**Determinación de las condiciones de reacción para la electrosíntesis orgánica de azocompuestos**

R. Enríquez-Reynaa, P.A.Nieto-Clementea, R.A. Rivera-Zarazúaa, C. L. Terrones-Camposa, M. González-Leala, A. Rodríguez-Ontiverosa, G. Pedraza-Aboytesa

a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Qro., [robenrey@hotmail.com](mailto:robenrey@hotmail.com), [ivonn0308@hotmail.com](mailto:ivonn0308@hotmail.com), [luvan\_93@hotmail.com](mailto:luvan_93@hotmail.com), [claudia.terrones2290@gmail.com](mailto:claudia.terrones2290@gmail.com), [maricelagl@hotmail.com](mailto:maricelagl@hotmail.com), [paare27@hotmail.com](mailto:paare27@hotmail.com), [peag@uaq.mx](mailto:peag@uaq.mx)

ResumEn:

La electroquímica orgánica siendo esta una ciencia encargada de llevar a cabo reacciones mediante interacciones de energía eléctrica a compuestos orgánicos, presenta características de mejora ante reacciones convencionales de azocompuestos aromáticos que son sustancias fuertemente coloreadas, en cuanto a disminución de productos no deseables y ahorro en costos de síntesis al usar el electrón como reactivo.

Este trabajo establece las condiciones de electrosíntesis para la obtención de compuestos azoicos, mediante la reducción de los grupos nitro del ácido pícrico. Durante la electrosíntesis, el potencial de electrodo se puede regular externamente a través de un potenciostato, siendo este instrumento el que permita determinar la ventana de electroactividad mediante la técnica de voltamperometría cíclica y así obtener el intervalo de potencial en el que se va a llevar a cabo la electrosíntesis. Al poder seleccionar por electroquímica el valor del potencial, se puede transformar solo el grupo deseado o bien alcanzar el estado de oxidación requerido. El voltamperograma arroja la evidencia de una reacción favorable y la electrosíntesis se lleva a cabo, usando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (SCE). Posteriormente el producto de reacción se somete a las técnicas analíticas instrumentales de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS), para la identificación del producto deseado, es decir, grupos azo (R-N=N-R).

La caracterización del producto de reacción electro-orgánica se realiza con la técnica de GC/MS, dando ésta resultados no favorables sobre la presencia de los compuestos azoicos esperados, así como también la ausencia evidente de ácido pícrico remanente; por otro lado la identificación del grupo azoico por FTIR arrojó respuestas analíticas más favorables, indicando así la presencia del enlace azoico esperado.

En cada una de las pruebas por instrumentación analítica, se sometieron controles donde se encuentra la presencia de compuestos azoicos, para de esta manera asegurar resultados confiables. Se permite entonces observar, ante los resultados, que la técnica de cromatografía de Gases acoplado a espectrometría de masas no es favorable, ya que descompone el producto de reacción a elevadas temperaturas, a diferencia de espectroscopia de infrarrojo, que no involucra la temperatura, y permite observar los resultados.

1. introducción

En vista de la necesidad de la industria química por encontrar metodologías más ecológicas que cumplan con la legislación ambiental para la transformación de moléculas, ésta se obliga a afrontar nuevas rutas de síntesis.

Los azocompuestos (R-N=N-R) no poseen propiedades básicas apreciables. Los azocompuestos aromáticos (R=arilo) son sustancias estables , fuertemente coloreadas , que se han utilizado mucho como colorantes económicos a lo largo de más de un siglo , sin embargo, en la síntesis industrial actualmente utilizada , genera costos por su purificación además de productos indeseables.

La electrosíntesis orgánica al emplear el electrón como reactivo en reacciones de oxidación reducción, resulta en una mezcla de reacción con menos productos por separar debido a que no contiene residuos de oxidantes o reductores, se pueden eliminar o reducir cantidades catalíticas oxidantes o reductores tóxicos, peligrosos y costosos (OsO4, Pb(AcO)4, NaH, Na, K, etc.), por esta razón la electrosíntesis es considerada una técnica ecológica.

