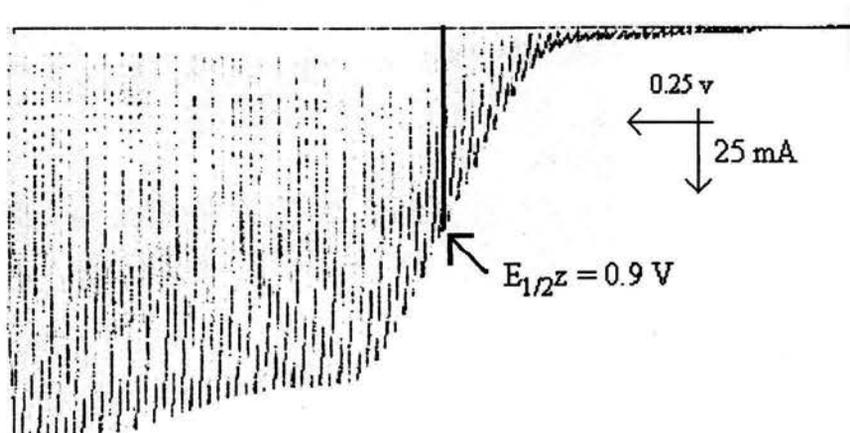
Las siguientes señales corresponden al espectro de RMN ^1H δ ppm (espectro 12), J= Hz: 8.8(m, 2H) correspondiente a los protones en las posiciones 2 y 2', 8.3 (m, 2H) correspondiente a los protones de las posiciones 4 y 4', 7.8 (m, 4H) correspondiente a los protones de las posiciones 3, 3', 5 y 5'.

La molécula que se obtuvo del proceso redox fue el 2,2'-dinitrosobifenilo, sin embargo, como lo expusieron E. Laviron y T. Lewadowska⁷ (páginas 5-6), es factible la ciclización interna de la molécula, por ello, y con propósito de obtener el 2,2'-diazoxybifenilo no se trató de estabilizar ninguno de los radicales nitroso obtenidos en la molécula de partida con la sal del ácido *p*-toluensulfínico.

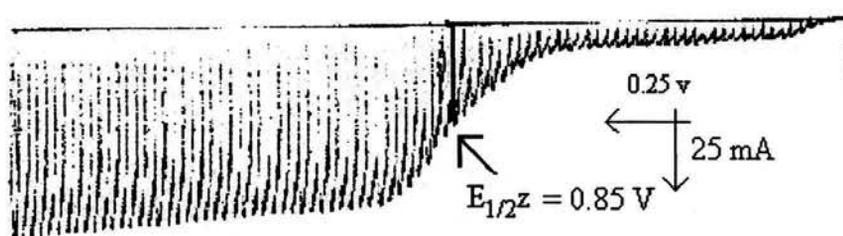
VII.6.2 Electrólisis del 2,2'-dinitrobifenil en la celda redox; oxidación de una de las hidroxilaminas (ruta b).

Para la reducción de solo una hidroxilamina de las obtenidas del proceso de reducción la relación de corriente será 4:1. Para electrotransformar 0.5 g de 2,2'-dinitrobifenil tomando en cuenta el ajuste de corriente necesario se requiere una corriente de 0.316 A, por lo que a la fuente primaria (ver figura 8, página 16) se le exigirán 0.237 A y a la fuente secundaria solo 0.079 A.

Se disolvieron 0.5 g de 2,2'-dinitrobifenil en 250 ml de buffer hidroalcohólico de acetatos ya descrito.



Polarograma 13: solución de entrada a la celda redox: 2,2'-dinitrobifenil 8.2 mM $C_{12}H_8NO_2NO_2$, medio: $AcO^-/AcOH$ 0.25 M, $MeOH/H_2O$ 4:1, E_{TR} : Hg, E_{REF} : Calomel, E_{AUX} : Pt, E_i : 0.0 V, E_f : -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 10 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 10 mV/seg.



Polarograma 14: solución final obtenida después de la electrotransformación: compuesto: 2,2'-dinitrobifenil $C_{12}H_8NO_2NO_2$, medio: $AcO^-/AcOH$ 0.25 M, $MeOH/H_2O$ 4:1, E_{TR} : Hg, E_{REF} : Calomel, E_{AUX} : Pt, E_i : 0.0 V, E_f : -1.8 V, barrido: (-), X: 20 mV/in, Y: 10 mV/in, I: 10 mA/V, velocidad: 10 mV/seg.

El polarograma indicó que la transformación fué cuantitativa ya que el valor de $E_{1/2}$ del producto inicial ($E_{1/2} = 0.9$ V) no corresponde con el que se observa en el producto de salida de la celda ($E_{1/2} = 0.85$ V).

Nuevamente, la mezcla se mantuvo en agitación durante 2 horas con reflujo de gas nitrógeno. Al término de este tiempo, se procedió a realizar la extracción y continuar con el método de purificación descrito. El producto, un sólido cristalino color crema, p.f. 216°-217°C, se analizó por las técnicas RMN 1H y ^{13}C , FT-IR y espectrometría de masas. Los espectros correspondientes (ver anexo 1, espectros 13 a 16) permiten obtener la siguiente información: el espectro de masas (espectro 13) presenta como pico base al propio ion molecular M^+ de m/z 196

(I) (figura 25), además de fracciones propias de la fragmentación de la molécula 2,2'-azoxybifenilo (figura 24).

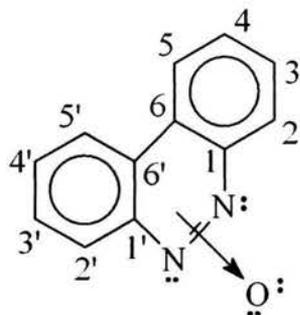


Figura 24

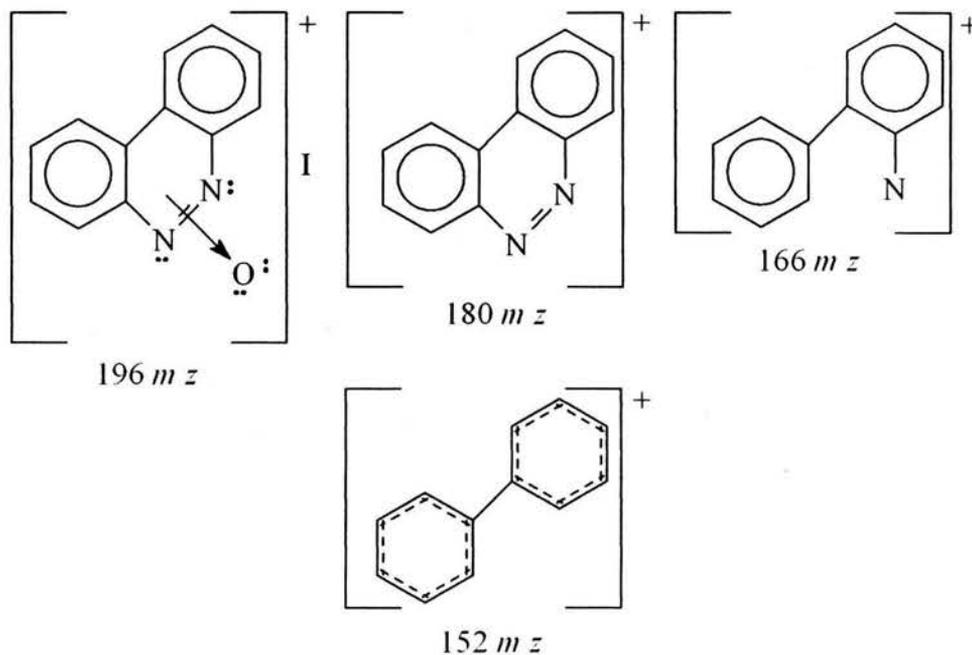


Figura 25

El espectro de FT-IR (espectro 14) presenta las bandas de vibración siguientes ν cm^{-1} : 3428.6 unión C-N, antes de 2000 sobretonos por resonancia, 1396.3 unión N-O, 1333.8 unión N=N-O, 952.0 unión O-N, 758.9 sustitución aromática, entre otras mas, propias de la molécula.

El espectro de RMN ^{13}C δ ppm (espectro 15): muestra los desplazamientos siguientes (figura 24): doblete 132.6 ppm carbonos 1-1', doblete 130.5 ppm carbonos 2-2', singulete 130.0 ppm carbonos 4-4', singulete 128.9 ppm carbonos 6-6', doblete 126.5 ppm carbonos 3-3', doblete 121.3 ppm carbonos 5-5', el singulete en 122.4 ppm.

Las señales siguientes corresponden al espectro de RMN ^1H δ ppm (espectro 16): $J = \text{Hz}$: 8.867 (dd, 1H, $J = 1.4, 8.4$, H 2'), 8.53 (dd, 1H, $J = 1.36, 8.04$, H 4'), 8.4 (dd, 1H, $J = 1.38, 7.44$, H 2), y un conjunto de señales de 8.0494 a 7.6757 que involucran a los demás protones de la molécula de la muestra.

