



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

OXIDACION DE AMINAS AROMATICAS
FLUORADAS CON FERRICIANURO DE POTASIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

CONCEPCION MEDINA ESTRADA

PROFESOR: DRA. ELISA LEYVA RAMOS

PROFESOR: M.C. SOCORRO LEYVA RAMOS

SAN LUIS POTOSI, S.L.P. JUNIO DE 1995

T
QD3
.E7
M5
C.1





1080076431



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**OXIDACION DE AMINAS AROMATICAS
FLUORADAS CON FERRICIANURO DE POTASIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

MA. CONCEPCION MEDINA ESTRADA

ASESOR: DRA. ELISA LEYVA RAMOS
COASESOR: M.C. SOCORRO LEYVA RAMOS

SAN LUIS POTOSI, S.L.P. JUNIO DE 1995

T
QD341
E7
M5



ESTA TESIS LA DEDICO...

Especialmente a mi **MADRE** que me dió el ser, gracias por tu amor, paciencia, apoyo y consejos, para tí con mucho cariño.

A tí **PADRE** que incondicionalmente me tendiste tu mano siempre que te necesite durante toda mi carrera.

A mis **HERMANOS** Armando, Lupita y Leonor con cariño.

A la persona que gracias al impulso constante he logrado metas, con amor para quien ahora es mi **ESPOSO** Héctor Martín.

AGRADECIMIENTOS:

A la Dra. Elisa Leyva Ramos que me brindó todo su apoyo, comprensión, paciencia y que confió en mí.

A la M.C. Socorro Leyva Ramos que gracias a su ayuda y paciencia he logrado terminar la tesis.

A la Q.F.B. Elena Monreal García por ser tan optimista y positiva conmigo, gracias por su colaboración en el desarrollo de esta investigación.

A la M.C. Leticia Yañez Estrada y a la M.C. María Deogracias Ortiz Pérez, por los análisis de Espectrometría de Masas.

A la compañía BRUKER, por el análisis de ^{19}F .

Al DR. Federico García del Instituto de Química por el análisis de RMN de ^1H y ^{19}F .

Al Q. Héctor M. Mendoza Candelaria por la obtención de los espectros de IR.

A todos mis profesores de la Facultad de Química por transmitirme sus conocimientos.

Esta tesis fue financiada con apoyos económicos de CONACYT (Convenio 0762-M 9109) y de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (Convenio C93-FAI-06-2.49).

**Vengo, pero no sé de dónde;
soy, y no sé quién;
vivo, pero no sé cuánto;
muero, y no sé cuándo;
voy, pero no sé a dónde;
y, así, me maravillo de mi propia alegría.**

Versos populares medievales

INDICE

I.	ANTECEDENTES	1
II.	OBJETIVO	10
III.	PARTE EXPERIMENTAL	
	III. 1 METODOS GENERALES	12
	III. 2 PROCEDIMIENTO GENERAL DE OXIDACION EN KOH	14
IV.	DISCUSION Y RESULTADOS	
	IV. 1 REACCIONES DE OXIDACION	19
	IV. 2 CARACTERIZACION DE COMPUESTOS	27
V.	CONCLUSIONES	36
VI.	BIBLIOGRAFIA	37

APENDICES

A.	ESPECTROS DE I.R.	39
B.	ESPECTROS DE RMN DE ^1H Y ^{19}F	49
C.	ESPECTROS DE MASAS	64

1. ANTECEDENTES

1.1 OXIDACIONES DE AMINAS PRIMARIAS AROMATICAS CON DIOXIDO DE MANGANESO.

Se ha reportado en la literatura, la oxidación de aminas aromáticas con una gran variedad de agentes oxidantes tales como : dióxido de manganeso,¹ manganato de bario,² cloruro de cromilo,³ tetraacetato de plomo,⁴ óxido de plata⁵ e hipoclorito de sodio.⁶ Sin embargo, los rendimientos que se obtienen con estos oxidantes son generalmente bajos especialmente en la oxidación de aminas aromáticas fluoradas debido a la poca solubilidad que tienen estas aminas en agua, solvente en el cual la mayoría de los oxidantes son disueltos.