2. tEORÍA

Una reacción electroquímica consiste en una transferencia electrónica, por medio de la corriente eléctrica entre el sustrato y un electrodo metálico normalmente inerte (Harris, 2007). El potencial de electrodo se puede regular externamente a través de un potenciostato, de forma que sea más oxidante o más reductor (el potenciostato mantiene el potencial del electrodo de trabajo a un valor constante respecto a un electrodo de referencia. En general, con el potenciostato se puede conferir al electrodo la presión electrónica de cualquier metal. Debido a que en general los sustratos orgánicos son poco conductores, y a que a escala de laboratorio interesa suprimir la migración para la sustancia electroactiva, se añade una sal altamente disociable a una concentración cien veces superior a la de ésta y que es la que sufre el fenómeno de la migración. Esta sal recibe el nombre de electrolito soporte (Torii, 2006).

La electroquímica orgánica es una ciencia reciente que se encarga del estudio de todas las reacciones que se pueden llevar en un marco de ingreso o generación de energía eléctrica, es decir, los mismos principios de la electroquímica convencional aplicado a compuestos orgánicos por tanto es el estudio de celdas electroquímicas, reacciones químicas aplicadas a los compuestos orgánicos para procesos de síntesis o descomposición (Siggia, 1963).

El equipo para la electrosíntesis debe tener al menos una fuente de poder, en la que se da una reacción electroquímica a potencial controlado o a corriente controlada. Los electrodos más usados en reducciones son mercurio, plomo, estaño, titanio, cobre , hierro , aluminio, platino, níquel y carbón, mientras que el uso de metales de oxidación está restringido aquellos que son químicamente estables como el platino, oro, carbón vidriado y recientemente electrodo de diamante dopado con boro (BDDE).

La solución de electrolisis debe ser conductora, por lo que el disolvente debe ser polar para ionizar la sal electrolito que permitirá la conductividad de la solución. Este solvente debe permitir la buena solubilidad del compuesto y el electrolito para poder tener una electrolisis exitosa (Fontana-Uribe, 2010).

Al elegir los disolventes es necesario emplear mezclas hidro- orgánicas o bien un medio totalmente orgánico. El disolvente escogido para disolver el compuesto a transformar tiene que ser capaz además, de disociar el electrolito soporte en concentraciones mayores a 0.1 M, permitir transportar la carga en solución y tener buena conductividad eléctrica (Paddon et al, 2006).

Esta mezcla disolvente – electrolito soporte, es la responsable junto con el material de electrodo, de los valores de potencial que son posibles de alcanzar dentro de la celda electroquímica. A este rango de potencial se le denomina “ventana de electroactividad del medio” (Fontana-Uribe, 2013).

Es de suma importancia la elección atinada del disolvente, ya que este va a influir en la transformación química de las especies electrogeneradas, ya sea aceptando o donando protones, que se pueden añadir a los intermediarios o pueden favorecer reacciones con otros compuestos adicionados a la celda de electrolisis para atrapar estos intermediarios (Couper, 1990).

El desarrollo de esta técnica de electrosíntesis orgánica puede ser aplicado para los compuestos de azobencenos a partir de nitrobencenos, es necesario un medio electrolítico de LiClO4 en THF y el uso de electrodos de magnesio (Soonki W, 2006). Estos compuestos generalmente no se encuentran en la naturaleza de modo que se tienen que sintetizar por medios químicos ya que son de alto interés industrial-científico y con gran valor agregado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

**a. Construcción de celda electroquímica para voltamperometría y electrosíntesis:** Se construyó en un vaso de precipitado de 100 mL con un electrodo de trabajo y contraelectrodo de Mg, además de un SCE. Para administrar energía eléctrica se usó un potenciostato Gamry modelo Reference 3000 (el cual fue facilitado por el CIDETEQ).

**b. Determinación de la ventana de electroactividad y potencial de reacción del medio mediante voltamperometría cíclica:** Se usó un barrido de potencial a intensidad constante en el rango de -2.5 a 2.5 V a una velocidad de barrido de 20mV/s iniciando a potencial de 0V y terminando en -2.5 V en un volumen de 50 mL. Se trabajó con diferentes mezclas de solventes para encontrar las mejores condiciones de trabajo, los cuales se reportan en la Tabla 1

Tabla1. Solventes, electrolitos y reactivos para pruebas de voltamperometría cíclica