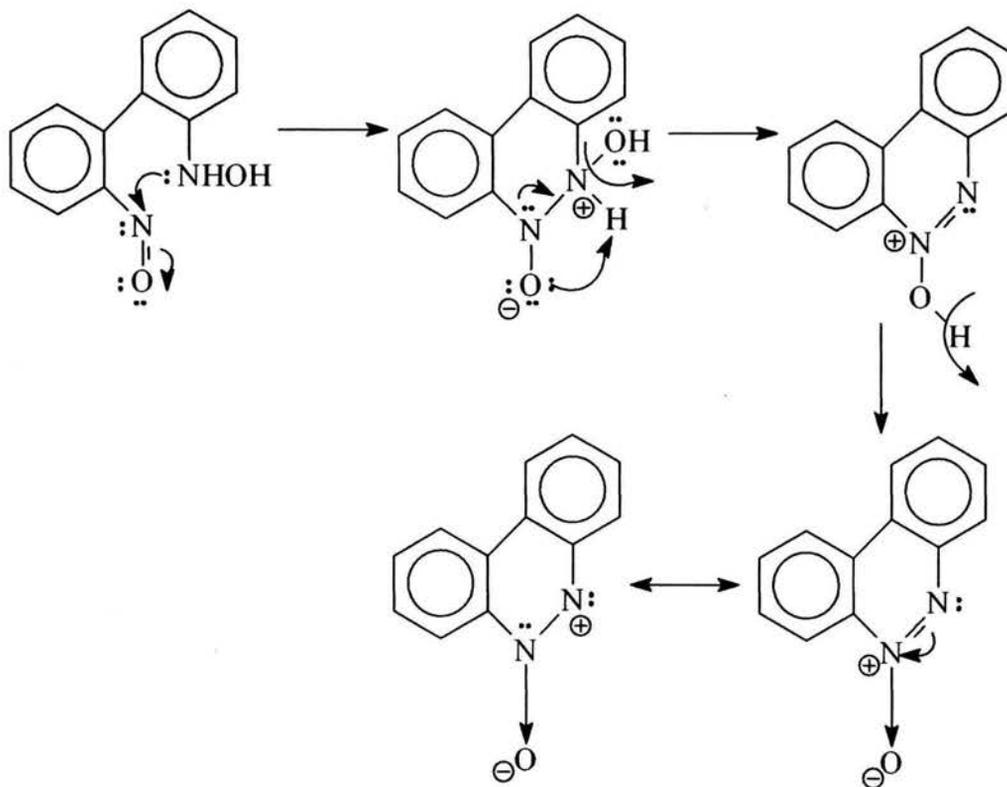


Figura 26

La figura 26 muestra la ciclización interna que ocurre en la molécula cuando se ha obtenido una hidroxilamina y el nitroso para obtener el radical azoxy, además muestra la deslocalización de la carga positiva en el azoxy responsable de la forma de los espectros obtenidos.

VIII. CONCLUSIONES:

- Se logró construir una celda redox con electrodos de polaridad contraria para la síntesis de nitroso compuestos.
- Los estudios electroanalíticos de polarografía y voltametría cíclica nos permitieron analizar las reacciones electroquímicas de cada compuesto y, con ello, establecer condiciones de trabajo para la celda redox a flujo continuo.
- Utilizando la celda redox a flujo continuo se obtuvieron exitosamente los nitroso compuestos a partir de los nitrocompuestos.
- Las técnicas espectroscópicas utilizadas fueron suficientes y necesarias para la caracterización de cada compuesto obtenido.
- La celda redox a flujo continuo resulta ser una herramienta poderosa en la síntesis selectiva en lo que a las reacciones redox corresponde, además, las ventajas de la celda redox a flujo continuo con respecto de la celda redox clásica (al evitar que los intermediarios entren en contacto directo) permitieron evitar perdidas de hidroxilamina por reacciones intramoleculares, en un tiempo mínimo de reacción (una hora a nivel milimolar).

IX. BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ W.B. Dickinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3580.
- ² G. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.*, **34** (1901) 2040; Russell, D.W., *J. Chem. Soc.*, (1964) 2829.
- ³ P. N. Preston, G. Tennant, *Chem. Rev.*, **72** (1972) 627.
- ⁴ E. B. Mel'nikov, G. A. Suboch, E. Y. Belyaev, *Russ. J. Org. Chem.*, **31** (1995) 1640; S. Sakaue, T. Tsubakino, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **58** (1993) 3633; E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 5573.
- ⁵ A. Darchen, D. Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 1608; A. Tallec, *Electrochimie Organique*, Masson, Paris, 1985, pp. 130-131.
- ⁶ S. D. Barton and W. D. Lewis, *Comprehensive Organic Chem*, Vol. II Nitrogen, Carboxylic Acids, Phosphorus Compounds, Chap. 7 Nitro and Nitroso Compounds. Pergamon Press
- ⁷ E. Laviron, T. Lewandowska, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3177-3184; N° 8-9
- ⁸ Y. Mugnier, E. Laviron, *Electrochimica Acta*, Vol. 25, 1329-1332; Pergamon Press Ltd. 1980
- ⁹ C. Gault and C. Moinet, Reaction of Electrogenenerated 2-nitrosobenzoic acids with sulphinic acids. *Tetrahedron* Vol. 45, No. 11, pp. 3429 to 3436, 1989
- ¹⁰ C. Lamoureux and C. Moinet, Préparation électrochimique de nitrosobenzénés. *Bulletin de la société chimique de France* 1998 N° 1
- ¹¹ D. R. Browing, *Métodos electrométricos*, Toray-Masson S.A. 1971, 81-125

¹² Bernardo A. Frontana Uribe and Claude Moinet, 2-Substituted Indazoles From Electrogenerated *Ortho*-nitrosobenzylamines. *Tetrahedron* 54 (1998) 3197-3206

X. ANEXO

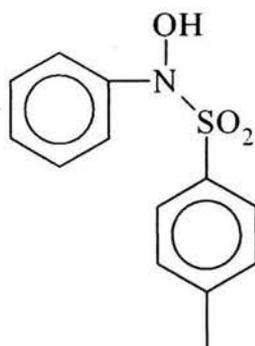


Figura 30

Los espectros 1 a 4: masas, IR, RMN ¹H y ¹³C corresponden a la molécula sintetizada de la figura 30.

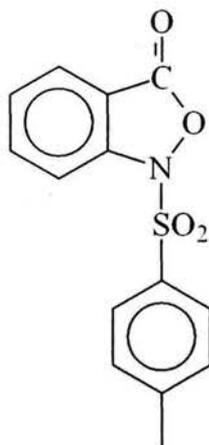


Figura 31

Los espectros 5 a 8: masas, IR, RMN ¹H y ¹³C corresponden a la molécula sintetizada de la figura 31.

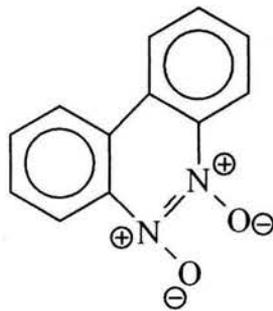


Figura 32

Los espectros 9 a 12: masas, IR, RMN ^1H y ^{13}C corresponden al 2,2'-dinitrosobifenilo sintetizado (figura 32).

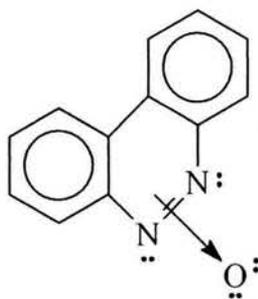


Figura 33

Los espectros 13 a 12: masas, IR, RMN ^1H y ^{13}C corresponden al 2,2'-azoxybifenilo sintetizado (figura 33).

[Mass Spectrum]

Data : Dr-Frontana-Bernardo-005

Date : 19-Mar-100 00:35

Sample: MFP-I

Note : -

Inlet : Direct

Ion Made : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.64 min

Scan# : (12,33)-(11,19)

