



32
2ej

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**ELECTRO-REDUCCION DE COMPUESTOS
NITROAROMATICOS O-SUBSTITUIDOS.**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

Eduardo Maldonado Soledad

México, D. F.

1991

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

CONTENIDO

1.- Introducción	5
1.1.- Panorama general de la síntesis electroquímica ..	6
1.2.- Celdas y reacciones electroquímicas	6
1.3.- Electro-reducción orgánica	10
1.3.1.- Ventajas y desventajas de la electro-reducción orgánica	11
1.4.- Factores que influyen en la electro-reducción orgánica	11
1.4.1.- El potencial del cátodo	11
1.4.2.- El sobrepotencial del cátodo	11
1.4.3.- Materiales y características del cátodo	12
1.4.4.- Densidad de corriente	13
1.4.5.- Disolvente, pH y concentración	13
1.4.6.- Temperatura	14
1.4.7.- Agitación y otros factores	14
2.- Marco teórico	15
2.1.- Polarografía	15
2.1.1.- Aplicación polarográfica a compuestos orgánicos	18
2.1.2.- Grupos funcionales reactivos	19
2.2.- Polarografía orgánica	20
2.2.1.- Compuestos nitroaromáticos	20
2.2.2.- Aplicaciones	22
2.2.2.1.- Síntesis orgánica	23
2.3.- Reducción electroquímica a potencial controlado de nitrobenzenos sustituidos	25
2.3.1.- Sustituyentes en posición orto del tipo R, o Ar -XCOY (X = NH u O ; Y = CH ₃)	25

2.4.- Reducción electroquímica de los benzonitrilos o-substituidos	29
3.- Objetivos	33
4.- Hipótesis	33
5.- Parte experimental	34
5.1.- Sustancias y materiales	34
5.1.1.- Aparatos	34
5.2.- Parte química	35
5.2.1.- Electro-reducción y aislamiento	35
6.- Discusión de resultados	42
7.- Resultados	49
7.1.- Reacciones correspondientes a la parte experimental	49
7.2.- Gráficas obtenidas de corriente contra tiempo ...	52
7.3.- Mecanismos propuestos de las reacciones efectuadas	55
7.4.- Identificación espectroscópica de cada uno de los productos obtenidos y estructuras propuestas	58
7.5.- Determinación de la fórmula molecular de los productos obtenidos usando espectrometría de masas	68
7.6.- Mecanismos de fragmentación de los productos obtenidos usando espectrometría de masas	72
7.7.- Tabla de resultados finales	76
8.- Conclusiones	77
9.- Bibliografía	79

1.- INTRODUCCION.

El propósito de este trabajo de tesis que a continuación se presenta fue el de llevar a cabo las reacciones de electro-reducción de los compuestos : o-nitrobenzonitrilo, o-nitroacetanilida y 2,4-dinitrofenol, de tal manera que no solo se obtuviera la reducción del grupo nitro sino también los productos cíclicos derivados.

En la primera parte de este trabajo se hace una breve introducción a las reacciones y celdas electroquímicas, ventajas, -desventajas y factores que influyen en la electro-reducción orgánica. Se sigue con una revisión sobre polarografía orgánica, mencionando condiciones, uso de electrodos y electrólitos-para la obtención de diferentes productos.

En la parte experimental se describe la reducción de una familia de compuestos nitroaromáticos o-substituidos : o-nitrobenzonitrilo, o-nitroacetanilida y 2,4-dinitrofenol.

Se describe la separación, el aislamiento y el procedimiento seguido para la identificación de los productos obtenidos.

Además, se describen las celdas, electrodos y electrólitos-usados, así como el equipo seleccionado.

Tomando en cuenta lo anterior se trazó un protocolo de investigación cuya realización forma la parte medular de este trabajo.

Finalmente en este trabajo se discuten y analizan las estructuras de los productos obtenidos, así como el rendimiento de los mismos.

Llegando por último a las conclusiones enunciadas.

1.1.- Panorama general de la síntesis electroquímica.

Las reacciones electroquímicas se conocen desde hace más de cien años, existe información sobre trabajos de síntesis electroquímica tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial, principalmente de compuestos inorgánicos.

La historia de la electroquímica orgánica como herramienta para la síntesis orgánica se puede seguir desde la tradicional síntesis de Kolbe. Pero solamente en las últimas décadas es que la electroquímica orgánica asume un carácter distinto de la electroquímica general.

Actualmente existen procesos industriales de obtención de cloro y álcalis, hidrógeno, oxígeno y de algunos compuestos orgánicos obtenidos por vía electroquímica.

Lo más notable de los métodos electroquímicos es la posibilidad de controlar la actividad del reactivo, en un amplio intervalo de potencial.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el proceso de electrosíntesis orgánica es más complejo que otros procesos y generalmente la reacción en el electrodo no es una simple transferencia de electrones, sino que es una secuencia de transferencia de electrones y, muchas veces, de reacciones químicas acopladas.

El proceso de transferencia de electrones produce al igual que en reacciones homogéneas intermediarios, tales como carboniones, radicales, carbocationes y iones radicales.

1.2.- Celdas y reacciones electroquímicas.

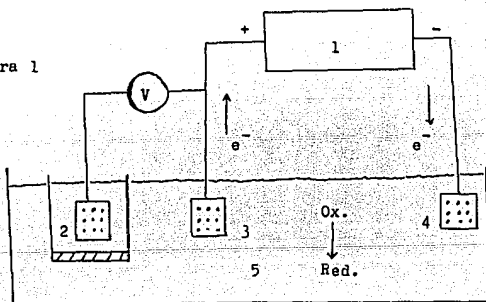
Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en una celda, la cual contiene dos conductores llamados electrodos, sumergidos en una disolución electrolítica adecuada.

Cualquier reacción electroquímica simple es la suma de dos reacciones, una de oxidación y otra de reducción.

Las celdas electroquímicas se clasifican en "galvánicas" si se emplean para producir corriente eléctrica, y en "electrolíticas" cuando consumen electricidad de una fuente externa.

A continuación en la figura 1 (1) se muestra la estructura de una celda electroquímica, señalando cada uno de sus componentes:

Figura 1



Donde :

- 1 = Fuente de poder
- 2 = Electrodo de referencia
- 3 = Electrodo de trabajo
- 4 = Contra electrodo
- 5 = Disolución de electrolito

La característica cuantitativa más importante de una celda o de un circuito de celdas es la fuerza electromotriz que se produce.

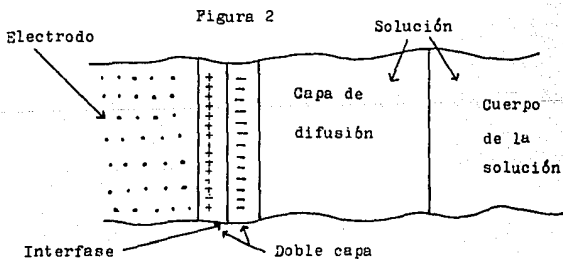
En la figura 1 cada molécula que es oxidada pierde un electrón que va al electrodo de trabajo. Debido a la diferencia de potencial el electrón pasará a través del circuito externo y llegará al segundo electrodo llamado contra electrodo que se encuentra en la solución.

Los electrones pueden fluir hacia el cátodo o hacia afuera de él, por el circuito externo dependiendo del sentido de la corriente. Así la corriente puede ser cÁTODICA o ANÓDICA.

La corriente en el electrodo de trabajo es compensada exactamente por la corriente del contra electrodo.

La corriente anódica aplicada en el electrodo de trabajo corresponde a la corriente cÁTODICA en el contra electrodo y viceversa.

A continuación la figura 2 (1) muestra la estructura de un sistema electroquímico típico, señalándose las características entre el electrodo y la solución :



La reacción electroquímica sólo se lleva a cabo en la interfase entre el electrodo y la solución de electrolito, ya que el electrodo solo interactúa con la parte de la solución en contacto inmediato con él. Por lo que el sistema tiende a transportar moléculas de reactivo de cualquier parte de la celda al electrodo.

Si existe movimiento en la solución, la zona de interacción entre el electrodo y el sustrato aumenta, facilitando el transporte de electrones por la solución.

La zona de la solución cerca del electrodo es conocida como "capa de difusión" y se muestra en la figura 2. La capa de difusión difiere en estructura de las regiones más alejadas del electrodo, debido a que esta parte del sistema interactúa con el electrodo directamente. Además la distribución de los electrones en la zona del electrodo en contacto con la solución es diferente a la distribución encontrada en el interior del metal. Esta región es la parte sobre la cual actúan las fuerzas interatómicas e intermoleculares.

La estructura de estas regiones se puede ver en la figura 2 y es conocida como la "doble capa".

Puede notarse que existe un exceso de carga en la doble capa, esto es debido a que los metales y electrolitos de acuerdo a sus características tienden a llevar el exceso de carga hacia sus fronteras.

La doble capa es eléctricamente neutra cuando ambos lados están cargados uniformemente.

Si el metal está cargado positivamente, la solución tendrá un exceso de iones negativos en la región interfacial.

El exceso de carga sobre el metal puede ser modificado suministrando un poder externo a la celda, de esta manera el metal puede acarrear cargas positivas y negativas. Esta característica es la base para el control del potencial.

1.3.- Electro-reducción orgánica.

El paso de una corriente eléctrica a través de dos electrodos sumergidos en un electrolito da como resultado que se deposite un metal y/o que se desprenda hidrógeno en el cátodo.

Las condiciones para la reducción que existen en el cátodo tienen la suficiente capacidad para hacer posible que el hidrógeno electrolítico se adhiera a las moléculas orgánicas produciendo cambios en su estructura.

Se han descrito varias teorías para explicar la acción de la reducción en el cátodo. La primera teoría razonable fue propuesta por Haber y más tarde apoyada por Greighton (2), basándose en que los átomos de hidrógeno son liberados en el cátodo por la descarga de un electrón. Al formarse y desprenderse hidrógeno, este reacciona con el compuesto orgánico.

Otros investigadores (2) creen que la reducción electrolítica es un fenómeno de dos reducciones simultáneas; la electrolítica y la química.

Se tiene la evidencia de que la reducción puede tener lugar por transferencia directa de electrones desde el electrodo hacia la sustancia por reducir, esta hipótesis presupone la adición de un protón altamente móvil a un centro negativo.

1.3.1.- Ventajas y desventajas de la electro-reducción orgánica.

Dentro de las ventajas se pueden mencionar :

- a) No se presentan impurezas del agente reductor, que generalmente se presentan en las reducciones catalíticas.
- b) Se puede lograr una reducción parcial seleccionando las condiciones experimentales.
- c) Es posible llevar a cabo una reducción selectiva.

Las principales desventajas son las siguientes :

- a) Los procesos requieren un control cuidadoso de las condiciones experimentales.
- b) Es difícil llegar a una escala mayor que la de planta piloto.

1.4.- Factores que influyen en la electro-reducción orgánica.

1.4.1.- El potencial del cátodo.

Haber y mas tarde otros investigadores (2) consideran al po tencial del cátodo como el factor primordial que determina el éxito o fracaso de una electro-reducción orgánica.

1.4.2.- El sobrepotencial del cátodo.

El potencial al cual el hidrógeno gaseoso se desprende del cátodo se le llama sobrepotencial y es el punto crítico arriba del cual el hidrógeno atómico reacciona con el sustrato tan pronto como se forma.

Mientras más alto es el sobrepotencial del cátodo, mayor es su poder reductor.

Los metales de bajo sobrepotencial funcionan como catalizadores de la reacción $H^+ + e^- \longrightarrow H^0$ disminuyendo la energía de activación del proceso.

Los metales de alto sobrepotencial tienen una energía de activación muy grande y los átomos de hidrógeno que se forman en el metal tienen una energía mucho mayor que aquellos liberados en metales de bajo sobrepotencial de hidrógeno.

Se ha encontrado que los factores que disminuyen el sobrepotencial de hidrógeno en los metales son : aumento en la densidad de corriente, aumento en la temperatura o en la presión, una corriente alterna sobrepuesta a una corriente directa y soluciones alcalinas.

Por otro lado el sobrepotencial aumenta al aumentar el tiempo de reacción.

1.4.3.- Materiales y características del cátodo.

El material del cátodo y sus características están íntimamente ligadas con su potencial y sobrepotencial.

El material y características del cátodo tienen un efecto grande sobre las electro-reducciones orgánicas.

La pureza del cátodo es de primordial importancia, así como el estado físico del mismo, esto es, un electrodo rugoso tiene generalmente un sobrepotencial más bajo que uno liso, ya que el primero tiene una superficie de contacto mayor y la sustancia por reducir tiene más oportunidad de reaccionar con el hidrógeno que se desprende en el electrodo.

1.4.4.- Densidad de corriente.

La densidad de corriente generalmente se define como el número de Amperes de la corriente aplicada por decímetro cuadrado de superficie catódica.

Se ha dado mucha importancia a la influencia de la densidad de corriente en electro-reducciones orgánicas, esto debido a que es una forma de controlar el potencial del cátodo.

1.4.5.- Disolvente, pH y concentración.