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Solventes | Etanol  Hexano | Metanol  Acetona | Agua  *n*-propanol | Tetrahidrofurano | Agua |
| Electrolito/  reactivo | NaCl  Ac. Pícrico | NaCl  Ac. Pícrico | NaCl  Ac. Pícrico | NaCl  Ac. Pícrico | NaCl  Ac. Pícrico |
| KCl  Ac. Pícrico | KCl  Ac. Pícrico | KCl  Ac. Pícrico | KCl  Ac. Pícrico | KCl  Ac. Pícrico |
| KI  Ac. Pícrico | KI  Ac. Pícrico | KI  Ac. Pícrico | KI  Ac. Pícrico | KI  Ac. Pícrico |
| Ac. Acético  Ac. Pícrico | Ac. Acético  Ac. Pícrico | Ac. Acético  Ac. Pícrico | Ac. Acético  Ac. Pícrico | Ac. Acético  Ac. Pícrico |
| Nota: - La concentración del ácido pícrico es de 10mM en todas las soluciones.  - La concentración de los electrolitos es de 1mM en todas las soluciones. | | | | |

**c. Reacción de síntesis de azocompuestos:** El reactor para la reacción de electrosíntesis consistió en: fuentes de poder, voltímetros y amperímetros, matraces de reacción, electrodos, sistema de refrigeración y sistema de agitación. Las síntesis se llevaron a cabo a: 15, 30 y 45 minutos de reacción bajo agitación constante a T ambiente y conectadas a sistemas de refrigeración, usando como disolvente THF puro, electrolito de ácido acético 1mM, ambos electrodos de Mg y como reactivo ácido pícrico 10mM. A un voltaje de 2.5 V contra SCE.

**d. Separación de componentes de reacción por extracción líquido-líquido:** Una vez terminadas las reacciones de síntesis se procedió a la separación de la mezcla de reacción de síntesis de 30 minutos de duración, obteniendo como resultado dos fases orgánicas inmiscibles, ambas muestras se centrifugaron.

**e. Caracterización de productos de reacción por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS):** Las fases anteriores fueron diluidas en sus respectivos disolventes tomando 75 uL de la muestra y añadiendo 925 uL (3:40) de disolvente para ser posteriormente introducidas en un cromatógrafo de gases Agilent modelo *6850* acoplado a un espectrómetro de masas Agilent modelo *5973 Network*, usando una columna DB-Wax.

**f. Caracterización de productos de reacción por FTIR:** Igualmente las fases separadas, una muestra de naranja de metilo y acido pícrico puro se sometieron a una espectroscopia de infrarrojo en un espectrómetro Perkin-Elmer modelo *Spectrum 400* realizando un barrido de 4000 a 650 cm-1

**g. Medición de temperatura de descomposición del naranja de metilo:** Debido a los resultados obtenidos en el GC/MS se realizaron pruebas para determinar si se aprecia algún cambio físico en el naranja de metilo usando un aparato para medir puntos de fusión Fisher-Jones.

**4.RESULTADOS**

Se construyó una celda electroquímica que consistió de un vaso de precipitado de 100 mL con un electrodo de trabajo y contraelectrodo de magnesio además de un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE). En esta celda se llevó a cabo la determinación de la ventana de electroactividad y potencial de reacción del medio mediante voltamperometría cíclica.  
Se realizaron las pruebas de voltamperometría cíclica a las mezclas de disolventes y electrolitos reportadas en la Tabla 1, se usó un barrido de potencial de -2.5 a 2.5 V a intensidad constante, a una velocidad de barrido de 20mV/s, obteniendo el voltamperograma de la figura 1.

|  |
| --- |
|  |
|  |

Figura 1. Voltamperograma del medio de reacción escogido.

Las condiciones de reacción con que se obtuvo un cambio de coloración en la mezcla y por lo tanto la aparición de los productos se reporta en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones para la obtención de productos de reacción

|  |  |
| --- | --- |
| Voltaje (vs. SCE) | 2.5 V |
| Tiempo | 30 minutos |
| Disolvente | Tetrahidrofurano |
| Electrolito-soporte | Ácido acético (10 mM) |
| Electrodos | Mg // Mg |

Bajo las condiciones anteriores aplicadas se obtuvo una mezcla de reacción turbia, que además contenía ácido acético, por lo que se procedió a eliminarlo mediante una neutralización con solución acuosa de bicarbonato de sodio; la mezcla continuaba turbia, por lo que se hizo una extracción liquido-liquido con hexano, y se formaron dos fases una amarilla no polar (hexano), y otra marrón polar (THF); estas fases fueron sometidas a análisis por espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