Temp : 85.6 deg.C

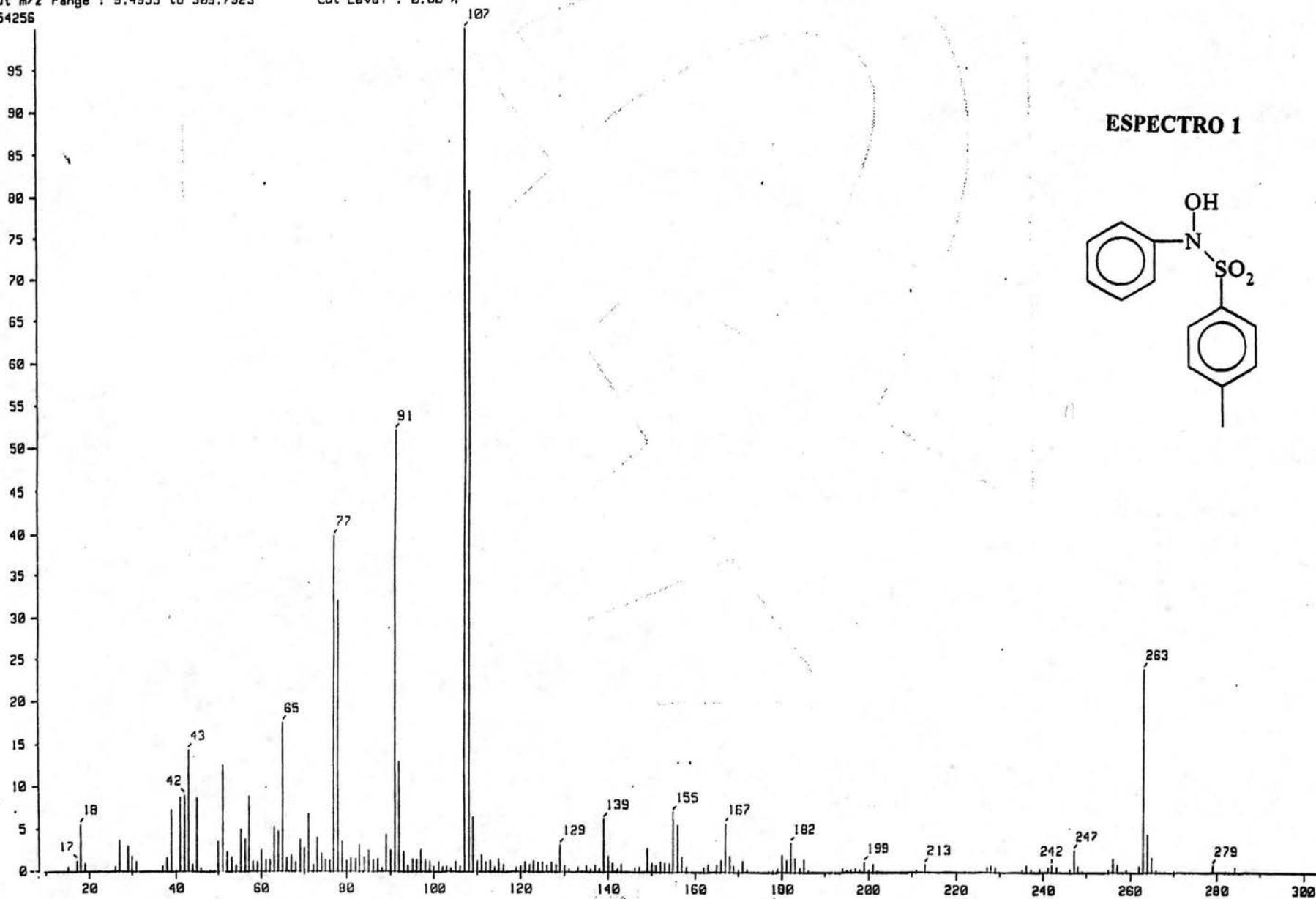
BP : m/z 107.0000

Int. : 282.56

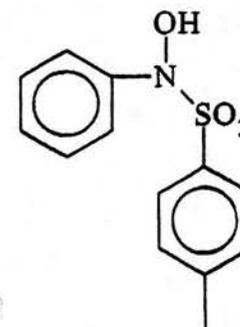
Output m/z range : 9.4955 to 309.7923

Cut Level : 0.00 %

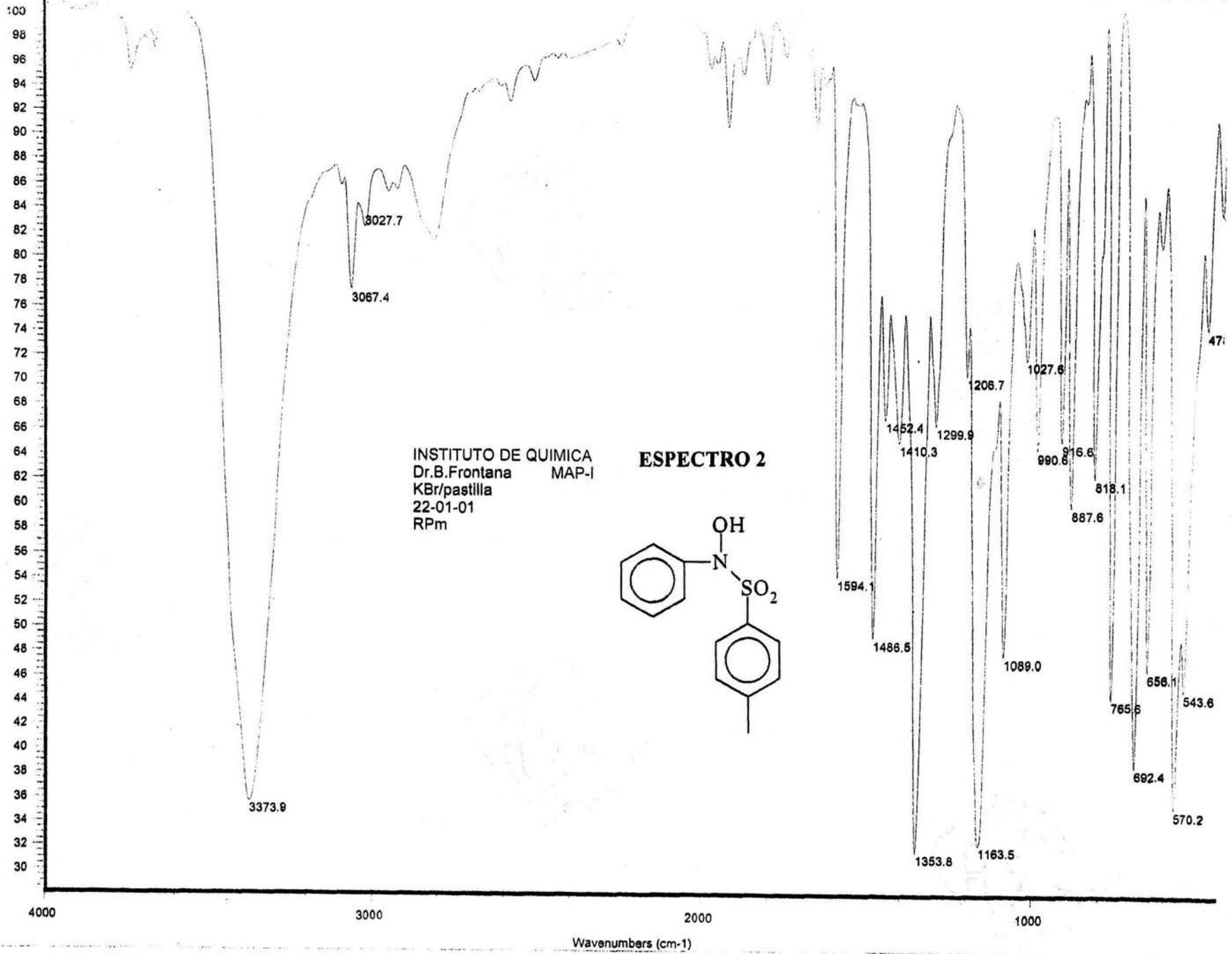
2954256



ESPECTRO 1

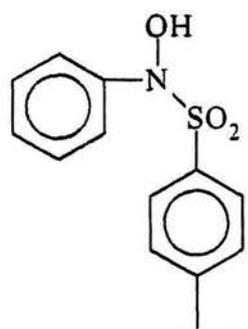


% Transmittance



INSTITUTO DE QUIMICA
Dr.B.Frontana MAP-I
KBr/pastilla
22-01-01
RPm

ESPECTRO 2



Dr. Bernardo Frontana

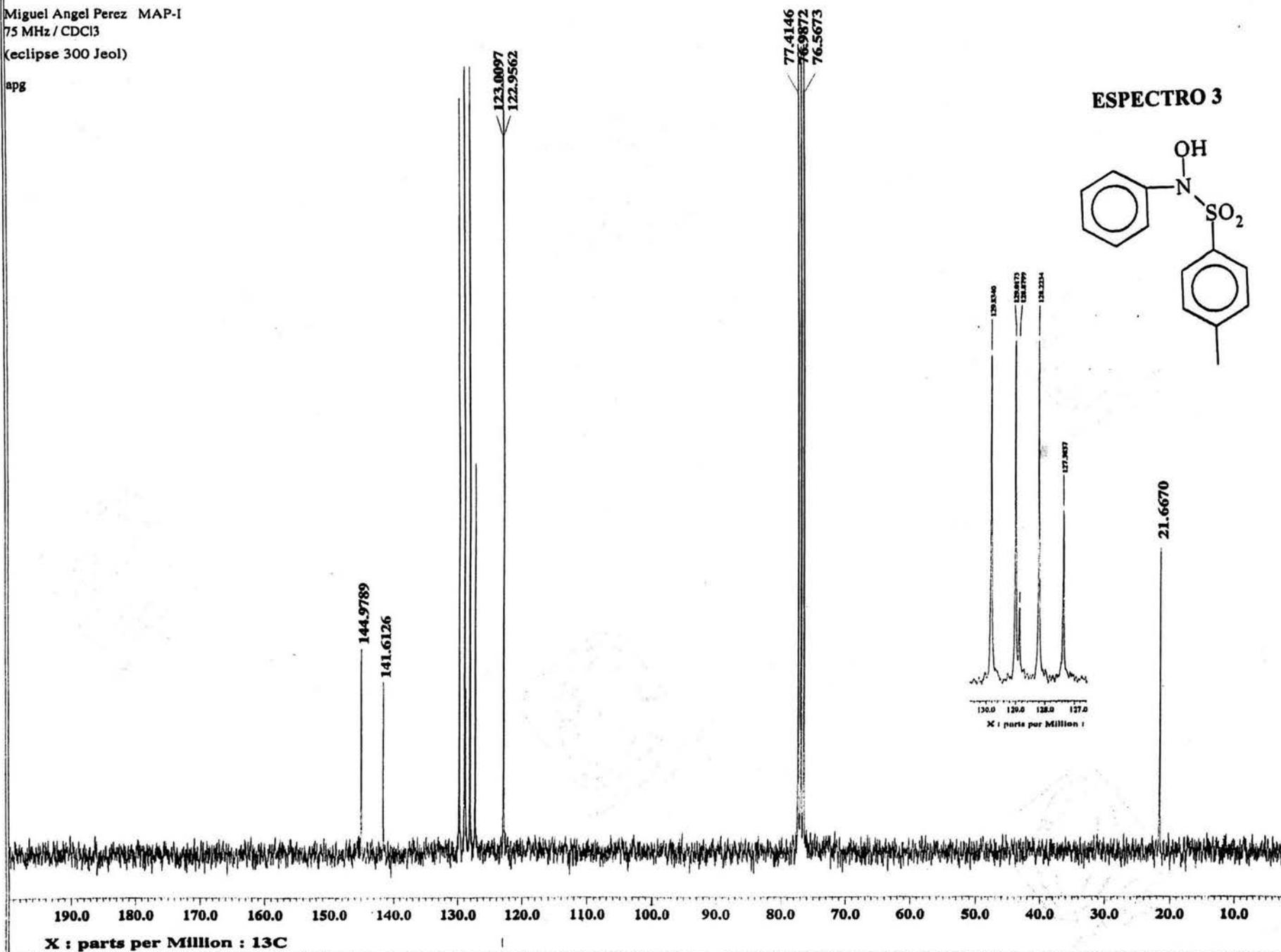
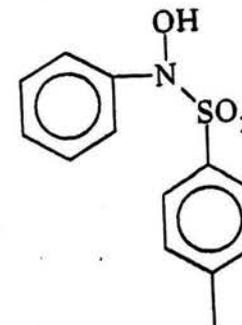
Miguel Angel Perez MAP-I