Primeramente debe usarse un disolvente que conduzca la corriente eléctrica y que también disuelva al compuesto orgánico. Sin embargo el disolvente orgánico aumenta la resistencia del electrolito y baja el sobrepotencial del cátodo, otra desventaja es que la sustancia por reducir o el producto mismo de la reducción pueden reaccionar con el disolvente.

El curso de una reducción puede controlarse por modificaciones en el pH. La formación de los productos intermedios puede ser acelerada en determinadas condiciones de pH.

Se ha observado que generalmente la velocidad de reducciones mayor a concentraciones altas de sustrato que en bajas.

Una alta concentración de sustancia reducible frecuentemente da una reducción más rápida, pero no se incrementa el rendimiento.

1.4.6.- Temperatura.

La temperatura influye sobre tres factores : el sobrepotencial del cátodo, la velocidad de la reducción y la velocidad de difusión del sustrato hacia el cátodo. Además de favorecer ciertas reacciones colaterales.

El incremento en la velocidad de reducción por medio de calor probablemente se debe a un incremento en la velocidad de difusión del sustrato hacia el cátodo.

1.4.7.- Agitación y otros factores.

Se ha mencionado, que la velocidad de difusión de un sustrato hacia el cátodo limita la velocidad de reducción.

Si los electrones se suministran más rápido que la velocidad a la que el hidrógeno atómico satura a la sustancia reducible puede alcanzarse un estado de elevada concentración de reactivo y el hidrógeno empieza a desprenderse.

Se ha observado que la velocidad de reacción depende de la difusión del sustrato hacia el electrodo.

Al agitar la solución puede alcanzarse un punto donde la velocidad de reducción sea independiente de la velocidad de difusión.

2.- MARCO TEORICO

2.1.- Polarografía.

La Voltametría es la medida de la corriente que fluye en un electrodo como función del potencial aplicado.

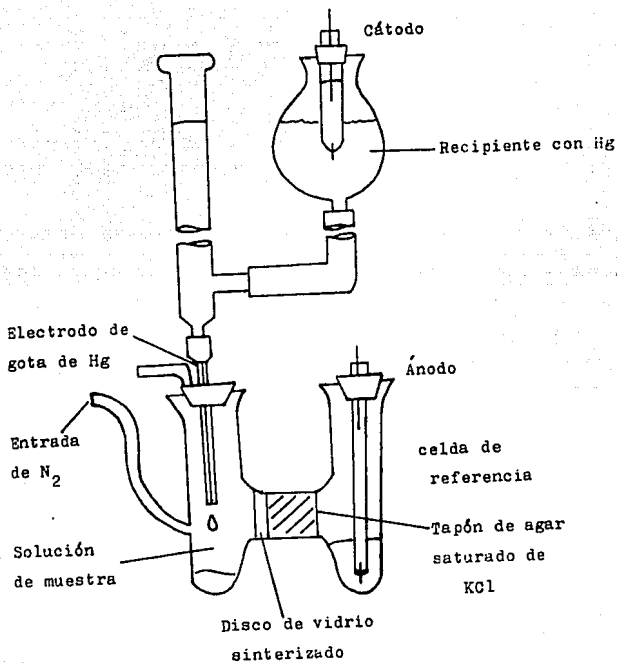
Históricamente, el campo de la voltametría se desarrolló a partir del descubrimiento de la polarografía por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky (3) a principios de los años veinte. La polarografía, que actualmente es el método voltamétrico más utilizado, difiere de la voltametría en que en este se utiliza como microelectrodo el electrodo de gota de mercurio.

Como el comportamiento polarográfico de cualquier especie es único para un conjunto dado de condiciones experimentales, la técnica ofrece atractivas posibilidades para el análisis selectivo.

Para obtener datos polarográficos se mide la corriente en función del potencial aplicado en una celda electrolítica. La representación gráfica de los datos da curvas de corriente-voltaje que son conocidas como "polarogramas". Estas curvas son usadas por el químico analítico para determinaciones cualitativas sobre la composición de la solución y en la recopilación de información termodinámica y cinética acerca de los sistemas electroquímicos.

En la figura 3 (3) se muestra el sistema típico de una celda polarográfica, mostrando cada uno de sus componentes.

Figura 3

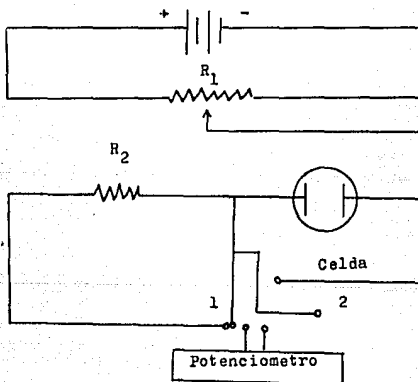


El electrodo de referencia en una celda polarográfica, debe ser de mayor tamaño que el microelectrodo de mercurio, para que su comportamiento permanezca constante con el paso de corrientes pequeñas ; es decir, debe de permanecer no polarizado durante el análisis. Se emplea frecuentemente un electrodo de calomel saturado.

En una disposición más sencilla a la celda anterior, puede usarse como electrodo no polarizable un depósito de mercurio situado en el fondo del recipiente de la muestra.

Los aparatos eléctricos para las medidas polarográficas pueden ser relativamente simples. La figura 4 (j) muestra un diagrama de circuito de un instrumento sencillo para trabajo polarográfico :

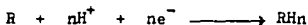
Figura 4



Dos baterías de 1.5 V pueden proporcionar el voltaje, por medio de R_1 puede variarse el potencial aplicado a la celda.

La magnitud de este voltaje puede determinarse con el potenciómetro cuando el interruptor bipolar de dos posiciones se encuentra en la posición 2.

La corriente se mide determinando la caída de potencial a través de la resistencia de precisión R_2 con el mismo potenciómetro, y el interruptor en posición 1. En procesos orgánicos, intervienen generalmente iones hidrógeno; la reacción más común en el electrodo es:



Donde R y RH_n son las formas oxidada y reducida de la molécula orgánica. Por lo tanto los potenciales de media onda de compuestos orgánicos dependen marcadamente del pH.

La alteración del pH a menudo da por resultado un cambio en los productos de reacción. Además un proceso en el electrodo que consume o produce iones hidrógeno tiende a alterar el pH de la solución en la superficie del electrodo. Estos cambios afectan al potencial de reducción de la reacción y provoca la aparición de ondas ensanchadas y mal definidas.

2.1.1.- Aplicación polarográfica a compuestos orgánicos.

Desde su inicio, el método polarográfico se ha usado para el estudio y análisis de compuestos orgánicos y se ha dedicado a este tema un gran número de trabajos.

Varios grupos funcionales comunes son oxidados o reducidos en el electrodo de gota de mercurio.

En general, las reacciones de compuestos orgánicos en un microelectrodo son mas lentas y mas complejas que las de los compuestos inorgánicos. Por lo que la interpretación teórica de los datos polarográficos es mas difícil. Además se requiere un análisis mucho mas riguroso para el trabajo cuantitativo. Pese a estos inconvenientes la polarografía orgánica ha demostrado ser fructífera para la determinación de estructuras, la identificación cualitativa de compuestos y el análisis cuantitativo de mezclas.

2.1.2.- Grupos funcionales reactivos.

Los compuestos orgánicos que contienen cualesquiera de los siguientes grupos funcionales puede esperarse que produzcan una o más ondas polarográficas.

- 1.- El grupo carbonilo, incluyendo aldehidos, cetonas y quinonas.
- 2.- Ciertos ácidos carboxílicos.
- 3.- Peróxidos y epóxidos.
- 4.- Los grupos nitro, nitroso, óxido de amina y azo.
- 5.- Compuestos orgánicos halógenados.
- 6.- El doble enlace carbono-carbono.
- 7.- Las hidroquinonas y mercaptanos.

Además, algunos otros grupos orgánicos producen ondas polarográficas que pueden ser usadas para su análisis. Entre ellos figuran aminas, mercaptanos, ácidos y compuestos heterocíclicos nitrogenados.

2.2.- Polarografía Orgánica.

En 1922 el químico Jaroslav Heyrovsky (3) inició el desarrollo de la polarografía, Shikata fué pionero del estudio polarográfico de compuestos orgánicos. Müller y Bamberger reconocieron el significado del potencial de media onda de compuestos orgánicos. Desde entonces se ha desarrollado una vasta literatura sobre polarografía orgánica.

En los últimos cincuenta años los investigadores se han dedicado a la aplicación de la fisicoquímica orgánica y a la aclaración de los mecanismos de reacción de compuestos orgánicos que se efectúan en el electrodo. En años recientes se han hecho muchos progresos.

En las reacciones electroquímicas, el electrón es considerado como otro reactivo. Es un reactivo muy versátil, capaz de unirse a enlaces sencillos, dobles, algunas insaturaciones y grupos funcionales aromáticos. Además el producto de esta unión o adición puede experimentar una multitud de reacciones subsecuentes.

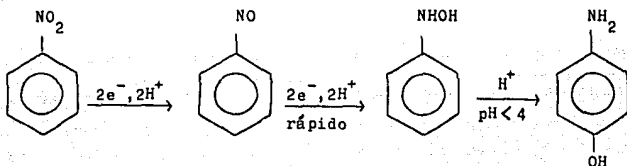
2.2.1.- Compuestos Nitroaromáticos.

La polarografía de los compuestos nitro ha sido revisada por Seagers y Elving (4).

El nitrobenceno muestra una onda polarográfica de reducción con cuatro electrones, produciéndose la fenilhidroxilamina. A valores de pH menores de cuatro se observa una onda polarográfica de dos electrones a potenciales catódicos mayores, que corresponde a la reducción de la fenilhidroxilamina a anilina(5).

Los métodos cronopotenciométricos (Cpc) verifican la naturaleza del cuarto electrón de la reducción del nitrobenzenu.

El nitrosobenzenu es probablemente un intermediario en la reducción del nitrobenzenu, pero ya que es reducido a potenciales más bajos que el potencial de media onda del nitrobenzenu, solo se observa una onda polarográfica con cuatro electrones - (6).



El mecanismo de la reducción del nitrobenzenu no está totalmente claro.

La pendiente de la curva logarítmica que se observa indica que la reducción es irreversible.

El argumento conclusivo para la irreversibilidad es el hecho de que ni la fenilhidroxilamina, ni el nitrosobenzenu muestran una onda polarográfica anódica al potencial de media onda del nitrobenzenu.

La gráfica de potencial de media onda contra pH indica que por lo menos un protón se incluye en el estado de transición. (5).

Tal vez el paso determinante sea la formación del radical, $\cdot NOOH$ al cual se le adiciona rápidamente otro electrón y pierde OH^- para formar al nitrosobenzenu, el cual sigue reduciéndose.

El radical anión inestable, O^-NO_2^- , es considerado como otro intermediario en la reducción del nitrobeneno. (7)(8)

La reducción de compuestos polinitroaromáticos se efectúa - vía los intermediarios hidroxilaminas nitroaromáticos.

La presencia de un grupo nitro facilita la reducción del otro, pero una vez que el grupo nitro ha sido reducido, el efecto del substituyente del grupo resultante hidroxilamino - dificulta la reducción del otro grupo nitro. (9)(10)

2.2.2.- Aplicaciones.

En química orgánica los mecanismos de reacción sirven para la comprensión de la misma reacción.

El primer paso para comprender el proceso de una reacción electroquímica, es el conocimiento de que grupo funcional experimenta la reacción con el electrón. El segundo paso es el conocimiento de que reacción electroquímica se lleva a cabo, es decir qué potencial de media onda se utiliza.

En este caso solo se ha discutido un grupo funcional, el grupo nitro, pero existen una gran cantidad de grupos funcionales (11)(12) que son capaces de interactuar con el electrón.

Se ha puesto poco interés sobre los valores actuales de potencial de media onda para diferentes grupos funcionales, ya que sólo un número reducido de grupos funcionales permiten la discusión de sus mecanismos. Sin embargo últimamente el potencial de media onda de muchos compuestos orgánicos ha sido recopilado por Zuman (13), por Gardner y Lyons (14).

El tercer paso es la identificación de los productos de la reacción electroquímica, su naturaleza y la influencia de las condiciones de reacción (electrodos, potencial, concentración-pH, temperatura, etc.).

El paso final es la integración de los factores que intervienen en la reacción, especialmente los intermediarios que se pueden formar en el curso de la reacción, pero también el efecto de los sustituyentes y las posibilidades para cada tipo de reacción.

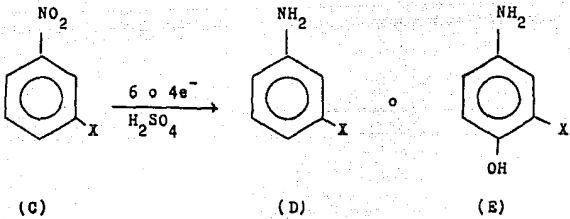
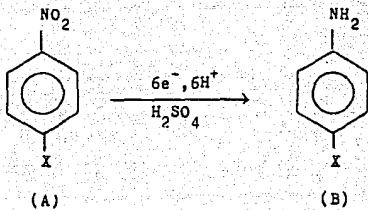
Las principales áreas de aplicación de las reacciones electroquímicas son : síntesis orgánica o inorgánica, análisis cuantitativo y cualitativo , determinación de parámetros físicoquímicos, etc. Estas aplicaciones están de acuerdo con la versatilidad del método polarográfico.