El dióxido de manganeso⁷ ofrece un método simple para oxidar aminas aromáticas primarias sustituidas al correspondiente azobenceno (Figura 1) . Se propone que la oxidación ocurre en la superficie del dióxido de manganeso debido a la adsorción sucesiva de dos moléculas de anilina, o por adsorción simultánea de estas en dos sitios activos adyacentes. El dióxido de manganeso es preparado por la reacción del sulfato de manganeso con permanganato de potasio e hidróxido de sodio.⁸

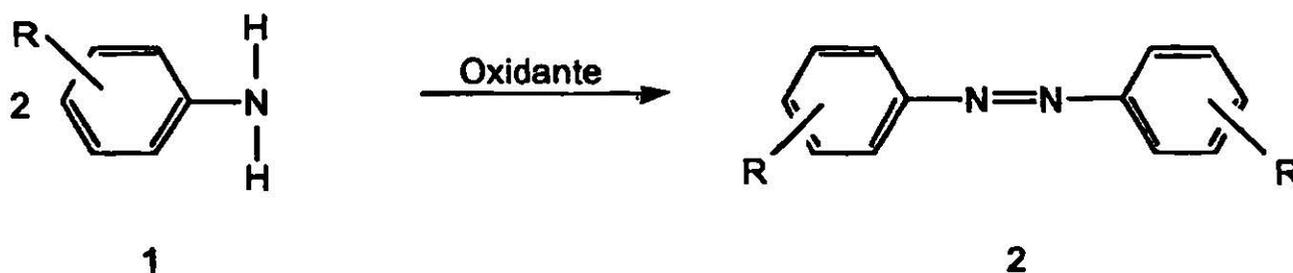


Figura 1

1.2 OXIDACIONES CON MANGANATO DE BARIO.

El manganato de bario se ha propuesto como un sustituto del dióxido de manganeso para determinar oxidaciones de compuestos orgánicos,² ya que presenta ventajas tales como:

- a) Su preparación y aislamiento es más fácil que la del dióxido de manganeso, el manganato de bario es un reactivo muy estable, activo y puede guardarse por meses.
- b) La relación de anilina-oxidante es de un rango de 1:1 a 1:10 para el manganato de bario mientras que para el dióxido de manganeso dicho rango va de 1:5 a 1:50.
- c) Las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos con manganato de bario son más rápidas y se llevan a cabo con rendimientos más altos que las reacciones de oxidación con dióxido de manganeso.

1.3 MIGRACIONES EN OXIDACIONES DE ANILINAS TRISUSTITUIDAS.

Las aminas aromáticas primarias sustituidas con grupos metilo en posiciones orto son oxidadas en condiciones ligeramente ácidas con migraciones de los sustituyentes. La 2,4,6-trimetil anilina es oxidada con ferricianuro de potasio en presencia de acetato de amonio en una mezcla de metanol-agua. En esta reacción se obtienen tres productos con rendimientos del 1.5, 5.4, y 17 % respectivamente⁹ (Figura 2). Los productos fueron caracterizados por medio del Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear. Otras reacciones de oxidación que involucran migraciones han sido estudiadas usando como agente oxidante dicromato de potasio.⁹