75 MHz / CDCl₃

(eclipse 300 Jeol)

apg

ESPECTRO 3



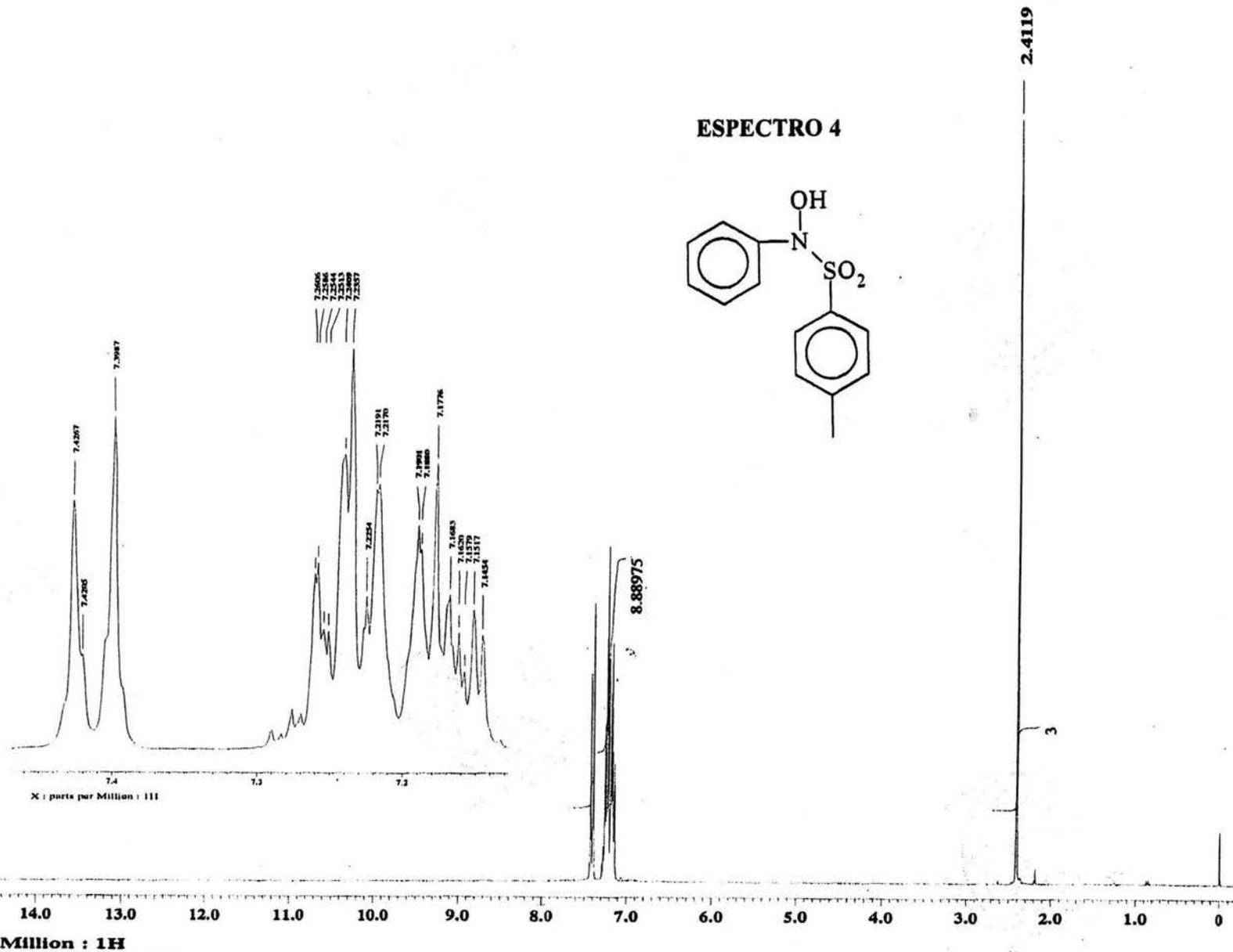
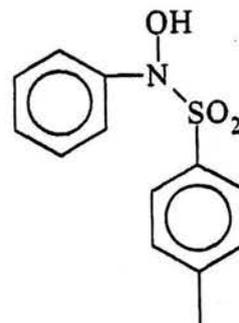
Dr. Bernardo Frontana

Miguel Angel Perez MAP-I

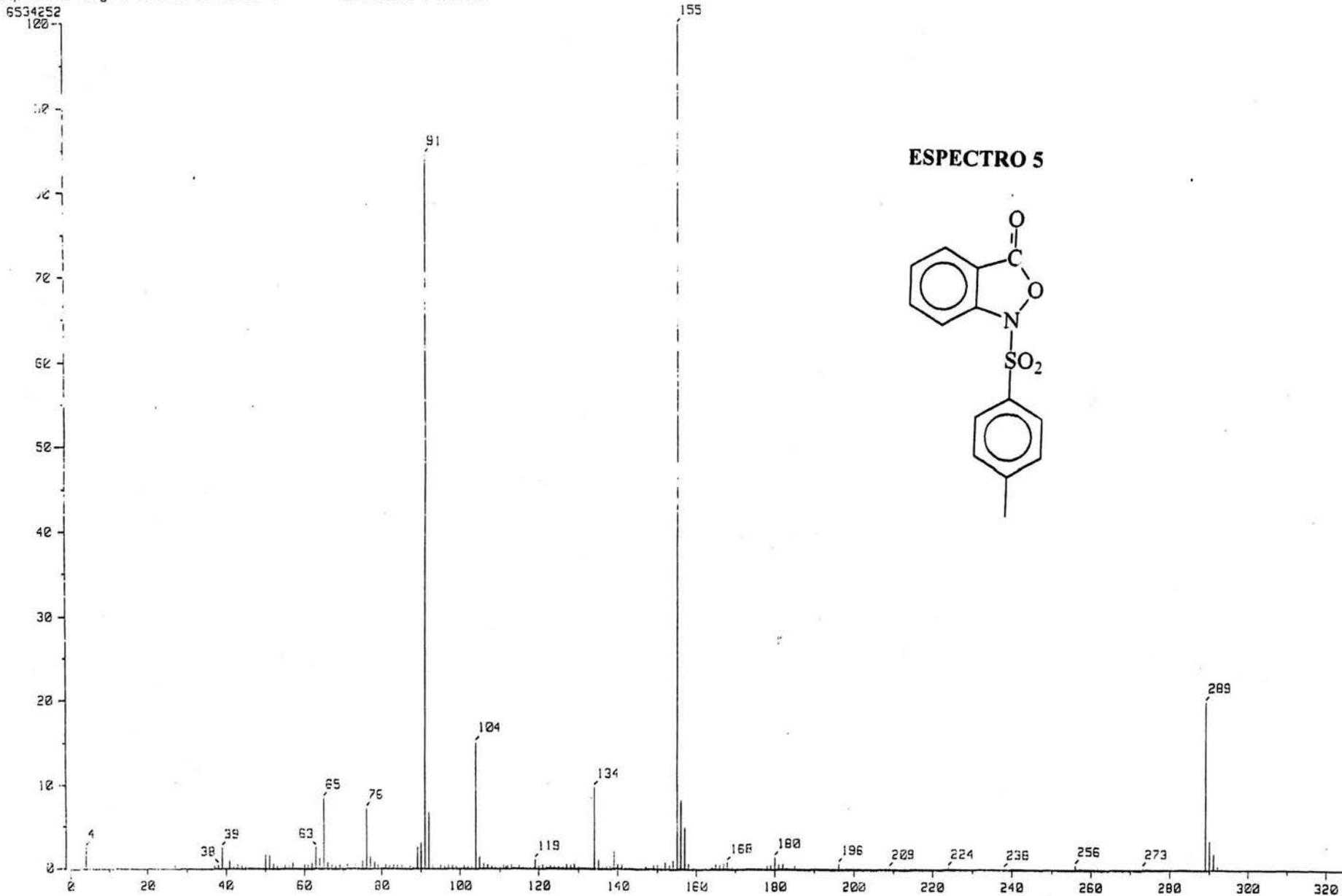
300 Mhz/ CDCl3
(eclipse 300 Jeol)