2.2.2.1.- Síntesis orgánica.

Los métodos cronopotenciométricos (Cpc) y cronopotencioelectrónicos (Cpe) ofrecen excelentes posibilidades para la oxidación y reducción selectiva.

Allen (15) ha descrito un gran número de electrólisis orgánicas, entre ellas se pueden citar las siguientes : Cpe de varios nitrobenenos p-sustituídos (A) donde : (X = OH, \emptyset COOH, \emptyset NH, MeCONH, \emptyset CONH) en ácido sulfúrico produciendo la anilina correspondiente (B).

La Cpe de m-halonitrobenenos (C) donde X = Br, Cl en ácido sulfúrico producen la anilina correspondiente (D) o la p-hidroxianilina (E) ; El rearrreglo del intermediario arilhidroxilamina puede o no presentarse dependiendo de las condiciones de reacción.



2.3.- Reducción electroquímica a potencial controlado de nitrobenenos substituidos.

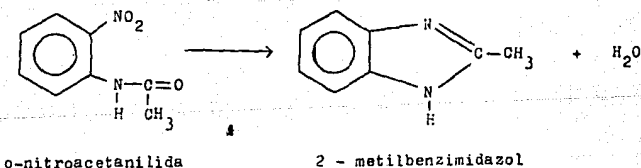
2.3.1.- Substituyentes en posición orto del tipo R, o Ar -XCOY (X = NH u O ; Y = CH₃).

La reducción electroquímica de la o-nitroacetanilida conduce a la amina ciclica 2 metil-benzimidazol. La tabla número 1 muestra las condiciones de reacción (16).

Tabla número 1

Substituyente	E l/2	t °C	H ₂ SO ₄	E (ECS)	Producto
2-NHCOCH ₃	-170mv	30	N/EtOH (1:1)	-900mv	2 - metil benzimidazol

Reacción efectuada :



La tabla número 2 muestra un resumen de resultados de las medidas coulombimétricas para la o-nitroacetanilida.

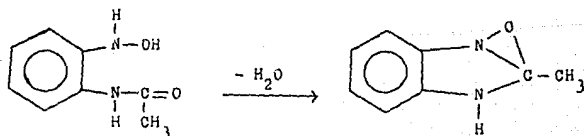
Tabla número 2

Condiciones de reducción.			
H ₂ SO ₄	t °C	E (EGS)	ne ⁻
a) N/EtOH (1:1)	23	-150 mv	4.27 e
b) 2N/EtOH(1:1)	75	-300 mv	5.03 e

El punto importante en este caso, es que en la celda a 20°C en H₂SO₄ N/EtOH (1:1) y con un potencial de -300 mv. se forma un producto sólido que funde a 260°C, cuyo análisis es el siguiente; C = 64.34%, H = 5.57%, O = 10.35%, y N = 19.14% que corresponde a la fórmula molecular C₈H₈N₂O. Este producto se forma por eliminación de una molécula de agua a partir de la hidroxilamina (21).

De acuerdo a la tabla número 2 se puede ver que :

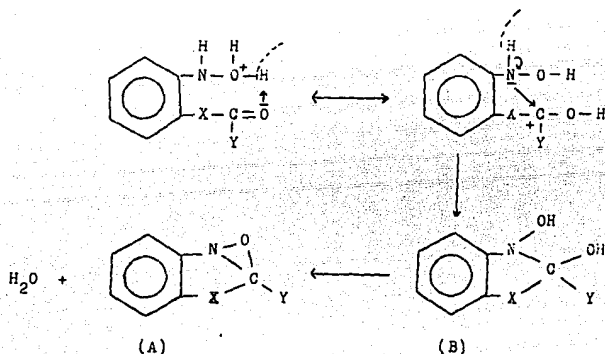
- Se requieren cuatro electrones a un potencial de -300 mv. para formar el producto.
- La formación de un ciclo a 75°C, el cual resulta poco estable, esto se evidencia por el cambio de color en la solución.



Comprueban lo anterior los resultados coulombimétricos, este producto se obtiene a -300 mv.

La formula condensada corresponde al 2,2' diacetamino azo-benceno, que es el producto de la reducción de la o-nitroacetanilida, a temperatura ambiente, a un potencial de -900 mv y como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 / EtOH (1:1).

A continuación se muestra el mecanismo probable de la reducción a potencial negativo de la o-nitroacetanilida en donde $X = NH$ y $Y = CH_3$.



La estabilida de las formas A y B depende de la naturaleza de - X y de -Y .

Cuando $X = NH$ y $Y = C_6H_5$ (o-nitroacetanilida), la estructura B no se forma, probablemente en razón que X y Y hacen que aumente la densidad electrónica en el átomo de carbono.


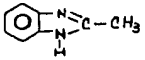
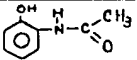
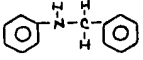
La forma B es mas estable cuando $X = O$ y $Y = C_6H_5$; pero esta se deshidrata a la forma A cuando $X = NH$ y $Y = CH_3$ (17).

La apertura de los ciclos puede presentarse arriba de 75°C - por hidrólisis de estos.

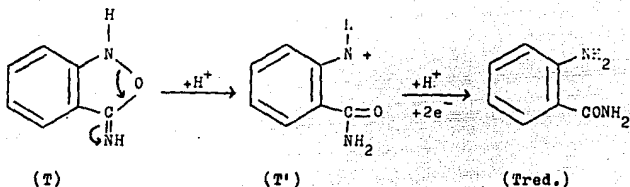
La tabla número 3 (17) muestra los sustituyentes orto del tipo XCOY en el nitrobenzeno, estudiados por Le Guyader (17).

Además se indican las condiciones de reducción y los productos obtenidos :

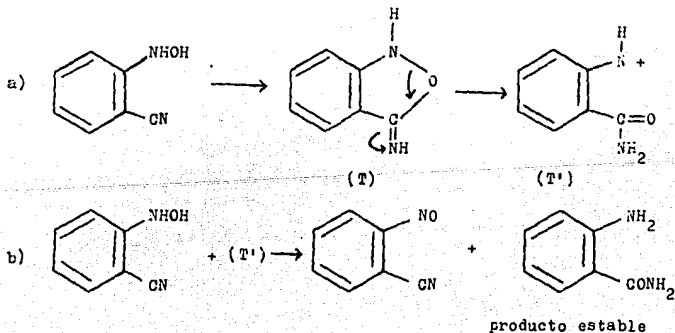
Tabla número 3

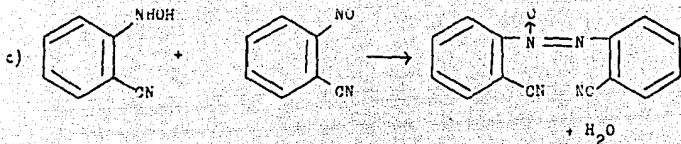
Sustituyentes	E l/?	$t^{\circ}\text{C}$	H_2SO_4	E (ECS)	Productos
2-NHCOC ₆ H ₅	-900mv	30	N+EtOH (1:1)	-900mv	 amina libre
2-NHCOCH ₃	-170mv	30	N+EtOH (1:1)	-900mv	 2-metilbenzimidazol.
2-OCOCH ₃	-240mv	20	N+EtOH (1:1)	-900mv	 o-acetaminofenol.
2-OCOC ₆ H ₅	-175mv	60	N+EtOH	-950mv	 o-benzaminofenol

b) Por analogía con el caso anterior el mecanismo de dismutación de la p-metoxifenilhidroxilamina (2Q), a partir de la forma imina (T) llega a una forma iónica (T'), que por reducción nos conduce a la forma amina - amida :

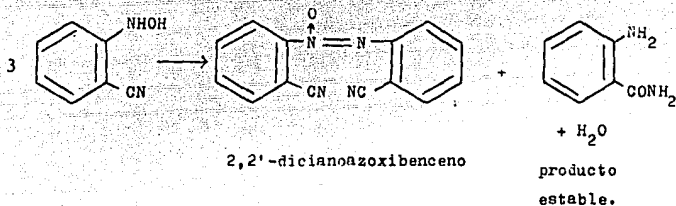


En favor de esta hipótesis, la evolución de la hidroxilaminonitrilo puede generar el 2,2'-dicianoazoxibenceno mediante la siguiente secuencia de reacciones (21) :








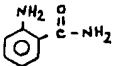
Reacción Total :



Esta reacción global corresponde finalmente a la dismutación del hidroxilaminonitrilo.

La tabla número 4 muestra los productos de reducción electroquímica más comunes del o-nitrobenzohidroxilamina, así como sus condiciones de reacción (17).

Tabla número 4

Productos	Electrólito	E (EGS)	t° C	Rendimiento
 o-hidroxil-aminobenzonitrilo.	$H_2SO_4/EtOH$ (1:1) o (1:2)	-400mv	15	30 - 40%
 o-aminobenzonitrilo.	$H_2SO_4/EtOH$ (1:1)	-1200mv	10	40 - 60%
 3-amino 2,1-benzisoxazol.	$NH_4CH_3CO_2M/EtOH$ (1:1) o (1:2)	-800mv	0-2	30 - 40%
 o-amino-benzamida.	$H_2SO_4/EtOH$ (1:1)	-900mv	18	40 - 50%

3.- OBJETIVOS

En este trabajo se plantearon los siguientes objetivos :

- a) Efectuar la reducción : del o-nitrobenzonitrilo, del 2,4- - dinitrofenol y de la o-nitroacetanilida.
- b) Identificar los productos obtenidos.
- c) Valorar el proceso electroquímico como método de obtención- de heterociclos.

4.- HIPOTESIS.

Si el potencial de reducción se mantiene constante y sufi - cientemente negativo para reducir lo(s) grupo(s) nitro(s) en - medio fuertemente ácido y a temperatura ambiente, podemos ob - servar la formación del grupo amino y seguramente la formación del compuesto cíclico derivado. En este caso los heterociclos- formados seran del tipo benzoisoxazol.

También, es posible que el disolvente reaccione en el ánodo y su producto de oxidación reaccione con el ó los productos de reducción del cátodo. En este caso se formarán heterociclos - con un número mayor de átomos, además del anillo bencénico.

5.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.1.- Sustancias y materiales.

Las sustancias empleadas en la parte experimental fueron de grado reactivo analítico de las compañías Merck, Aldrich y J.T. Baker o sintetizadas en el laboratorio.

Los disolventes usados fueron de grado técnico o purificados en el laboratorio, hasta obtener la pureza deseada.

Para la cromatografía en capa fina se usó gel de sílice (Kieselgel 60 GF₂₅₄) como fase estacionaria y como revelador yodo y/o luz ultravioleta.

5.1.1.- Aparatos.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher - Johns.

Para llevar a cabo la electro-reducción se usó un Potenciostato/Galvanostato PG-2EV (Electrónica Vimar).

La membrana usada en las celdas es del tipo Nafion 324 catiónica de la casa Dupont (con grupos sulfónicos).

Los espectros de infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 337. Los espectros se realizaron en pastilla de Bromuro de potasio.

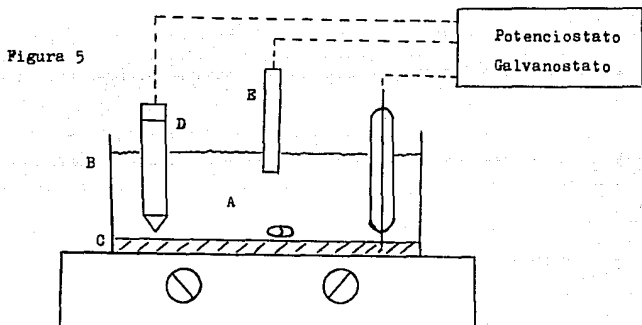
Los espectros de Resonancia Magnética protónica se determinaron en un espectrofotómetro Varian EM-390-90 MHz

Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro de masas CG 59488A. Columna capilar de metil-fenil-silicón de 25m x 0.25mm de diámetro interno.

5.2.- Parte química.

5.2.1.- Electro-reducción y aislamiento.

El primer compuesto reducido fue el o-nitrobenzonitrilo, - para llevar a cabo esta reducción se armó un sistema como el - que se muestra en la figura número 5 :



Donde :

A : Solución de o-nitrobenzonitrilo 0.01 M en $H_2SO_4/EtOH$ 2N

B : Celda electroquímica.

C : Electrodo de trabajo de mercurio con area de 50 cm^3 .

D : Electrodo de referencia de calomel saturado.

E : Contra electrodo de carbón.

En la celda del sistema anterior, se colocó una solución de 250 ml. de o-nitrobenzonitrilo 0.01 M en $H_2SO_4/EtOH$ 2N, en seguida se fijó el potencial de electrólisis a -700mV, cerrándose el circuito e iniciando la reacción, bajo agitación magnética para difundir las especies activas por la solución.

La solución al inicio fue amarilla, casi incolora, a medida que transcurrió la reacción tomó un color amarillo canario.