El análisis infrarrojo se llevó a cabo usando como controles anaranjado de metilo donde se identifica la banda correspondiente al grupo –N=N- en 1607.3 cm-1, el cual es representativo de los azocompuestos y acido pícrico donde fue encontrada a 1525.32 cm-1 la banda para el grupo nitro. En la fase superior se encontró la banda en 1647.16 cm-1 que indica el grupo azo (-N=N-), en el análisis de la fase inferior aparecen dos bandas importantes una a 1632.35 cm-1 que indica el grupo azo (-N=N-), y otra en 1549.32 cm-1 que pertenece al grupo nitro.  
El análisis de ambas fases en CG/EM solo presento probabilidades de moléculas similares a THF, que fue usado como disolvente, por lo que los resultados de este análisis no fueron relevantes.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, aunque se logró identificar el grupo funcional azo (-N=N-) por espectroscopia de infrarrojo, es necesario destacar que convendría añadir más pruebas cualitativas y cuantitativas que arrojen más evidencias acerca de la presencia de los compuestos esperados con la síntesis, entre tales pruebas se podría incluir la cromatografía de alta eficiencia acoplada espectrometría de masas (HPLC/MS) y pruebas de análisis químico cualitativo del grupo funcional. Además durante el análisis en GC/MS se apreciaron compuestos de origen desconocido que hasta el momento adjudicamos a la descomposición del compuesto de interés y el disolvente por lo cual conviene estudiar este fenómeno más a profundidad para poder determinar con absoluta certeza de donde provienen dichos compuestos y que factores provocan su aparición. También es conveniente investigar la ausencia de los compuestos azoicos en el análisis por GC/MS para determinar si este hecho se debe efectivamente a su descomposición y posterior reacción con otros componentes de la mezcla o simplemente a que no se encuentra en la base de datos del software del instrumento utilizado. De igual manera se sugiere realizar más pruebas de voltamperometría cíclica modificando parámetros como concentraciones de los electrolitos, el uso de electrolitos orgánicos o incluso el uso de otros compuestos nitrados, todo esto para determinar si se dan reacciones secundarias no deseadas en la mezcla de reacción que puedan ser interferentes en los cromatogramas y espectros de masas obtenidos.

Se encontraron las condiciones para llevar a cabo la reacción de electrosíntesis orgánica de azocompuestos a partir de la reducción de los grupos nitro del ácido pícrico, la formación de dichos compuestos fue confirmada por la presencia del grupo funcional azo (-N=N-) mediante espectroscopia de FTIR.

No se detectaron en GC/MS lo cual puede deberse a la descomposición de esta clase de compuestos a temperaturas de entre 190 y 200 °C. Sin embargo los componentes detectados en las muestras de reacción fueron los mismos que los observados en los controles introducidos también a dicho instrumento.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Couper, A. “Electrode Materials for electrosynthesis”, Chem. Rev., Vol. 90, 1990, pp. 837-865.
2. Fontana-Uribe B., “Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry”, Green Chemistry, Vol. 12, 2010, pp. 2009-2019.
3. Fontana-Uribe B., “Síntesis orgánica electrolizando moléculas”, Química Central, Vol. 3,2, 2013, pp. 33-42.
4. Paddon C, “Towards paired and coupled electrode reactions for clean organic microreactorelectrosynthesis”, Journal of applied electrochemistry, Vol. 36, 61, 2006, pp. 617-634.
5. Siggia S. “Quantitative organic analysis: via functional groups”. John Wiley and Sons, Nueva York, EUA, 1963. pp. 526-529.
6. Soonki W, “Electro organic synthesis utilizing Mg electrodes (II) –Novel synthesis of symmetric azobenzenes from nitrobenzenes”, Bull. KoreanChem. Soc., Vol. 27, 2, 2006, pp. 195-196.
7. Tatsuya S., “Electroorganic synthesis”, 1°, Academic press limited, San Diego, EUA, 1991, pp. 8, 11-19, pp. 64-65.
8. Torii S., *Electroorganic reduction synthesis*, (Wiley-VCH, Tokio, Jap, 2006), vol. 1, pp. 190-191.