apg

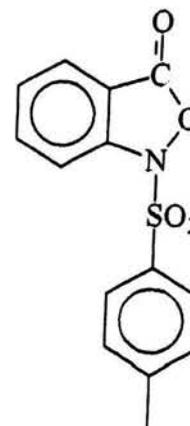
ESPECTRO 4

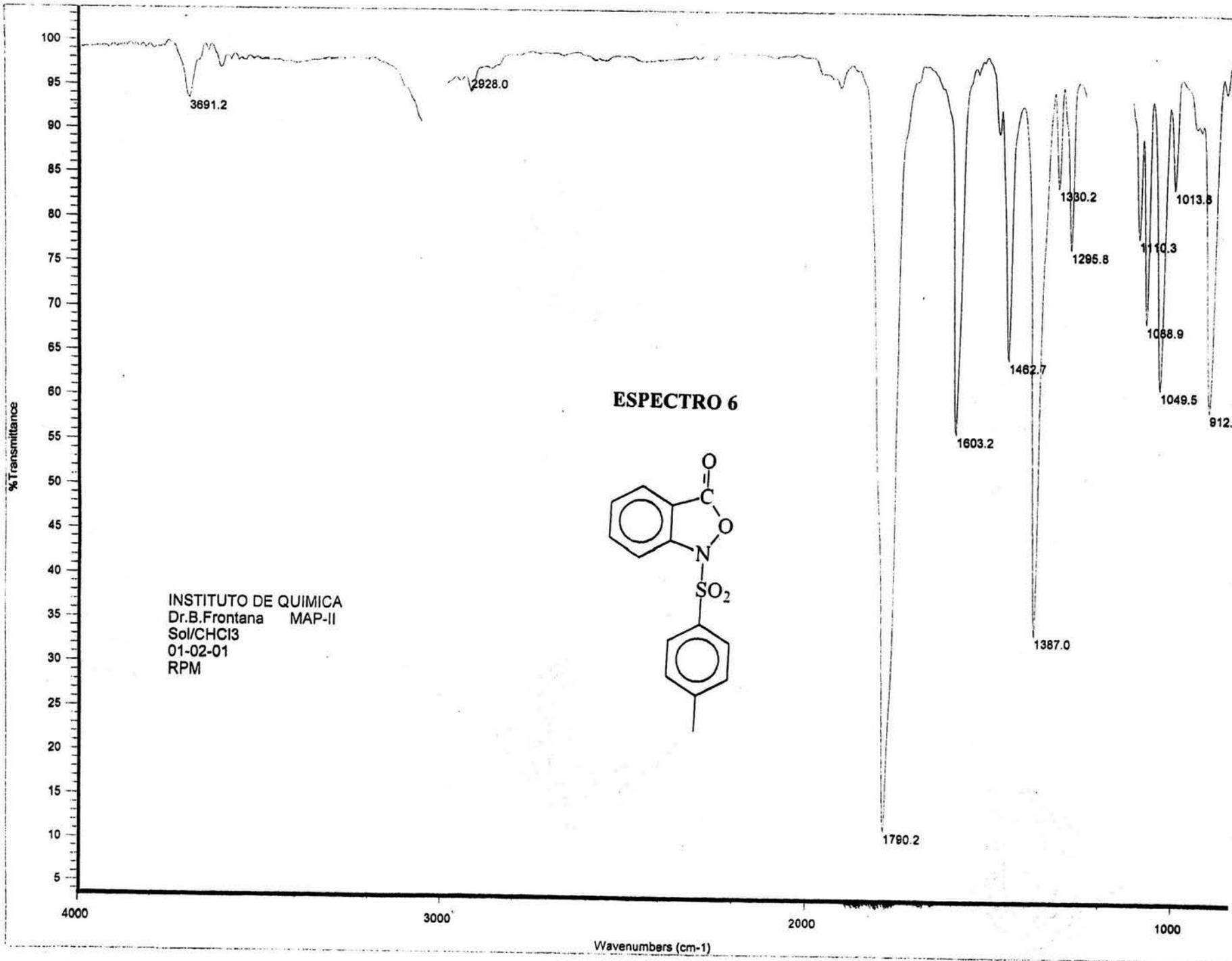


1 Mass Spectrum J
Data : Dr-Frontana-Bernardo-023 Date : 24-Mar-10 10:26
Sample: MFP-11
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 0.67 min Scan# : (16,31)-(16,18) Temp : 87.4 deg.C
BP : m/z 155.0000 Int. : 623.16
Output m/z range : 0.0000 to 332.3442 Cut Level : 0.00 %



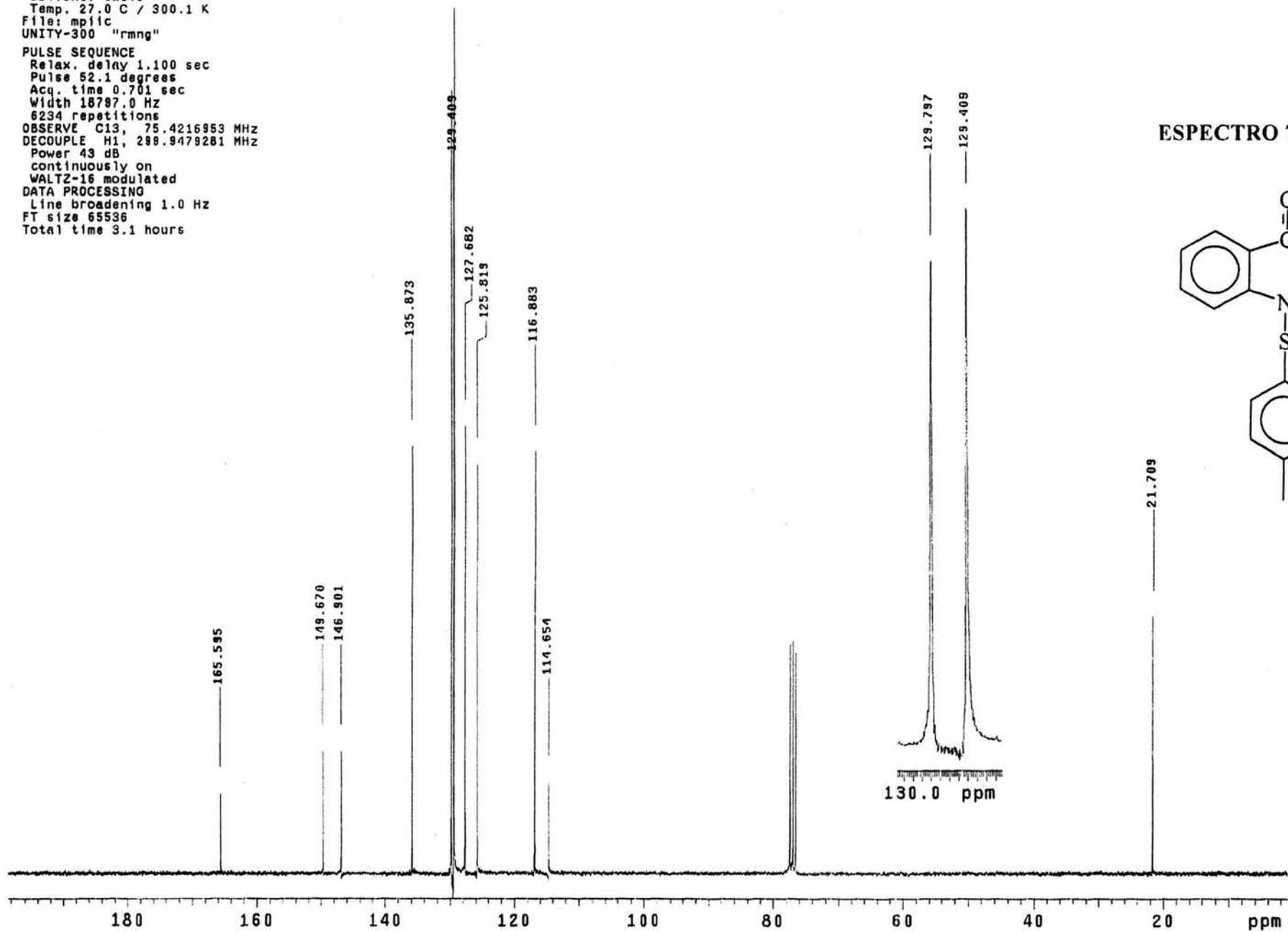
ESPECTRO 5



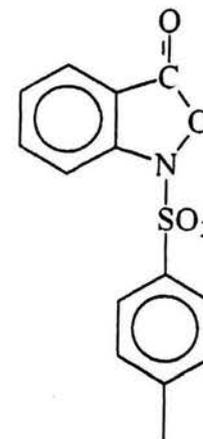


MAP-II
Dr. B. Frontana-M. Angel P.
15-III-01
AAH

Solvent: cdc13
Temp. 27.0 C / 300.1 K
File: mp11c
UNITY-300 "rmng"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.100 sec
Pulse 52.1 degrees
Acq. time 0.701 sec
Width 18787.0 Hz
6234 repetitions
OBSERVE C13, 75.4216953 MHz
DECOUPLE H1, 289.9479281 MHz
Power 43 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 3.1 hours



ESPECTRO 7

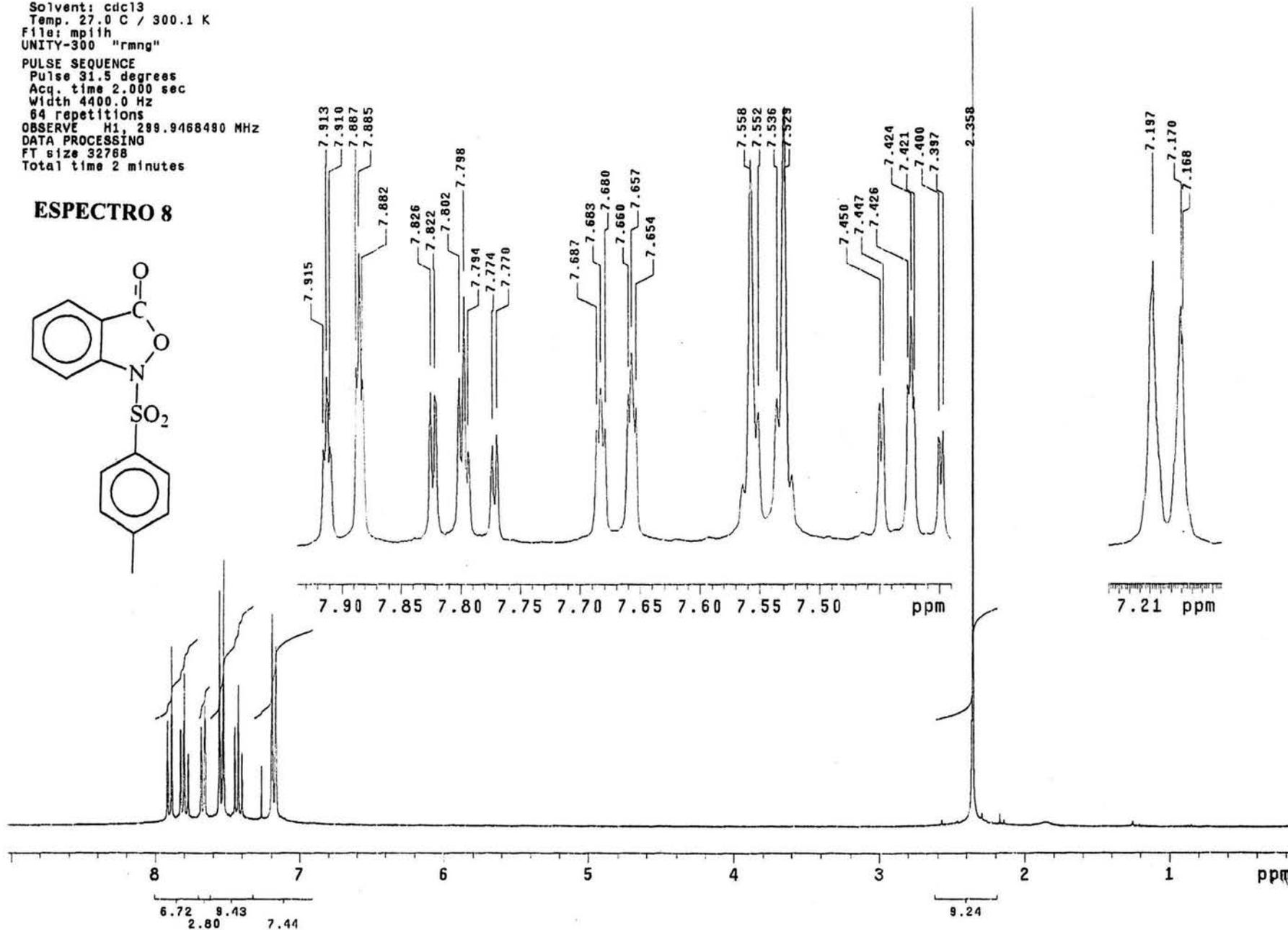
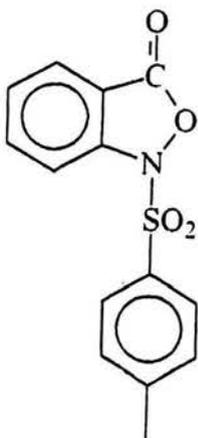