El curso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Como fase estacionaria se usó gel de sílice y como fase-móvil se usó cloroformo. Se comparó la disminución de materia-prima y la formación del nuevo producto en las manchas que aparecen en la placa. Como revelador se usó luz ultravioleta.

También, se siguió el curso de la reacción por los valores-de corriente, obteniendo una gráfica de tiempo (min.) contra -corriente (Amp.) que proporciona una visión general de la reducción.

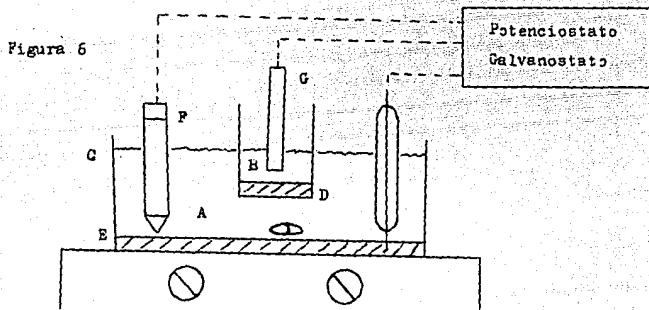
Una vez que se agotó la materia prima, se dió por terminada la reacción, se desarmó el sistema montado y se separó del mercurio la solución resultante. La solución separada se destiló a presión reducida, recuperando el disolvente y evitando que la presencia de ácido sulfúrico pudiera alterar el producto obtenido por calentamiento excesivo.

El residuo de la destilación se diluyó con agua y se neutralizó con hidróxido de sodio al 20 %.

Una vez que precipitaron todas las sales inorgánicas se separaron, la solución acuosa se extrajo con cloroformo. Una vez agotada la fase acuosa, se destiló la fase orgánica usando un rotavapor, obteniéndose cristales, los cuales se separaron y se secaron. Punto de fusión de $198 - 203^{\circ} C$.

Se identifico como 2 metil, 4(3H) quinazolinona ó 2 metil,-
3-4, dihidro-4-oxoquinazolina por métodos espectroscópicos.

La reducción de la o-nitroacetanilida y del 2,4-dinitrofe-
nol se llevo a cabo en un sistema como el que se muestra en la
figura número 6 :



Donde :

- A : Solución del compuesto nitroaromático o-substituido en $H_2SO_4/EtOH$ 2N.
- B : Catolito de $H_2SO_4/EtOH$ 2N.
- C : Celda anódica.
- D : Celda catódica con membrana Nafion 324 de la casa Dupont.
- E : Electrodo de trabajo de mercurio con area de 50 cm^3 .
- F : Electrodo de referencia de calomel saturado.
- G : Contra electrodo de carbón.

Electro-reducción de la o-nitroacetanilida :

Lo primero que se hizo en este caso fue preparar la o-nitroacetanilida, ya que no se encontraba disponible en el laboratorio. Dicha síntesis se realizó de la siguiente manera:

Se colocaron en un vaso de precipitados de 100ml 0.01 moles (1.38g) de o-nitroanilina y se agregó lentamente y agitando 0.1 moles (3.4ml) de anhídrido acético, adicionando además a la mezcla de 5 a 8 gotas de ácido acético.

Esta mezcla se agitó por diez minutos y se dejó reposar, a continuación se vertió en un vaso con hielo picado, y se agitó enérgicamente obteniéndose el producto. Se dejó reposar unos minutos, se separó el producto por filtración y se secó a vacío (p.f. = 34-35° C).

Una vez obtenida la o-nitroacetanilida se prepararon 250 ml de una solución 0.02 M de o-nitroacetanilida en $H_2SO_4/EtOH$ 2N para llevar a cabo la electro-reducción en el sistema de la figura número 6.

Se procedió a fijar el potencial de electrólisis a -900 mV cerrándose el circuito e iniciándose la reacción bajo agitación magnética.

Cabe mencionar en este caso que el potencial de electrólisis se fue aumentando paulatinamente de -700mV a -900mV en un periodo de veinte minutos, esto debido a que la membrana usada presentaba resistencia al paso de la corriente, por lo que se elevó la temperatura en la celda catódica. Se usó un baño de hielo para controlar la temperatura del sistema.

El curso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Usándose gel de sílice como fase estacionaria y cloroformo como fase móvil, en la placa se observó la disminución de materia prima y la formación del producto.

También, se siguió el curso de la reacción con los valores de corriente; Obteniéndose una gráfica de tiempo (min.) contra corriente (Amp.) que proporcionó una visión general de la reducción.

La solución al inicio fue amarilla, a los cinco minutos se tornó anaranjada y después tomó un color rojo vino que se mantuvo hasta el final de la reacción.

Aproximadamente a las dos horas de reacción empezó a aparecer el producto sólido disperso en la solución. La reacción se dió por terminada aproximadamente a las tres horas, una vez agotada la materia prima. Se desmontó el sistema y se separó el mercurio de la solución.

El producto sólido formado permaneció aún muy disperso en la solución por lo que se dejó reposar toda la noche en un baño de hielo.

Una vez que el producto se depositó en el fondo se procedió a pipetear la mayor cantidad de solución, separando el producto por filtración y lavando los cristales con metanol. Se comprobó por cromatografía en capa fina que se trataba de un sólo producto con punto de fusión de $215-220^{\circ}$ C.

La transformación de la sal obtenida a la amina libre se realizó de la siguiente manera :

El producto sólido (la sal de la amina) se disolvió en agua y se llevó a pH básico con la adición de hidróxido de sodio al 20 %. La solución básica anterior se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se evaporó en un rotavapor, obteniéndose el producto sólido de color café claro (la amina libre), que se separó por filtración y se secó al vacío (p.f. = $33-35^{\circ}$ C).

Comprobándose por cromatografía en capa fina que se trataba de un sólo producto ; la amina libre.

Una vez obtenido y separado el producto anterior, la confirmación de su estructura se hizo de la siguiente manera :

El producto puro, que se sospechaba que era la o-fenilendiamina se comparó por cromatografía en capa fina con una muestra comercial del producto, obteniéndose el mismo R_f para los dos productos.

Además se hizo un punto de fusión de mezclas con el producto obtenido y la muestra comercial, no habiendo depresión de la temperatura, es decir las dos muestras fundieron al mismo tiempo. Quedando plenamente comprobado que el producto obtenido era la o-fenilendiamina.

Complementando lo anterior se efectuó el estudio espectroscópico correspondiente, reafirmando la estructura propuesta.

Electro-reducción del 2,4-dinitrofenol :

En la celda anódica del sistema de la figura número 6, se colocaron 250ml de una solución 0.02 M de 2,4-dinitrofenol en $H_2SO_4/EtOH$ 2N. En seguida se fijó el potencial de electrólisis a -300 mV, cerrándose el circuito e iniciándose la reacción bajo agitación magnética.

Cabe mencionar que también en este caso se usó un baño de hielo-agua para controlar la temperatura del sistema, puesto que se incrementa debido a la resistencia que la membrana presenta.

La solución al inicio fue de color amarillo, cambió a anaranjado a los tres minutos y después paso a rojo, subiendo de intensidad hasta que finalizó la reacción.

El curso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Se usó gel de sílice como fase estacionaria y cloroformo como fase móvil, observándose la disminución de materia prima y la formación del producto.

Se siguió también el curso de la reacción con los valores de corriente, Obteniéndose al mismo tiempo una gráfica de tiempo (min.) contra corriente (Amp.) que proporcionó una visión general de la reducción.

Una vez que se agotó la materia prima, se dió por terminada la reacción, se desarmó el sistema montado y se separó del mercurio la solución resultante. La solución separada se sometió a una destilación a presión reducida.

El residuo anterior de la destilación a presión reducida, se diluyó con agua y se neutralizó con hidróxido de sodio al 20 %.

Una vez que precipitaron todas las sales inorgánicas se separaron, la solución acuosa se extrajo con acetato de etilo. Una vez agotada la fase acuosa, se destiló la fase orgánica usando un rotavapor.

El residuo anterior se evaporó un poco más y se enfrió en baño de hielo, precipitando el producto de color café, se filtró se secó a vacío. Punto de fusión de 260-265° C.

Se comprobó la pureza de este producto por cromatografía en capa fina. Habiéndose identificado este producto como 1 hidroxil, 2 metil, 5 nitro benzoxazol por métodos espectroscópicos.

6.- DISCUSION DE RESULTADOS.

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos decir lo siguiente :

Con respecto a los productos obtenidos de la electro-reducción de la familia de compuestos nitroaromáticos o-substituidos estudiados, no se obtienen los mismos productos a los reportados en la literatura, usando las mismas condiciones de reacción.

En el caso del o-nitrobenzonitrilo Jubault y Peltier (13) reportan varios productos de electro-reducción, principalmente el 2,2' diciano azoxibenceno, el o-aminobenzonitrilo y la o-aminobenzamida. En nuestro caso se obtuvo experimentalmente como producto principal un compuesto heterocíclico, la 2 metil, 4 (3H) Quinazolina ó 2 metil, 3-4, dihidro-4-oxoquinazolona. Además de otros subproductos en pequeñas cantidades no identificados.

En este caso el disolvente del electrolito reaccionó con el intermediario de la electro-reducción.

En la misma reacción el etanol es oxidado a aldehído, el cual reacciona con la hidroxilamina resultante de la reducción en una adición nucleofílica formando el heterociclo antes mencionado. Se considera que se forma el aldehído en la oxidación del etanol, ya que este es mas reactivo que el ácido carboxílico correspondiente.

Para el caso de la o-nitroacetanilida Guyader L. Michel (16) reporta como producto principal de electro-reducción un compuesto heterocíclico, el 2 metil benzimidazol. En las mismas condiciones de reacción se obtuvo la o-fenilendiamina. No hubo formación del ciclo entre la amida y el grupo nitro.

En este caso la electro-reducción del grupo nitro (22), conduce a la hidroxilamina y finalmente a la amina por intercambio de dos electrones en cada paso de la reducción.

Por otro lado la amida sufre una hidrólisis ácida (23), produciendo la amina correspondiente.

Para el caso del 2,4-dinitrofenol, se obtuvo un compuesto heterocíclico, el 1 hidroxil, 2 metil, 5 nitro benzoxazol (24)-(30).

En este caso el disolvente también reaccionó con el intermediario de la electro-reducción. Es decir, se formó la hidroxilamina correspondiente por interacción de cuatro electrones, la cual reacciona con el aldehído de la oxidación del etanol, formando el heterociclo antes mencionado en una adición nucleofílica.

Además de otros subproductos en pequeñas cantidades no identificados.

Aquí mismo se comprobó que la presencia de un grupo nitro facilita la reducción del otro grupo nitro en un mismo compuesto (22), pero una vez que el grupo nitro ha sido reducido, el efecto del sustituyente del grupo resultante impide la reducción del otro grupo nitro. En este caso el grupo nitro "para" al OH facilita la reducción del grupo nitro "orto", se vuelve más reactivo, debido al efecto de los sustituyentes, al poder desactivante del grupo nitro y a la activación que origina el grupo OH como sustituyente del anillo aromático (25).

Debemos hacer notar la importancia de la intervención del disolvente usado, el etanol, ya que al ser oxidado en la reacción participa activamente en la formación de los compuestos heterocíclicos mencionados, uniéndose a la hidroxilamina correspondiente.

El rendimiento reportado (16)(18) para estos productos es - de 30 - 40 %, lo que se obtuvo experimentalmente fue un rendimiento de 20-30 % para los productos finales identificados.

Este bajo rendimiento pudo deberse a condiciones inadecuadas del estudio electroanalítico, pH, diferentes electrodos - usados, pérdidas por recristalización, filtración y lavado.

Además de que estos productos se obtuvieron junto con otros subproductos no identificados, pero que representan en todos - los casos un rendimiento de 30 %.

El potencial y el método para llevar a cabo la electro-re - ducción de cada compuesto fueron fijados en base a estudios - electroanalíticos.

La dificultad que presentó este método es que es un método - muy delicado, que requiere de un control cuidadoso de las condiciones experimentales.

Entre las ventajas que se pudieron observar de este método - se pueden mencionar las siguientes : es un método selectivo, - se requiere menor tiempo de reacción, se pueden realizar reduc - ciones parciales seleccionando las condiciones experimentales - y por último se obtiene el compuesto heterocíclico en un solo - paso.

Interpretación de las gráficas.

Es importante seguir las variaciones de corriente en el curso de las reacciones electroquímicas (26) ya que :

- 1.- Estas curvas hacen posible determinar si la reacción es cuantitativa o no, y permiten examinar la posibilidad de las determinaciones cuantitativas, por una parte, y el estudio y control de las reacciones por otra.
- 2.- También permiten predecir la precisión de las determinaciones cuantitativas.
- 3.- Hacen posible saber que magnitud se podrá seguir en el curso de la reacción, cómo variará esta magnitud y cómo se observará el final de la reacción.

Las gráficas obtenidas son el resultado de la activación de la materia prima para formar un producto a un potencial de media onda fijado por un estudio electroanalítico.

Esta materia prima se encuentra disuelta en un disolvente orgánico. Investigaciones del efecto de disolventes orgánicos en la reducción sobre un metal indican una depresión en la corriente y solo un pequeño efecto sobre el potencial (27).

Las tres formas en que generalmente se aborda el estudio de mecanismos de reacción orgánica en el electrodo son los siguientes : el mecanismo de reacción química, el electroquímico y el energético.

a) Mecanismo de reacción química.

El mecanismo típico de una reacción química generalmente se expresa en términos de una serie de ecuaciones químicas, en donde una de ellas puede considerarse como "rápida" ó "lenta" a fin de encontrar el paso determinante de la reacción.

La característica distintiva es la incorporación del electrón como uno de los reactivos, considerándose a la etapa de transferencia del electrón como el paso esencial.

Estos estudios generalmente se basan en la facilidad de reducción con respecto a los factores estructurales del sustrato e intermedarios en relación a los productos obtenidos.

b) Mecanismo de reacción electroquímico.

La estructura de la doble capa es de importancia en cinética electroquímica y como consecuencia en el potencial, principalmente por dos razones : influye en la diferencia de potencial efectiva, lo que favorece la reacción electroquímica y ocasiona una concentración real de la especie electroactiva.

Por otra parte, si la especie orgánica no se encuentra adsorbida sobre el electrodo, al menos debe estar orientada en la interfase, ya que se ha observado que esto es necesario antes que ocurra la transferencia de los electrones.

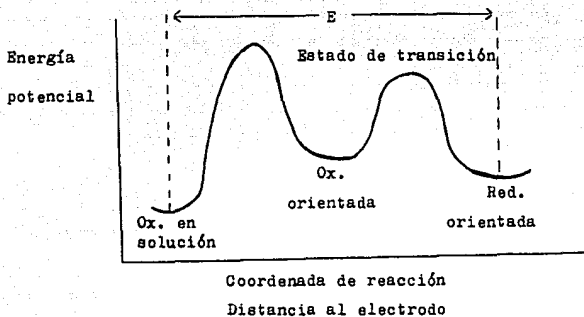
c) Mecanismo de reacción energético.

Pueden distinguirse dos formas de estudiar un mecanismo de reacción energético : el cinético-termodinámico y el de mecánica cuántica.

Estos estudios intentan interpretar y correlacionar los datos de potencial de media onda para compuestos orgánicos, y conforme a esos cálculos poder postular un mecanismo probable de la reacción.

1c) Cinético-Termodinámico.

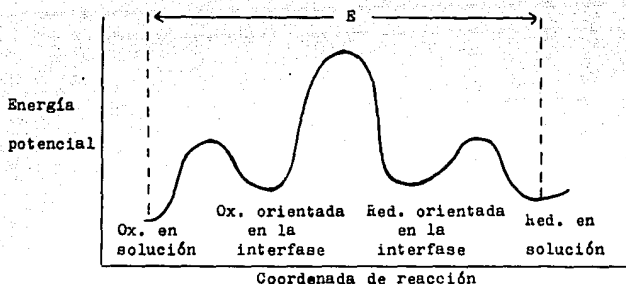
La gráfica siguiente (28) describe la reacción en el electrodo en función de energía potencial.



La figura indica la ruta general para una reacción en el electrodo. La coordenada de reacción es igual a la distancia al electrodo.

Ox. en solución es la sustancia oxidada en solución, Ox. orientada es la sustancia oxidada cuando se ha orientado con respecto al electrodo, lista para la transferencia de electrones, situación que ocurre en un segundo estado de transición de máxima energía. En seguida, la sustancia ya orientada con respecto al electrodo, ya reducida llega a un nivel de menor energía, aún orientada con respecto al electrodo, Red. orientada.

Se observan dos barreras donde cualquiera de ellas puede considerarse como la de mayor energía : a) a causa de la transferencia de la especie solvatada desde el seno de la solución a la superficie del electrodo. y b) por la transferencia de un electrón del electrodo a la especie adsorbida u orientada; pudiendo existir más de dos barreras como se indica en la figura siguiente (29) :



2c) Mecánica Cuántica.

El tratamiento mecánico cuántico al mecanismo de reacción - en el electrodo, se refiere a la energía de los orbitales atómicos y moleculares, a donde los electrones serán transferidos, y a la energía de las especies en transición, ésta se debe a la sobreposición de los orbitales de los reactivos, entre los que la transferencia del electrón se presenta.

En la reducción electroquímica de grupos funcionales orgánicos se pueden distinguir dos casos diferentes de acuerdo al tipo de enlace que se romperá, el de una unión simple ó el de una unión múltiple.

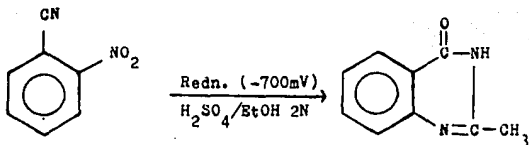
En la reducción de ligaduras múltiples, el potencial determinante de la reacción involucra la reducción del enlace π vía la adición del electrón al orbital molecular vacío de mas baja energía.

En la reducción de enlaces simples se rompe un enlace σ , el cual generalmente requiere un potencial muy negativo. De esta manera el paso determinante de la reacción requiere la sobreposición del orbital de la fuente de electrones, el electrodo, - con un orbital σ ó π del compuesto por reducirse.

7.- RESULTADOS.

7.1.- Reacciones correspondientes a la parte experimental.

a) Electro-reducción del o-nitrobenzonitrilo.

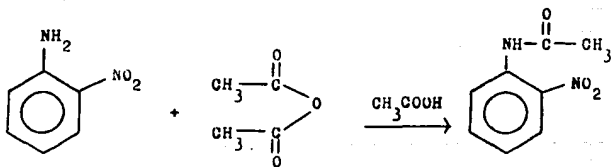


o-nitrobenzonitrilo

2 metil, 4(3H) Quinazolinona 6
2 metil, 3-4, dihidro -4- oxoquinazolina

b) Electro-reducción de la o-nitroacetanilida.

1) Obtención de la o-nitroacetanilida.

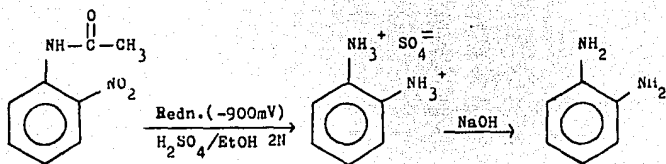


o-nitroanilina

anhídrido
acético

o-nitroacetanilida

ii) Electro-reducción de la o-nitroacetanilida.

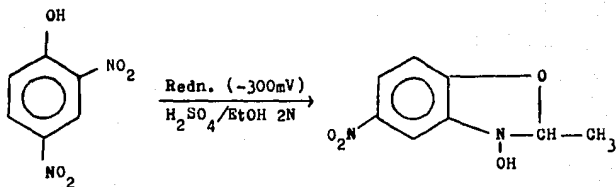


o-nitroacetanilida

sulfato de
o-fenilendiamina

o-fenilendiamina

c) Electro-reducción del 2,4-dinitrofenol.


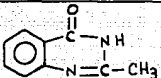
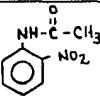


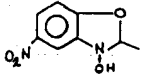


2,4-dinitrofenol

1 hidroxil, 2 metil, 5 nitro
benzoxazol.

En la tabla número 5, se resumen las reacciones anteriores:

Tabla número 5:

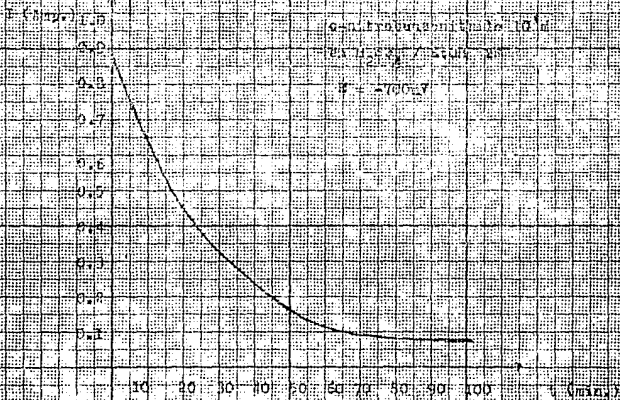
Reactivo	E redn.	Electrólito	t° C	Producto
 o-nitro- benzonitrilo	-700 mV	H ₂ SO ₄ /EtOH 2 N	20	 2 metil, 4 (3H) Quinazolinona
 o-nitro- acetanilida	-300 mV	H ₂ SO ₄ /EtOH 2 N	21	 o-fenilendiamina
 2,4-dinitro- fenol	-300 mV	H ₂ SO ₄ /EtOH 2 N	19	 1 hidroxil, 2 metil, 5 nitro benzoxazol.

7.2. Gráficas obtenidas de corriente - tiempo.

a) Curva de la reducción electroquímica del 6-nitrohexonitrilo $10^{-4} M$

Datos obtenidos:

tiempo (min.)	I (Arp.)	tiempo (min.)	I (Arp.)
0	0.898	35	0.112
5	0.757	60	0.102
10	0.635	65	0.103
15	0.526	70	0.102
20	0.455	75	0.103
25	0.376	80	0.100
30	0.326	85	0.106
35	0.287	90	0.102
40	0.249	95	0.105
45	0.250	100	0.104
50	0.248	105	0.102

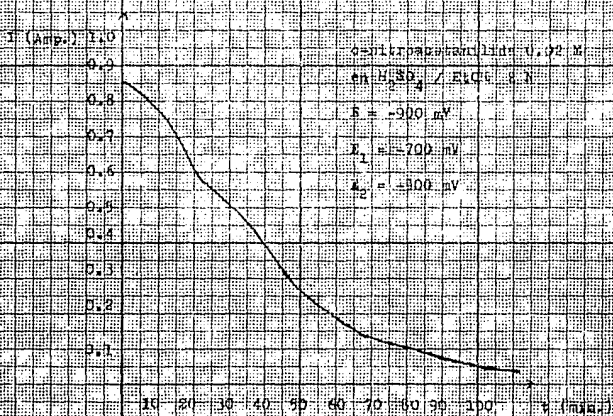


b) Curva de la reducción electroquímica de la p-nitro-

acetanilida 0.02 M

Datos obtenidos:

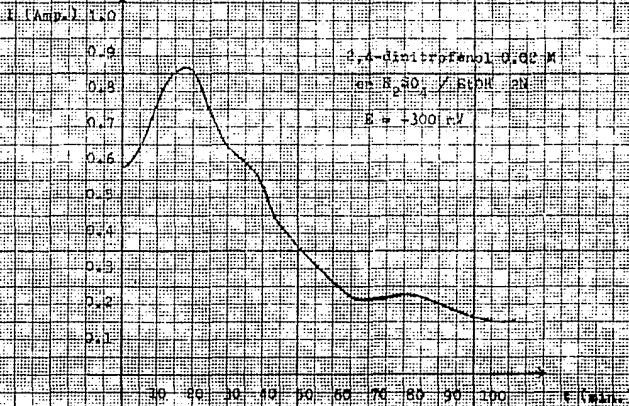
tiempo (min.)	I ₁ (Amp.)	tiempo (min.)	I ₂ (Amp.)
0	0.830	60	0.152
5	0.720	65	0.125
10	0.600	70	0.140
15	0.595	75	0.118
20	0.587	80	0.113
25	0.550	85	0.098
30	0.510	90	0.093
35	0.454	95	0.078
40	0.406	100	0.055
45	0.369	105	0.049
50	0.270	110	0.048
55	0.235	115	0.048



c) Curva de la reducción electroquímica del 2,4-dinitrofenol 0,02 M

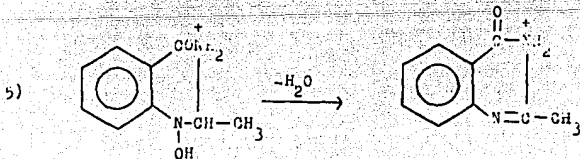
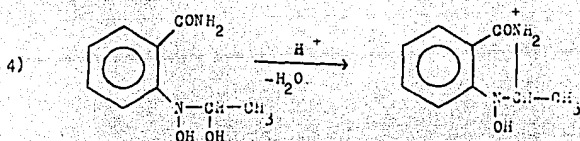
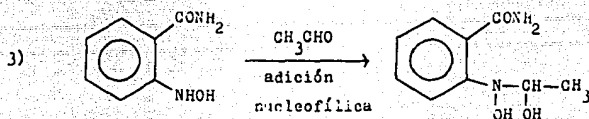
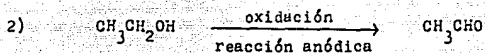
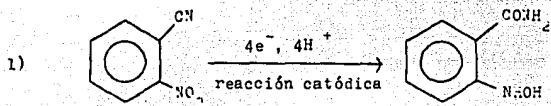
Datos obtenidos:

tiempo (min.)	I (Amp.)	tiempo (min.)	I (Amp.)
0	0,586	60	0,239
5	0,642	65	0,224
10	0,767	70	0,264
15	0,875	75	0,236
20	0,850	80	0,236
25	0,799	85	0,236
30	0,646	90	0,230
35	0,607	95	0,210
40	0,526	100	0,190
45	0,389	105	0,180
50	0,372	110	0,158
55	0,330	115	0,158

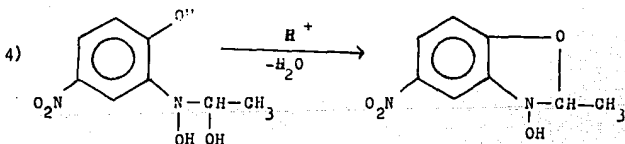
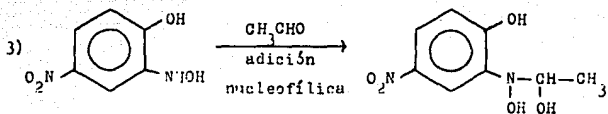
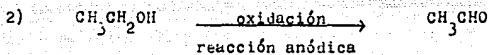
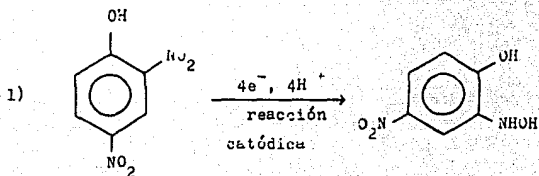


7.3.- Mecanismos propuestos de las reacciones efectuadas.

a) Mecanismo propuesto de electro-reducción del o-nitrobenzo-nitrilo a 2 metil, 4 (3H) Quinazolinona.