MAP-II
Dr. B. Frontana-M. Angel P.
15-III-01
AAH

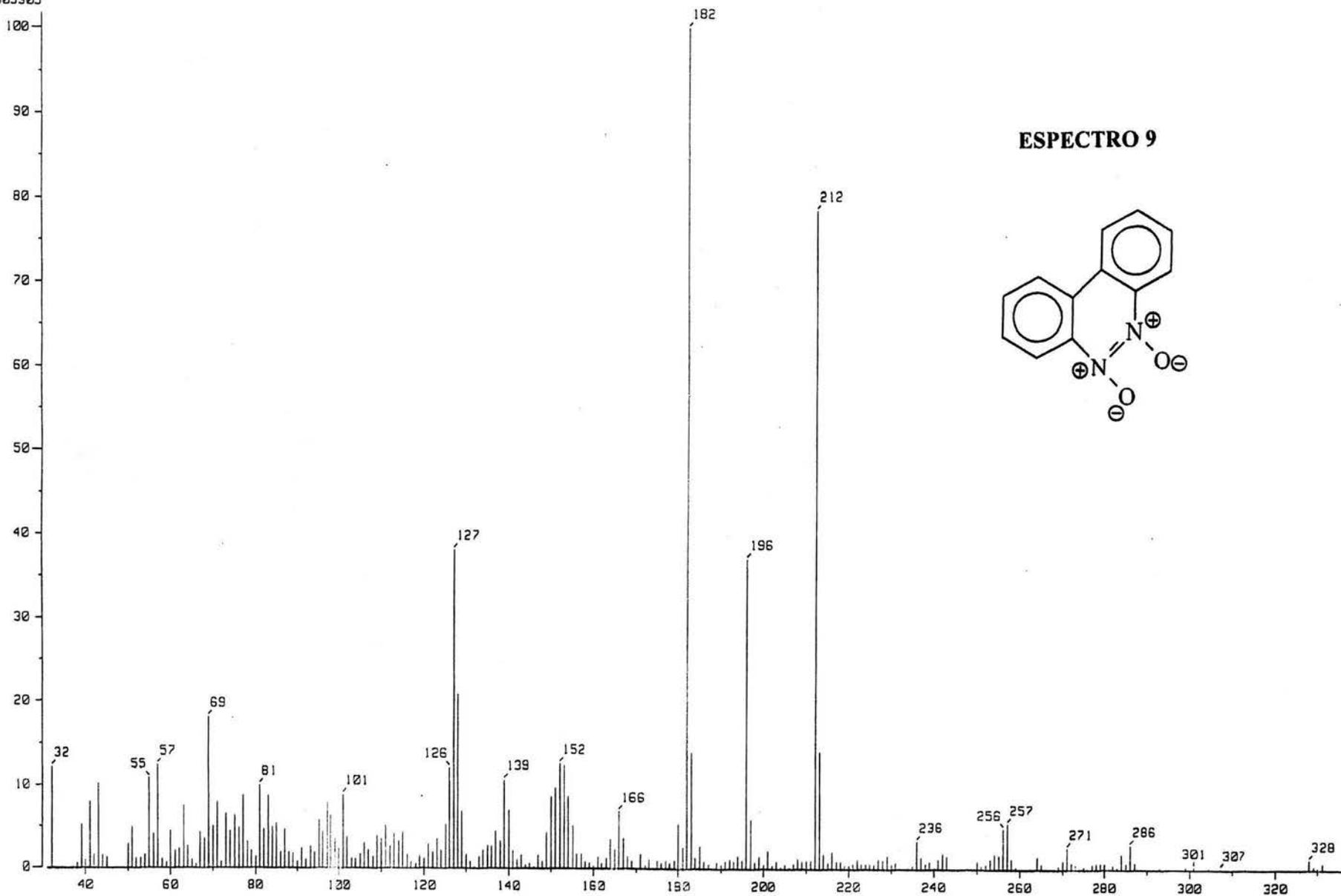
Solvent: cdc13
Temp. 27.0 C / 300.1 K
File: mpih
UNITY-300 "rmng"

PULSE SEQUENCE
Pulse 31.5 degrees
Acq. time 2.000 sec
Width 4400.0 Hz
64 repetitions
OBSERVE H1, 299.9468480 MHz
DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 2 minutes

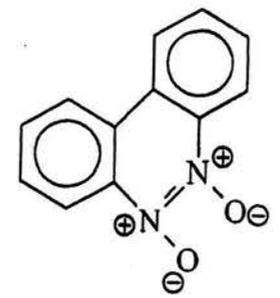
ESPECTRO 8

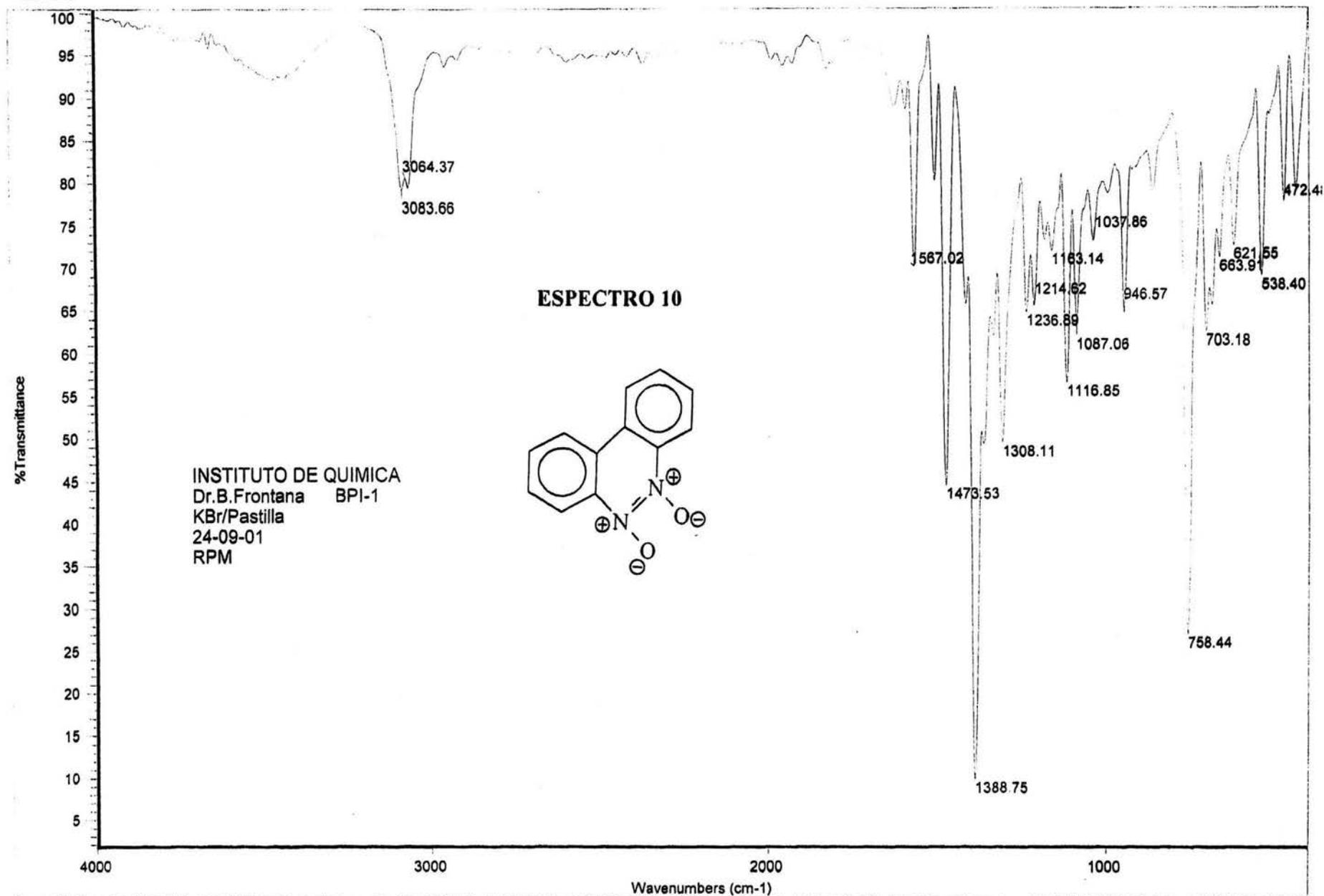


Mass Spectrum J
Data : Dr-Frontana-Bernardo-010 Date : 24-Jun-100 06:39
Sample: BPI-1
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 1.51 min Scan# : (39,64) Temp : 164.1 deg.C
BP : m/z 102.0000 Int. : 422.34
Output m/z range : 30.8605 to 345.4006 Cut Level : 0.00 %
4505305