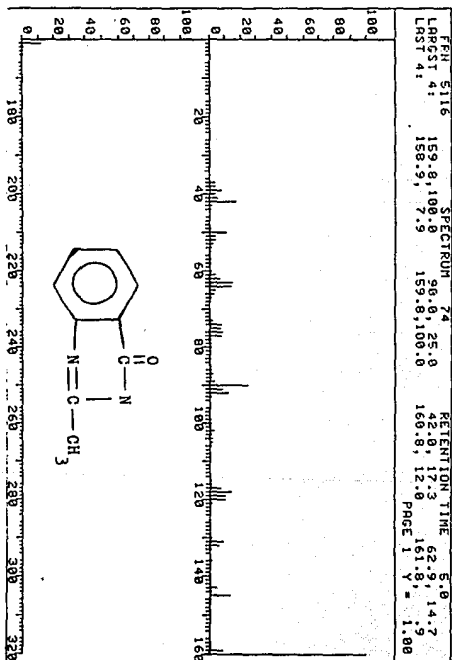


b) Mecanismo propuesto de electro-reducción del 2,4-dinitro - fenol a 1 hidoxi, 2 metil, 5 nitro benzoxazol.



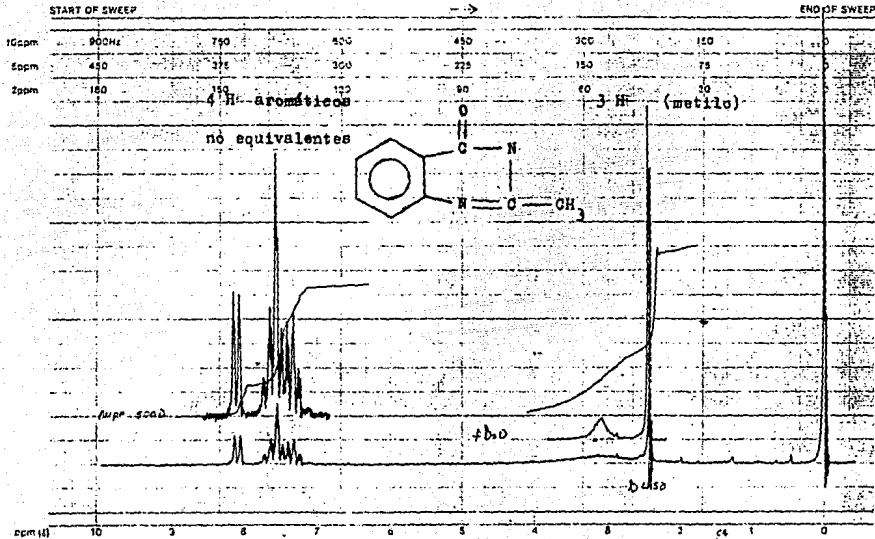
7.4.- Identificación espectroscópica de cada uno de los productos obtenidos.

Espectro de masas de la 2 metil, 4(3H) quinazolinona ó 2 metil, 3-4, dihidro -4- oxoquinazolina.



patio alto, californiana

(100) varian instrument division



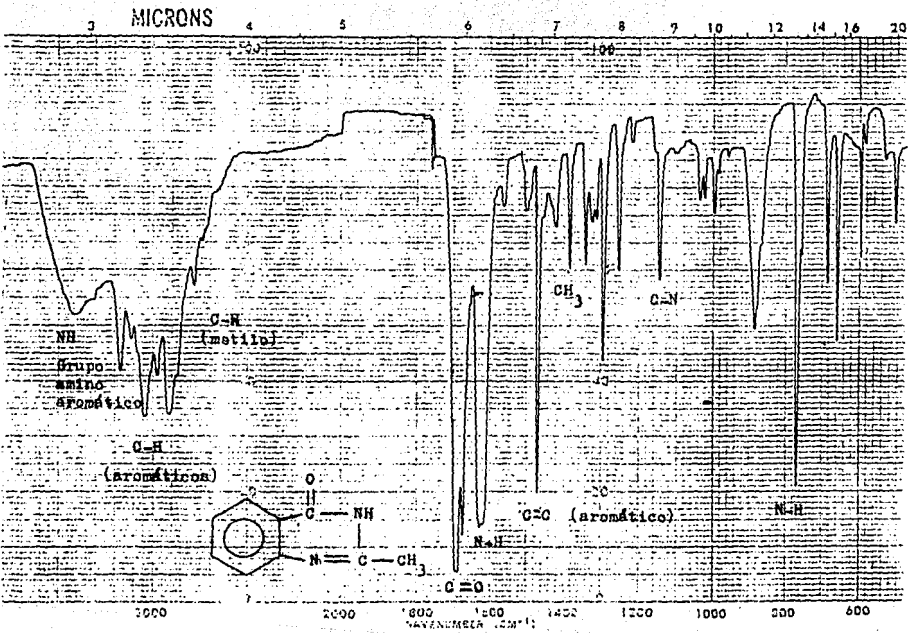
LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. 2000 SWEEP TIME . 5 min NUCLEUS _____ SAMPLE: CN(C)C1=CC=CC=C1 OPERATOR: Smith

LOCK POWER _____ mG FILTER . 0.25 sec SWEEP WIDTH. 10 ppm ZERO REF. _____ DATE: 11/1/61

DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER 0 mG END OF SWEEP. _____ ppm SAMPLE TEMP. _____ C SOLVENT: DMSO-d6 SPECTRUM NO. 267

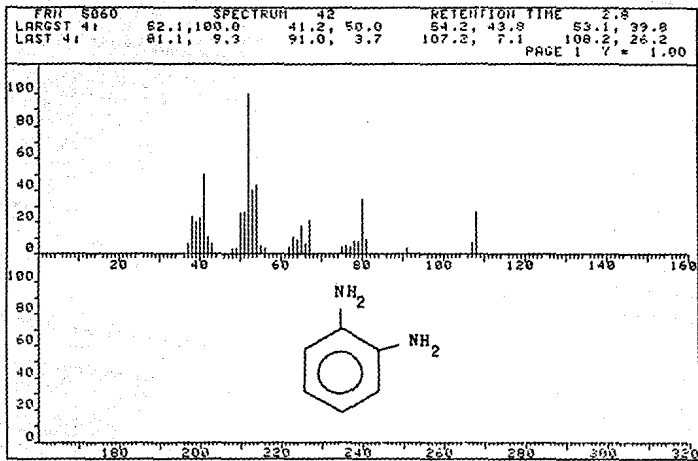
DEUT. 0.5

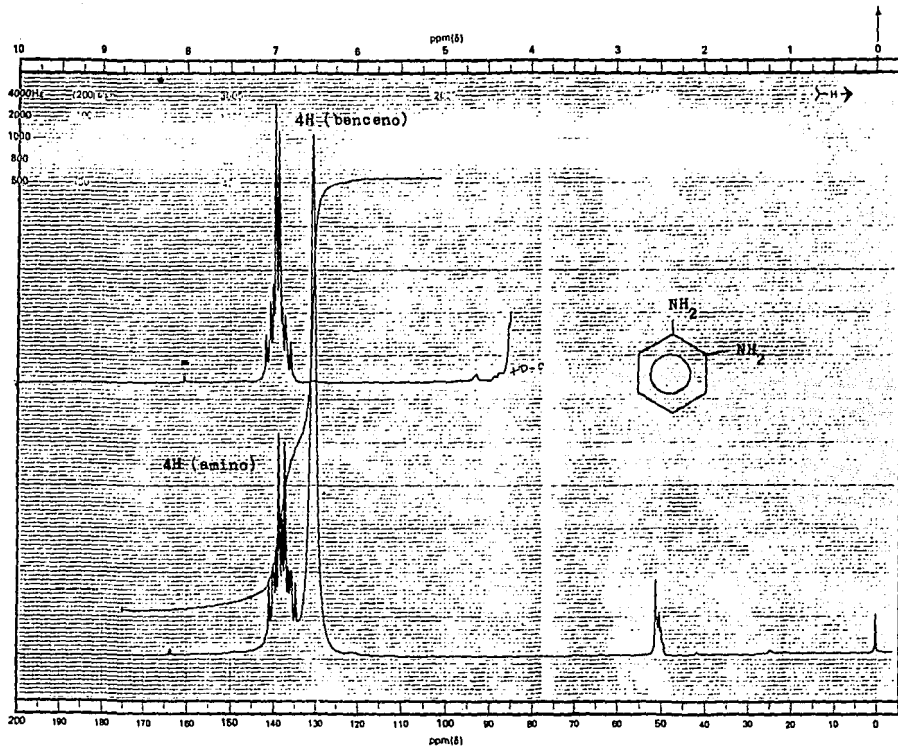
- 09

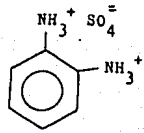
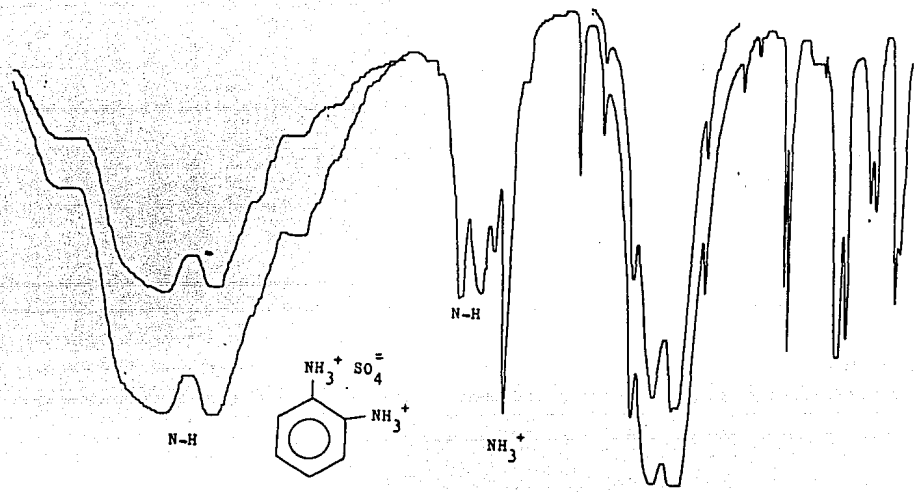


FILE 14 Dra Eva E. Ext. d.	SOLVENT	KCl	SCAN	12	SINGLE B.	REMARKS part 11
	CONC.	—	S. IT.	1	T.D. SPEED.	
	CELL PATH	—	OPERATOR	Marjck	CHG. EXP.	
	REFERENCE	—	DATE	1-28-59	T.CONST.	
	PERFORMER	—	INSTR.	5102-1003	REF. No.	

Espectro de masas de la o-fenilendiamina.







3000 2000
 1600 1400 1200 1000
 C-N
 NH-C-NH
 NO₂

Oru Ena Estrada

partilha

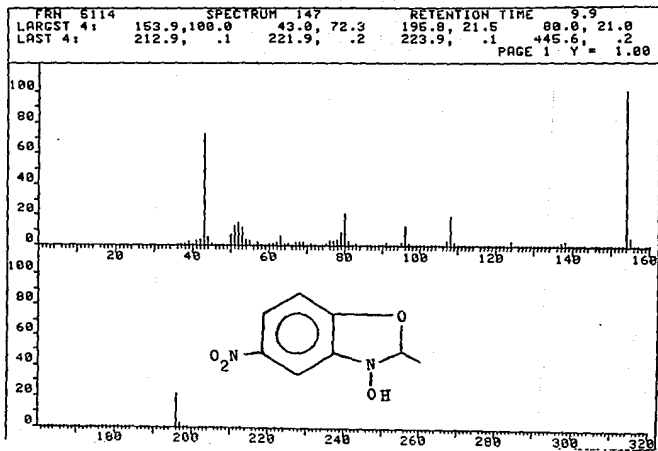
ax

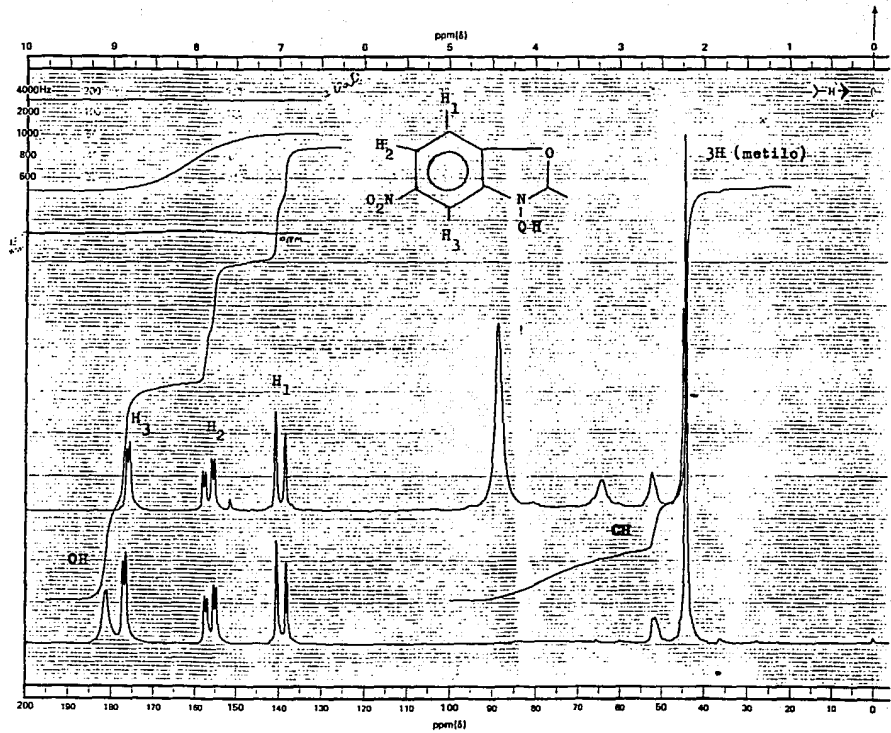
6x4
 W
 Chela
 9-I-90

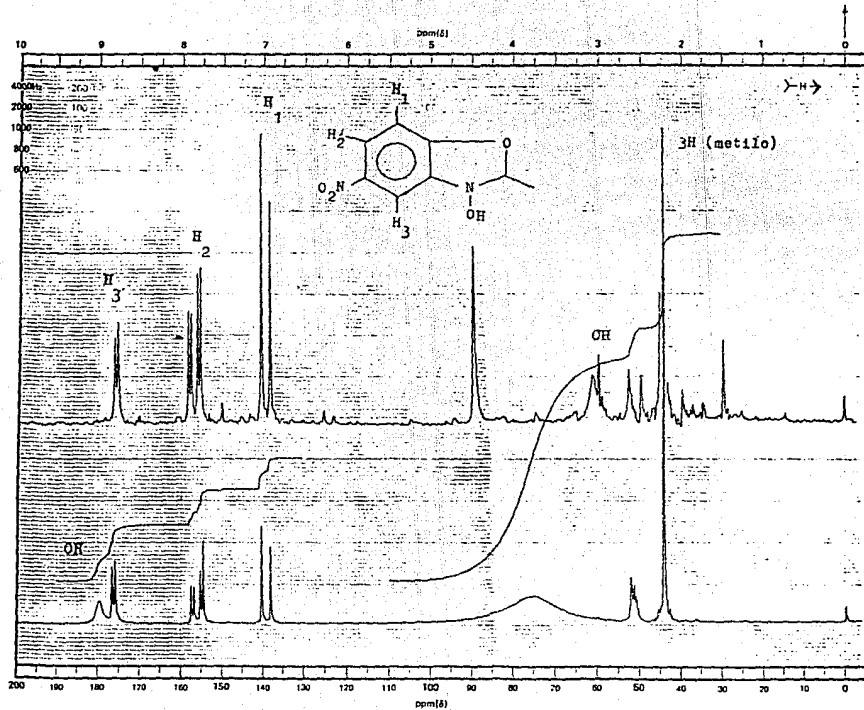
23271

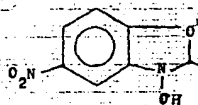
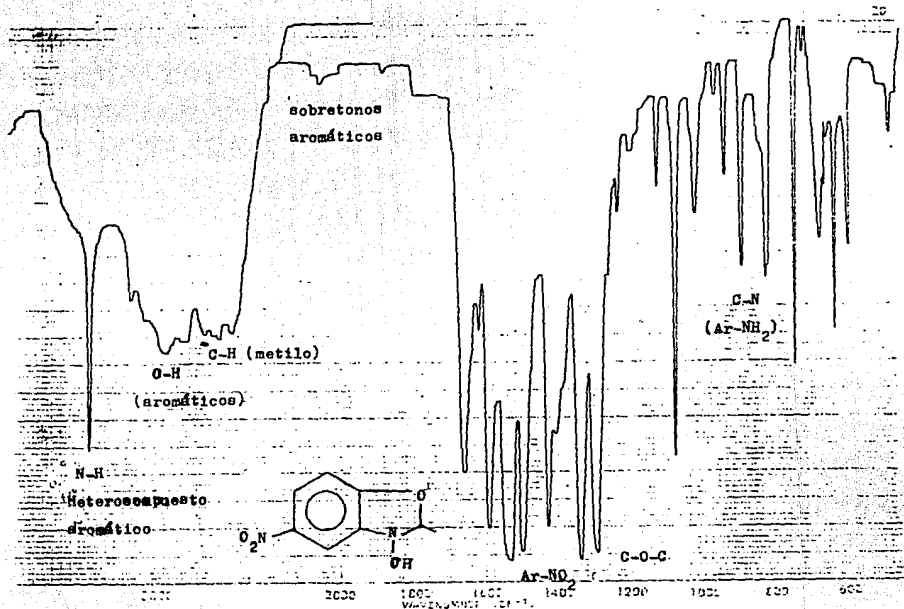
2 dessec
 entre 4500-1800
 1300-900 cm⁻¹

Espectro de masas del 1 hidroxi, 2 metil, 5 nitro
benzoxazol.









- 67 -

LE Oc1ccccc1[N+](=O)[O-] red
 IN Dra. Eva Estrada

SOLVENT KBr S. AN. 2
 CONC. - S. IT. 1
 CELL PATH - OPERATOR Marisek
 REFERENCE 913 DATE 5.09.89
 PERKIN ELMER No. 5102-1000

SINGLE D. -
 T.C. SPEED. -
 ORD. EXP. 1
 % COIST. 1
 REF. No. 22730

REMARKS
ps = title

7.5.- Determinación de la fórmula molecular de los productos obtenidos usando espectrometría de masas.

a) Producto de la electro-reducción del o-nitrobenzonitrilo.

Determinación del número de carbonos y de oxígenos con los datos de M + 1 y M + 2 de las tablas (31) :

$$M^+ \quad - \quad 159.9 \quad - \quad 100 \%$$

$$M + 1 \quad - \quad 160.8 \quad - \quad 10.66 \% \quad (\text{Nos da el número de carbonos})$$

$$M + 2 \quad - \quad 161.8 \quad - \quad 0.71 \% \quad (\text{Nos da el número de oxígenos})$$

Tenemos en la molécula dos nitrógenos, que contribuyen con un valor de 0.4 c/u para el número de carbonos.

$$\# C = \frac{10.66 - 0.4 - 0.4}{1.1} = 8.96 \approx 9 \text{ Carbonos}$$

esto de :

$$\% M + 1 = 100 \left[\frac{(M+1)}{(M)} \right] = 1.1 \times \#C + 0.36 \times \#N$$

El número de oxígenos se obtiene de la manera siguiente :

$$\% M + 2 = 100 \left[\frac{(M+2)}{(M)} \right] = \frac{(1.1 \times \#C)^2}{200} + 0.20 \times \#O$$

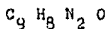
$$\% M + 2 = \frac{(1.1 \times \# \text{ de C})^2}{200} + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

$$0.71 = \frac{(9 \times 1.1)^2}{200} + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

$$0.71 = 0.49 + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

$$\frac{0.71 - 0.49}{0.20} = \# \text{ de O} = 1.1 \approx 1 \text{ oxígeno}$$

Hasta ahora tenemos una fórmula de C_9N_2O que da un peso molecular de 152, pero el espectro de masas de este producto indica un peso molecular de 160; la diferencia son ocho unidades, que pueden ser ocho hidrógenos. Por lo tanto la fórmula molecular obtenida para este producto es:



b) Producto de la electro-reducción de la o-nitroacetanilida.

Determinación del número de carbonos y de oxígenos con los datos de $M + 1$ y $M + 2$ de tablas:

$$M^+ - 106.2 - 100 \%$$

$$M + 1 - 109.2 - 7.38 \%$$
 (Nos da el número de carbonos).

$$M + 2 - 110.2 - 0.24 \%$$
 (Nos da el número de oxígenos).

Tenemos en la molécula dos nitrógenos, que contribuyen con un valor de 0.4 c/u para el número de carbonos.

$$\# \text{ de C} = \frac{7.38 - 0.4 - 0.4}{1.1} = 5.98 \approx 6 \text{ Carbonos.}$$

El número de oxígenos se obtiene de la siguiente manera:

$$\% M + 2 = 100 \left[\frac{(M + 2)}{(M)} \right] = \frac{(1.1 \times \# \text{ de C})^2}{200} + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

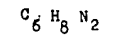
$$\% M + 2 = \frac{(1.1 \times \# \text{ de C})^2}{200} + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

$$0.24 = \frac{(1.1 \times 6)^2}{200} + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

$$0.24 = 0.2178 + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

$$\frac{0.24 - 0.2178}{0.20} = \# \text{ de Oxígenos} = 0.11 \approx 0 ; \text{ No hay oxígenos.}$$

Hasta ahora tenemos una fórmula molecular de C_6N_2 que da un peso molecular de 100, pero el espectro de masas de este producto indica un peso molecular de 108 ; la diferencia son ocho unidades, y como no hay oxígenos, estas unidades se consideran como ocho hidrógenos. Por lo tanto la fórmula molecular obtenida para este producto es :



c) Producto de la electro-reducción del 2,4-dinitrofenol.

Determinación del número de carbonos y de oxígenos con los datos de $M + 1$ y $M + 2$ de tablas :

$$M^+ - 196.1 - 100 \%$$

$$M + 1 - 197.1 - 9.69 \% \text{ (Nos da el número de carbonos)}$$

$$M + 2 - 198.1 - 1.22 \% \text{ (Nos da el número de oxígenos)}$$

Tenemos en la molécula dos nitrógenos, que contribuyen con un valor de 0.4 c/u para el número de carbonos .

$$\# \text{ de C} = \frac{9.69 - 0.4 - 0.4}{1.1} = 8.08 \cong 8 \text{ Carbonos}$$

esto de :

$$\% M + 1 = 100 \left[\frac{(M + 1)}{(M)} \right] = 1.1 \times \# \text{ de C} + 0.36 \times \# \text{ de N}$$

El número de oxígenos se obtiene de la manera siguiente :

$$\% M + 2 = 100 \left[\frac{(M + 2)}{(M)} \right] = \frac{(1.1 \times \# \text{ de C})^2}{200} + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

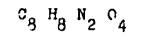
$$\% M + 2 = \frac{(1.1 \times \# \text{ de C})^2}{200} + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

$$1.22 = \frac{(8 \times 1.1)^2}{200} + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

$$1.22 = 0.3872 + 0.20 \times \# \text{ de O}$$

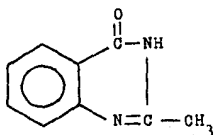
$$\frac{1.22 - 0.3872}{0.20} = \# \text{ de Oxígenos} = 4.164 \cong 4 \text{ Oxígenos.}$$

Hasta ahora tenemos la formula $C_8N_2O_4$, que da un peso molecular de 188, pero el espectro de masas de este producto indica un peso molecular de 196 ; la diferencia son ocho unidades, que se pueden considerar como hidrógenos. Por lo tanto la formula molecular obtenida para este producto es :



7.6.- Mecanismos de fragmentación de los productos obtenidos por espectrometría de masas.

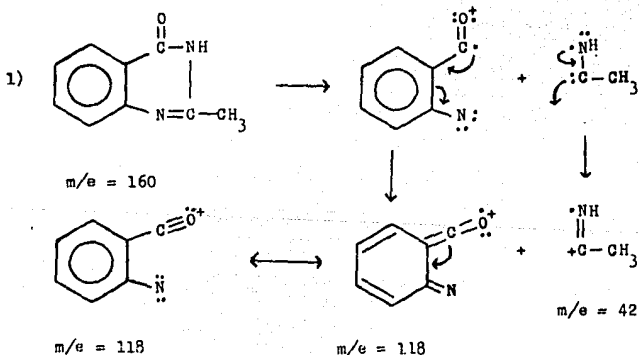
a) 2 metil, 4 (3H) Quinazolina.