ESPECTRO 9

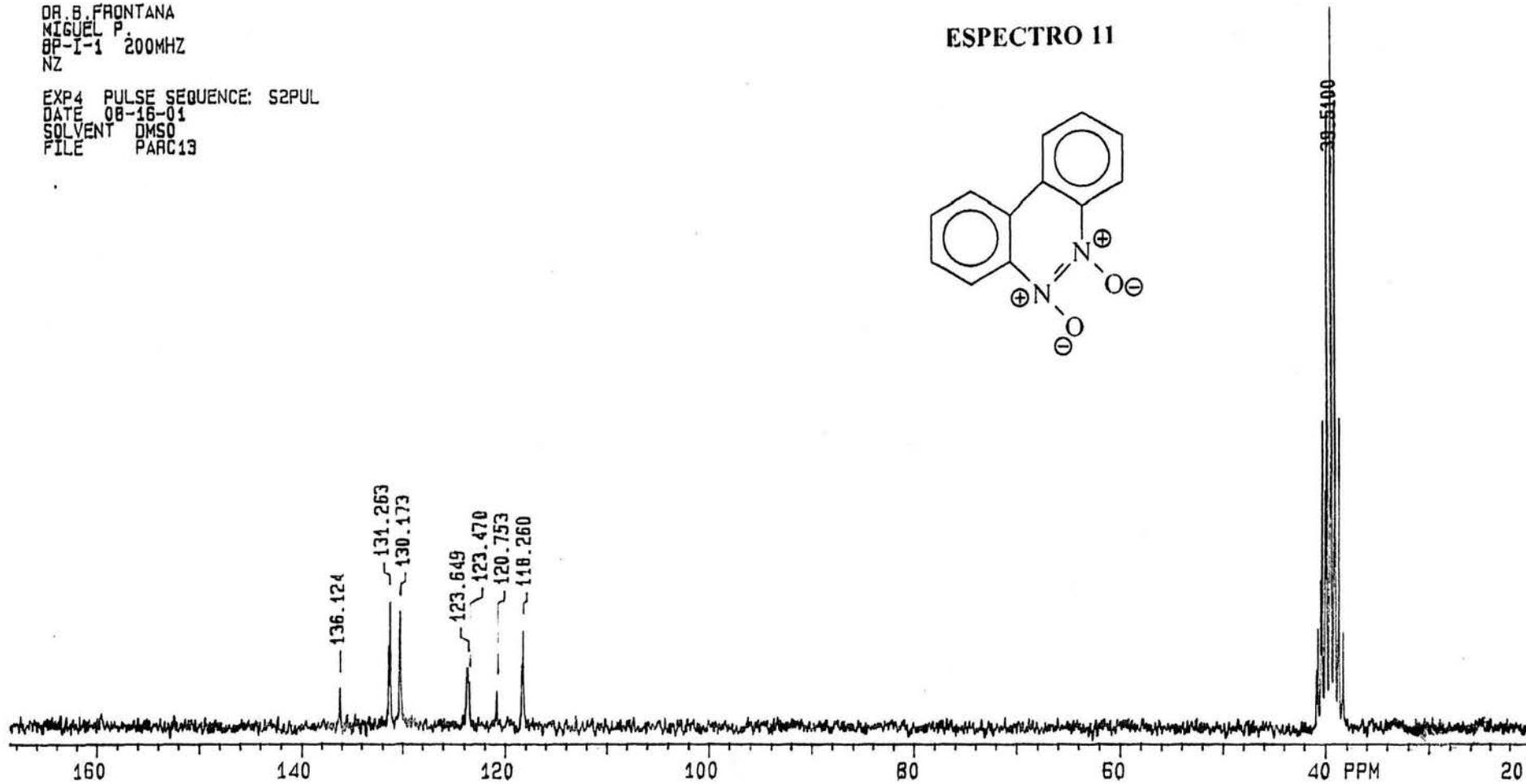
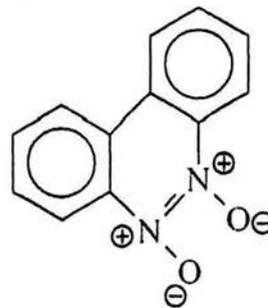




DR. B. FRONTANA
MIGUEL P.
BP-I-1 200MHZ
NZ

EXP4 PULSE SEQUENCE: S2PUL
DATE 08-16-01
SOLVENT DMSO
FILE PARC13

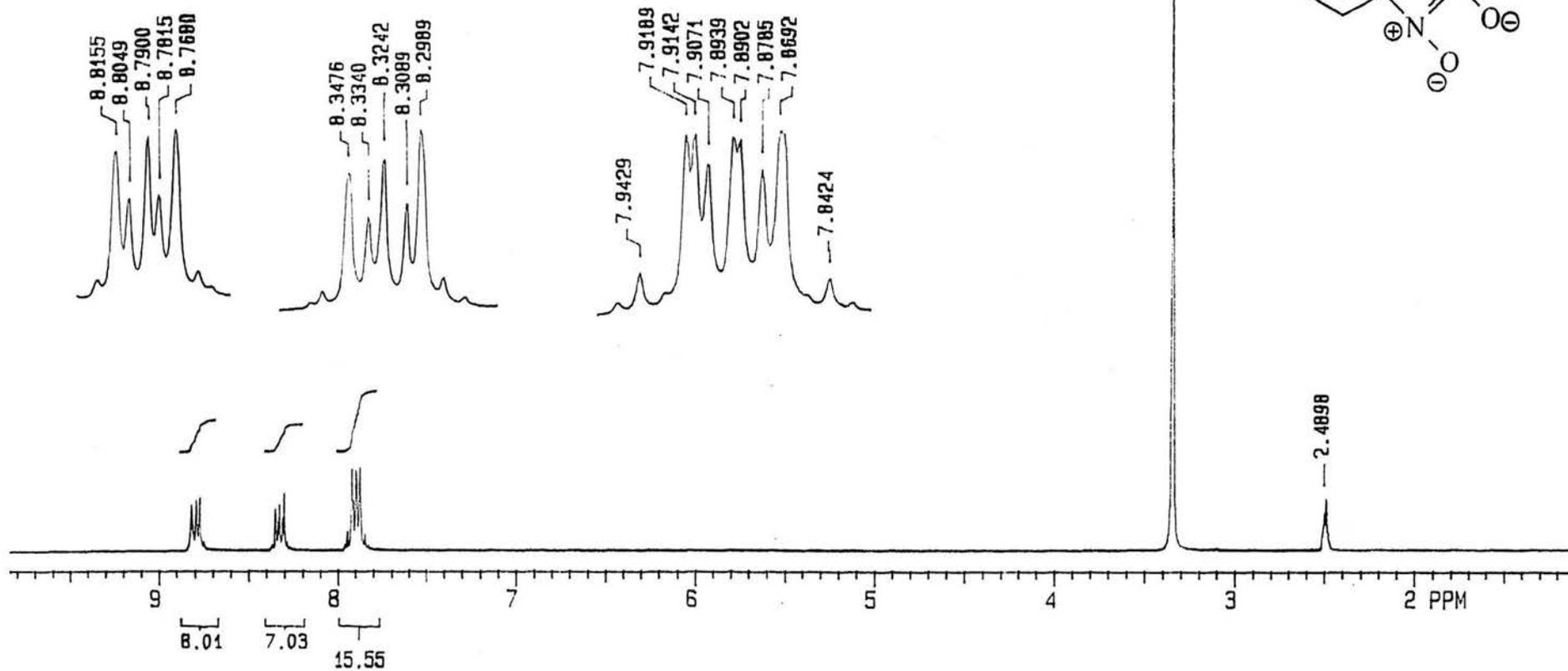
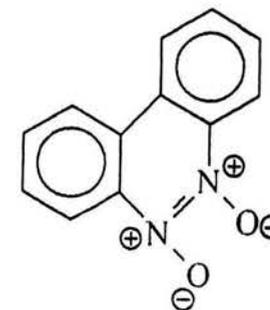
ESPECTRO 11



ESPECTRO 12

DR. B. FRONTANA
MIGUEL P.
BP-I-1 200MHZ
NZ

EXP3 PULSE SEQUENCE: S2PUL
DATE 01-02-00
SOLVENT DMSO
FILE PADMSO



(Mass Spectrum)

Data : Dr-Frontana-Bernardo-086 Date : 20-Sep-10 09:24

Sample: BP11-B

Note : -

Inlet : Direct Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)

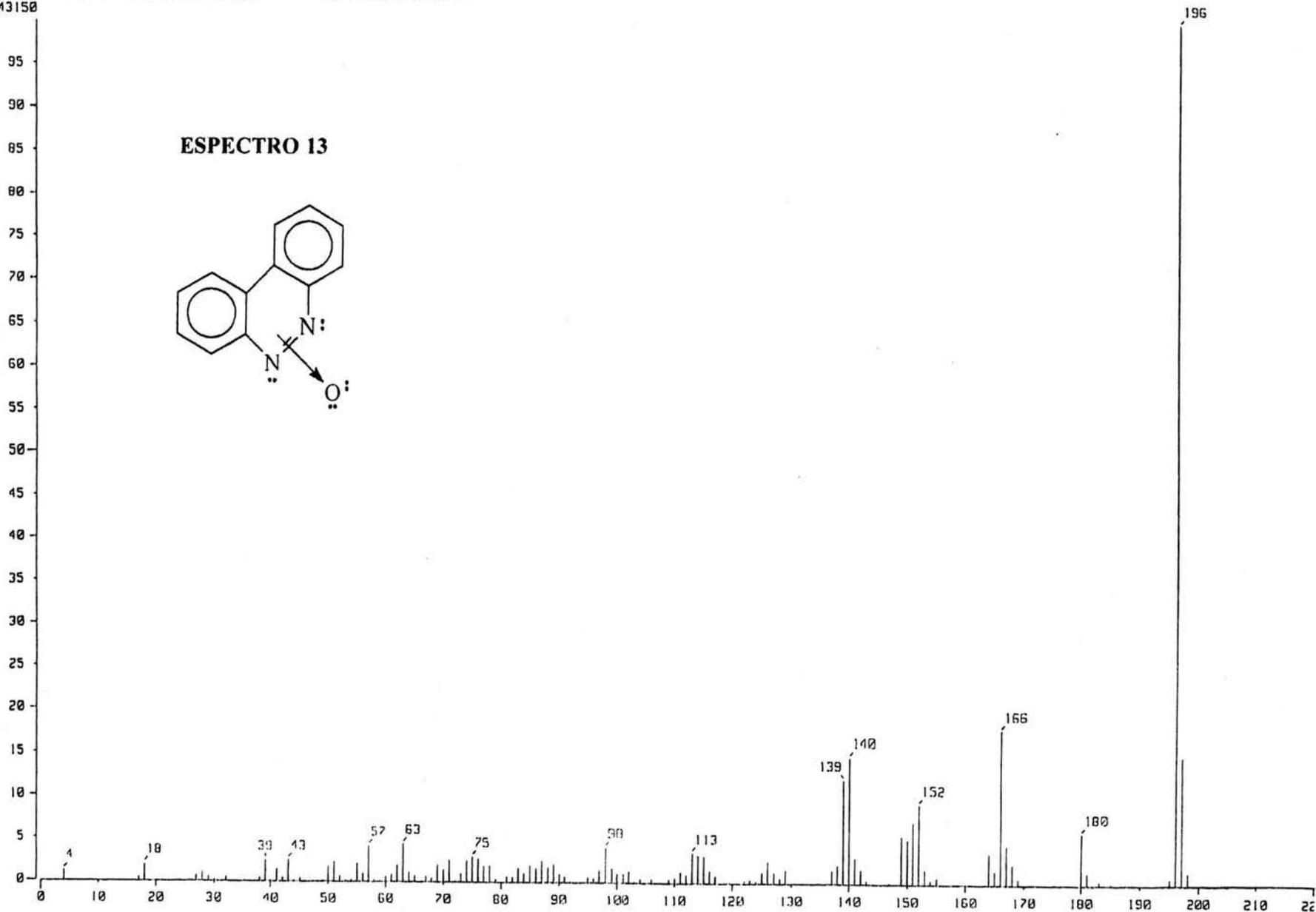
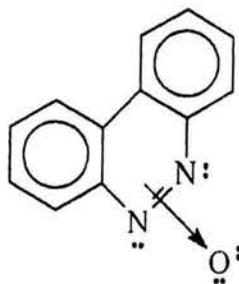
RT : 0.55 min Scan# : (8,31)-(5,12) Temp : 91.7 deg.C