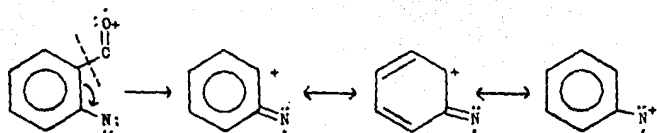


peso molecular = 160

m/e	Intensidad (%)
42.0	17.3
62.9	14.7
90.0	25.0
158.9	7.9
159.8	100.0
160.8	12.0
161.8	0.9

Mecanismo de fragmentación :

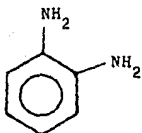




$m/e = 118$

$m/e = 90$

b) *o*-fenilendiamina.

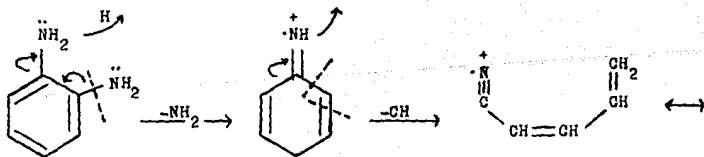


$C_6H_8N_2$

$m/e = 108$

m/e	%
41.2	50.0
52.1	100.0
53.1	39.8
54.2	43.8
81.1	9.3
91.0	3.7
107.2	7.1
108.2	26.2

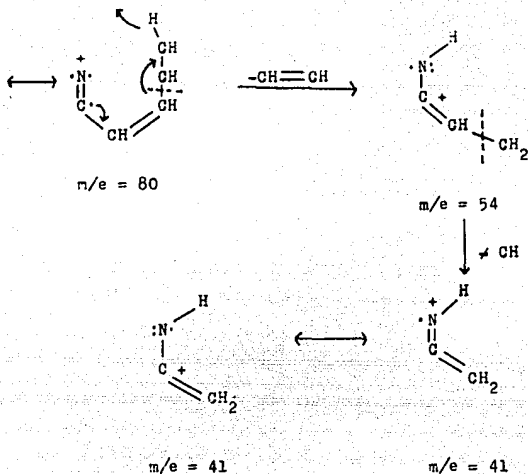
Mecanismo de fragmentación :



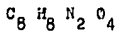
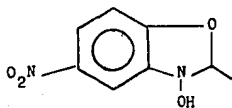
$m/e = 108$

$m/e = 92$

$m/e = 80$



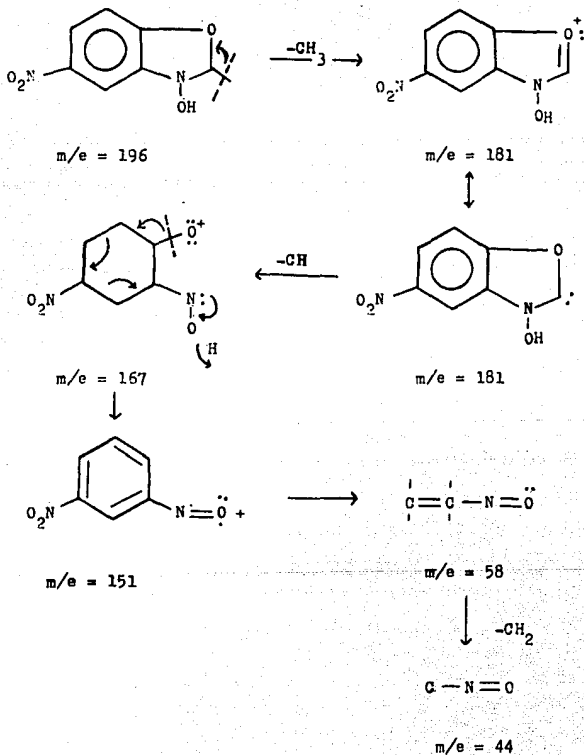
e) 1 hidroxi, 2 metil, 5 nitro benzoxazol.



$m/e = 196$

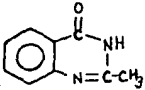
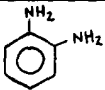
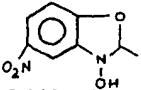
m/e		%
43.1	-	100.0
51.1	-	55.1
52.1	-	45.8
154.1	-	29.4
167.0	-	0.2
181.0	-	0.3
196.1	-	8.0

Mecanismo de fragmentación :



7.7.- Tabla de resultados finales.

Identificación de compuestos.

Compuesto	p.f. (° C)	Rend. %	I.R. (cm ⁻¹)	R.M.N. (ppm)
 <p>2 metil, 4(3H) Quinazolinona</p>	198-203	22	785 (N-H) 1140 (C-N) 1470 (C C) 1630 (N-H) 1700 (C O) 2700 (C-H) 2900 (C-H) 3050 (Ar-H) 3150 (Ar-H) 3300 (Ar-NH) 3500 (Ar-NH)	2.4 (s, 3H, CH ₃) 7.3 (d, 1H, O) 7.5 (t, 1H, O) 7.7 (d, 1H, O) 8.1 (d, 1H, O)
 <p>o-fenilendiamina.</p>	93-94	32	1000 (C-N) 1200 (C-N) 1500 (NH ₃ ⁺) 1680 (N-H) 2500 (Ar-NH) 3000 (Ar-NH)	6.6 (s, 4H, O) 7.0 (m, 4H, NH ₂)
 <p>1 hidroxí, 2 metil, 5 nitro, benzoxazol</p>	260-265	23	800 (C-N) 900 Ar-NH ₂ 1300 (C-O-C) 1350 (Ar-NH ₂) 1540 (Ar-NH ₂) 2500 (C-H) 2700 (C-H) 3000 (C-H) Ar 3200 (C-H) Ar 3400 (N-H) Heteroátomo	2.2 (s, 3H, CH ₃) 7.0 (d, 1H, O) 7.8 (2d, 1H, O) 8.6 (d, 1H, O)

Nota : s = singulete
 d = doblete
 t = triplete

8.- CONCLUSIONES.

Del trabajo anteriormente expuesto, se pueden obtener las conclusiones siguientes :

Los objetivos de trabajo se cumplen, es decir, en primer lugar se llevó a cabo la electro-reducción de los compuestos nitroaromáticos o-substituidos : el o-nitrobenzotrilo, el 2,4-dinitrofenol y la o-nitroacetanilida.

En segundo lugar se identificaron los principales productos obtenidos, resultando dos compuestos heterociclicos y una amina.

Los productos obtenidos fueron los siguientes :

- a) 2 metil, 4(3H) Quinazolína ó 2 metil, 3-4, dihidro-4-oxoquinazolona, de la electro-reducción del o-nitrobenzotrilo.
- b) o-fenilendiamina, de la electro-reducción de la o-nitroacetanilida.
- c) 1 hidroxil, 2 metil, 5 nitro, benzoxazol, de la electro-reducción del 2,4-dinitrofenol.

De las reacciones efectuadas se observa que por este método es posible obtener heterociclos en un solo paso, es decir, reducir el grupo nitro y al mismo tiempo cerrar el anillo.

Sin embargo para esto deben considerarse diversos factores de importancia observados en el desarrollo de este trabajo, entre ellos podemos mencionar los siguientes :

- 1) Disolvente .- Se pudo notar que el disolvente participa en la formación de los heterociclos obtenidos, de tal manera que en un momento dado podríamos utilizar otros alcoholes, y así - poder elegir la formación de una serie de compuestos heterociclicos diferentes, según las necesidades.

2) Tipo de celdas .- Las celdas deben de ser las adecuadas, en este caso, se usaron dos tipos de ellas, una sin separación y la otra separada por una membrana permeable. En ambos casos - los productos fueron diferentes, así como la separación y la - pureza de los mismos.

De tal manera que se debe elegir la celda que presente me - nos problemas de control, de separación de producto y mejores - resultados de pureza y rendimiento.

3) pH y Concentración.- El curso de la reducción puede contro - larse por modificaciones de pH. La formación de productos in - termediarios puede ser acelerada en determinadas condiciones - de pH.

Se pudo ver que una alta concentración de substancia reduci - ble dá una reducción mas rápida, pero no se incrementa el ren - dimiento.

4) Temperatura.- La temperatura es otro factor importante, ya - que en este caso puede evitar que el disolvente se una al in - termediario trabajando a temperaturas mas bajas.

Finalmente se puede afirmar que el método seguido y los da - tos anteriores, sirven de base para el desarrollo de la inves - tigación en electro-síntesis orgánica.

9.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Popp, Frank, D and Schultz Harry. Electrolytic Reduction of Organic Compounds. Chem. Rev. 62, 19-40 (1962).
- 2.- Faulkner R. Larry. Understanding Electrochemistry: Some Distinctive Concepts. J. Chem. Education. 60, No. 4 262 - 264 (1983).
- 3.- Skoog A. Douglas and West M. Donald. Análisis Instrumental. 2a. Ed. Edt. Interamericana. México 1984. Cap. XXI.
- 4.- Gardner, H. J., and W. P. Georgans. The polarography of oximes. J. Chem. Soc. 1956, 4180.
- 5.- Pearson, J., The reduction of nitrocompounds at the dropping-mercury cathode. Trans Faraday Soc. 44,683 (1948).
- 6.- Suzuki, M., Mechanism of electric reduction of nitro compounds. J. Electrochem. Soc. Japan, 22, 112 (1954) ; through chem. Abstr., 48, 13472f.
- 7.- Holleck, L., and H. J. Exner. Mechanism of Electrolytic Reduction of. nitro compounds., Z. Electrochem., 56, 46 (1952).
- 8.- Gaske, D. H., and A. H. Maki. Electrochemical Generation of free radicals and their study by electron spin resonance spectroscopy ; The Nitrobenzene Anion Radical., J. Am. Chem. Soc., 82, 2671 (1960).
- 9.- Holleck, L., and H. J. Exner., Electrolytic Reduction of Compounds Polynitroaromatics., Z. Electrochem., 56, 677 (1952).
- 10.- Holleck, L., and H. Schimidt., Electric reduction of polynitroaromatics. Z. Electrochem., 59, 56 (1955)

- 11.- Zuman, P., Organic Polarographic Analysis., Macmillan, New York, 1964. p.p. 84-89.
- 12.- Elving, P. J., Progress in Polarography. Vol II, P. Zuman and I.M. Kolthoff, eds., Interscience, New York, 1963, p.p. 625.
- 13.- Gardner, H. J., and L.E. Lyons. Reduction electrochemistry and Applications, Rev. Pure Appl. Chem., 3, 134 (1953).
- 14.- Allen, M.J., Reduction électrochimique, à potentiel contrôlé, des mononitrobenzenes substitués. (1er. memoire) substitués accepteurs ou faiblement donneurs., Organic Electrode Processes, Reinhold, New. York, 1958.
- 15.- Maloy, J.T. Factors Affecting the Shape of Current-Potential Curves., J. Chem. Education. 60 No. 4 (1983) 285
- 16.- Guyader Le, Michel., Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, des nitrobenzènes substitués. (3er. mémoire). Réduction avec cyclisation. Mémoires Présentés a la Société Chimique.
- 17.- Guyader, Le Michel., Reduction électrochimique des nitrobenzènes ortho substitués du type -XCOY., Bull. Soc. Chim. 1966 pp. 1848.
- 18.- Jubault Michel et Peltier Daniel., Synthèse électrochimique de quelques amino-3 benzisoxazoles-2,1. Etude des réactions secondaires. Bulletin de la Société Chimique de France. 1972 no. 6 p.p. 2365-2372.
- 19.- Jubault Michel et Peltier Daniels. Bulletin de la Société Chimique de France. 1972 No. 6 p.p. 2382-2388.
- 20.- Darchen, A. et Peltier D., Bull. Soc. Chim. 1966 p.p. 946
- 21.- Bamberger, E et Pyman F.L., Reduktion von N-Acetyl-benzisoxazol., Ber., 1909, 42 p.p. 2322

- 22.- Perrin, L. Charles., Mechanisms of Organic Polarography.
University of California, San Diego 1985 Cap. V. C.
- 23.- Swann, S. Jr. Thechnique of Org. Chemistry. II
247 (1956).
- 24.- Elderfield C. Robert. Heterocyclic Compounds. Vol V
John Wiley & Sons, Inc. 418-452. Cap. VI 1957
New. York.
- 25.- Fessenden, J.R. and Fessenden, S. Joan. Química Orgánica.
Edt. Iberoamericana, 2a. Ed. Cap. XIII.
- 26.- Charlot Gaston. Química Analítica General. Tomo I
Soluciones Acuosas y no Acuosas. Edt. Toray-masson, s.a.
Barcelona. 2a. Ed. 1975 Cap. XVII
- 27.- Shreve, D.O. and Markham, C.E., Effect of Ethanol in the
Electro-reduction of p-Nitroaniline at the Dropping
Mercury Electrode. J. Chem. Education. 71, Sep. 1949
p.p. 2993 - 2997.
- 28.- Prigogine., Advances in Chemical Physics. Vol. III,
p.p. 21 (1961).
- 29.- Hash, N .S., Z Electrochem., 61, 734 (1957).
- 30.- Weissberger, Arnold. Heterocyclic Compounds.
John. Wiley & Sons, Inc. 1964
Vol. XVII. New. York.
- 31.- Silverstein M. Robert. Bassler Clayton G. and Morrill C.
Terence., Spectrometric Identification of Organic Compo-
unds. John. Wiley & Sons, Inc. Third Edition.
New. York. 1974.