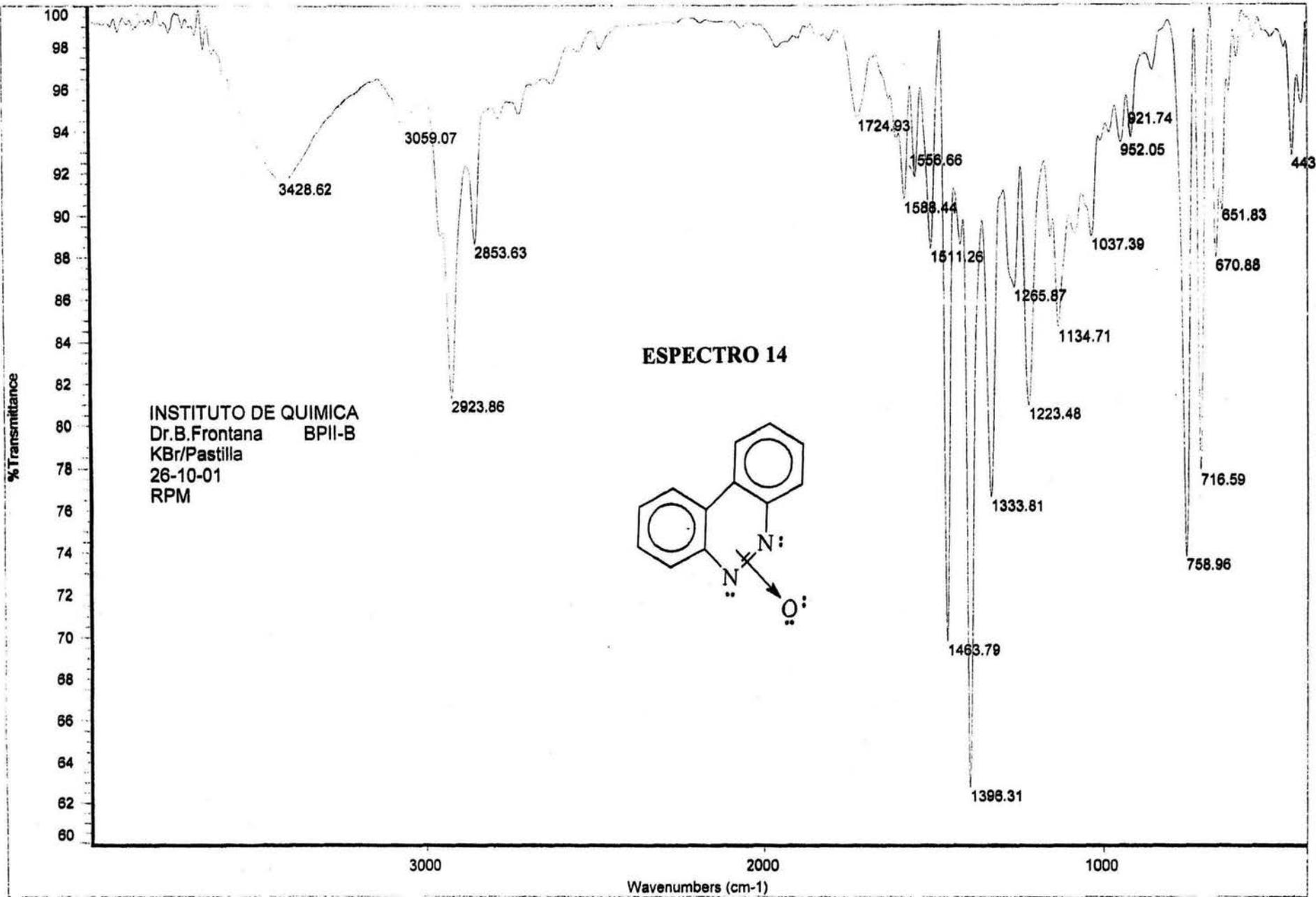
BP : m/z 196.0000 Int. : 377.14

Output m/z range : 0.0000 to 227.8932 Cut Level : 0.00 %

3943150

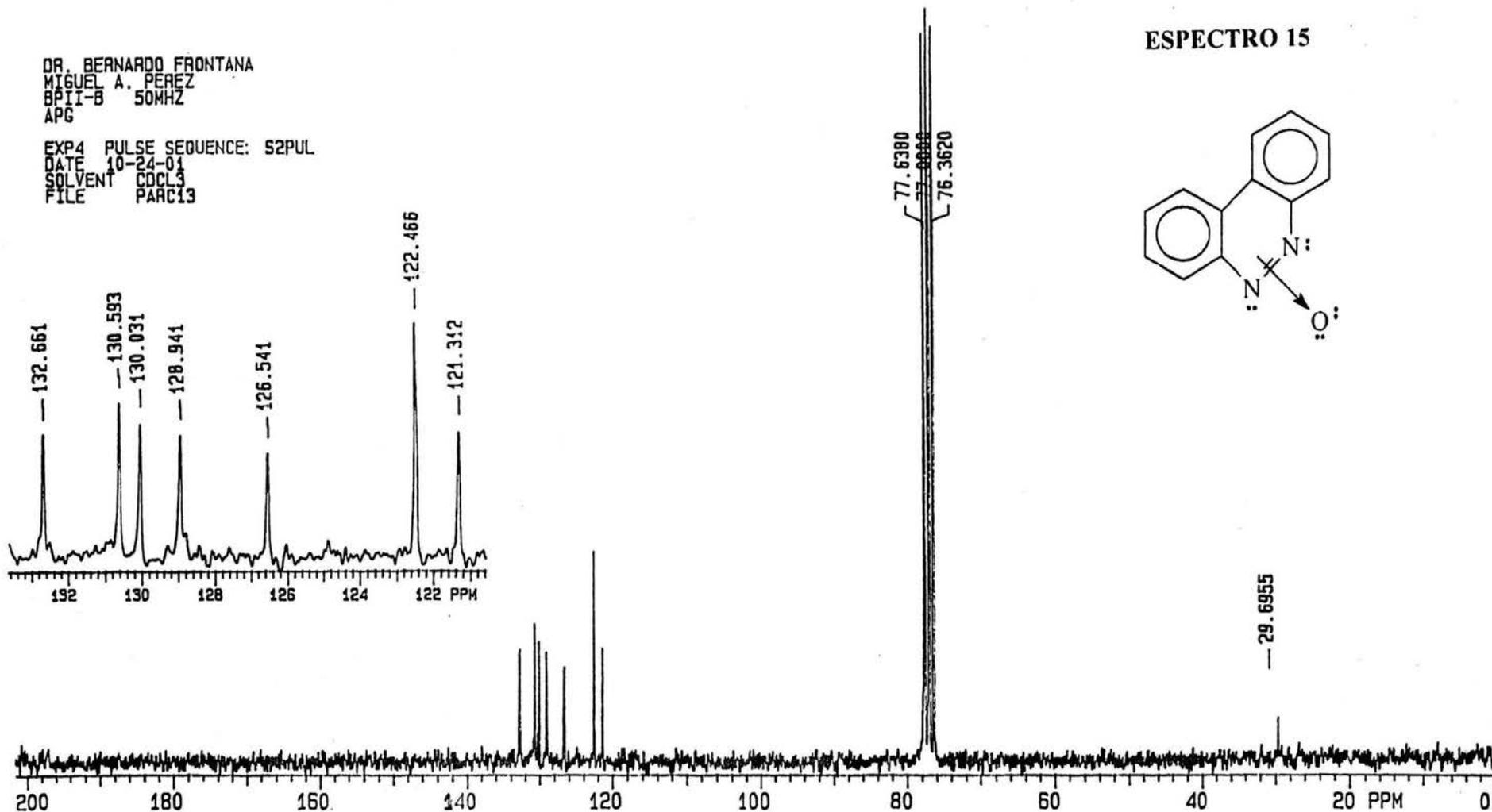
ESPECTRO 13



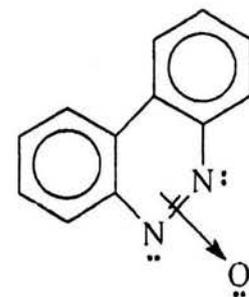


DR. BERNARDO FRONTANA
MIGUEL A. PEREZ
BPII-B 50MHZ
APG

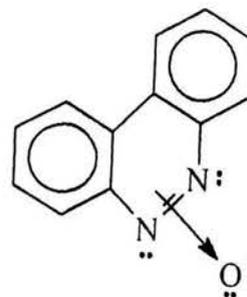
EXP4 PULSE SEQUENCE: S2PUL
DATE 10-24-01
SOLVENT CDCL3
FILE PARC13



ESPECTRO 15



ESPECTRO 16



DR. BERNARDO FRONTANA
 MIGUEL A. PEREZ
 BPII-B 200MHZ
 APG

EXP3 PULSE SEQUENCE: S2PUL
 DATE 10-24-01
 SOLVENT CDCL3
 FILE PARH