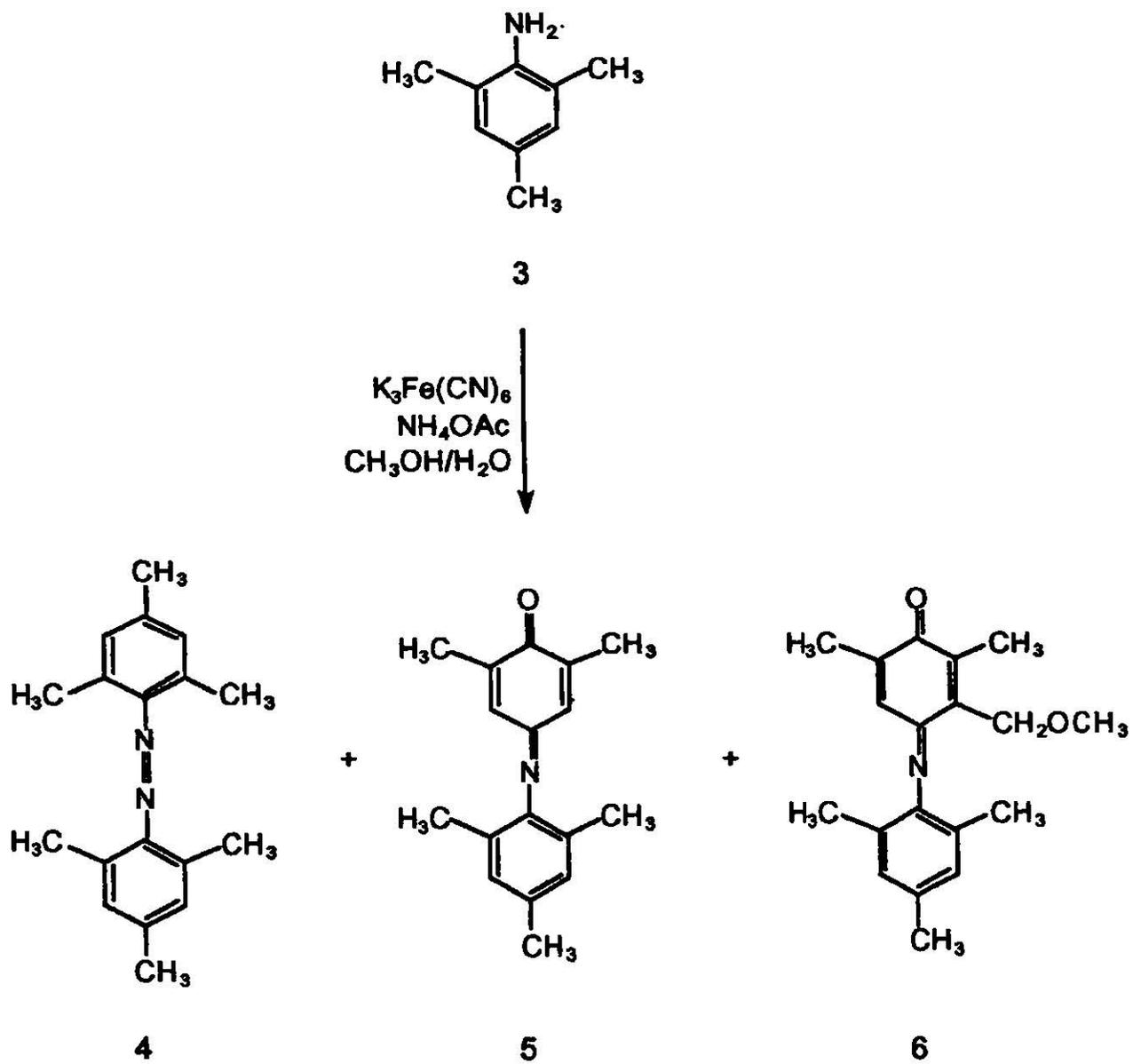


Figura 2

1.4 OXIDACION DE AMINAS AROMATICAS CON CLORURO DE CROMILO.

En el caso de la oxidación de aminas primarias aromáticas con cloruro de cromilo se han obtenido como productos principales las benzoquinonas correspondientes, obteniéndose también azobencenos pero en bajos rendimientos.³ Los mecanismos sugeridos para la oxidación de aminas involucran la formación de intermediarios tales como radicales anilinos,^{10, 11, 12} o cationes anilino.^{13, 14, 15, 16} Proponiéndose la formación de radicales anilino para las reacciones donde los compuestos azo son formados con buenos rendimientos¹⁷ y la formación de cationes anilino se sugiere cuando las benzoquinonas se obtienen en altos rendimientos.³

Para la oxidación de anilinas con cloruro de cromilo se ha encontrado que ambos mecanismos están presentes en la reacción de oxidación encontrándose que las anilinas con grupos electroatrayentes reaccionan más lentamente que las que tienen grupos electrodonadores frente al cloruro de cromilo.³ Esto sugiere que el primer paso de la reacción de oxidación es un proceso de coordinación Anilina-Oxidante debido a la naturaleza electrodonadora de la anilina y electroatrayente del oxidante^{18, 19, 20} :

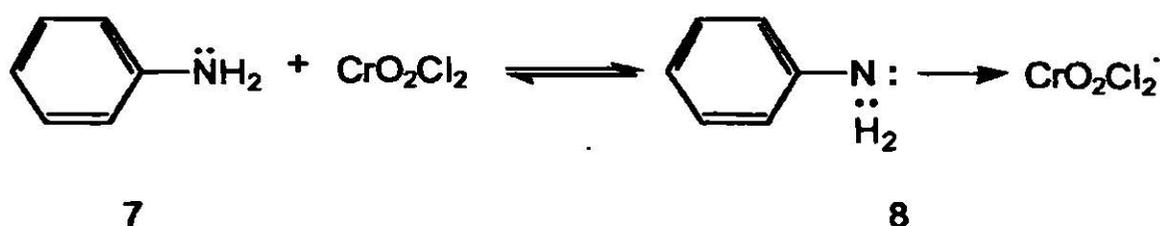


Figura 3

Para la oxidación de anilinas con cloruro de cromilo se ha propuesto el mecanismo mostrado en la Figura 4, donde la formación de cationes se ve favorecido por bases fuertes y la de radicales por bases débiles.³

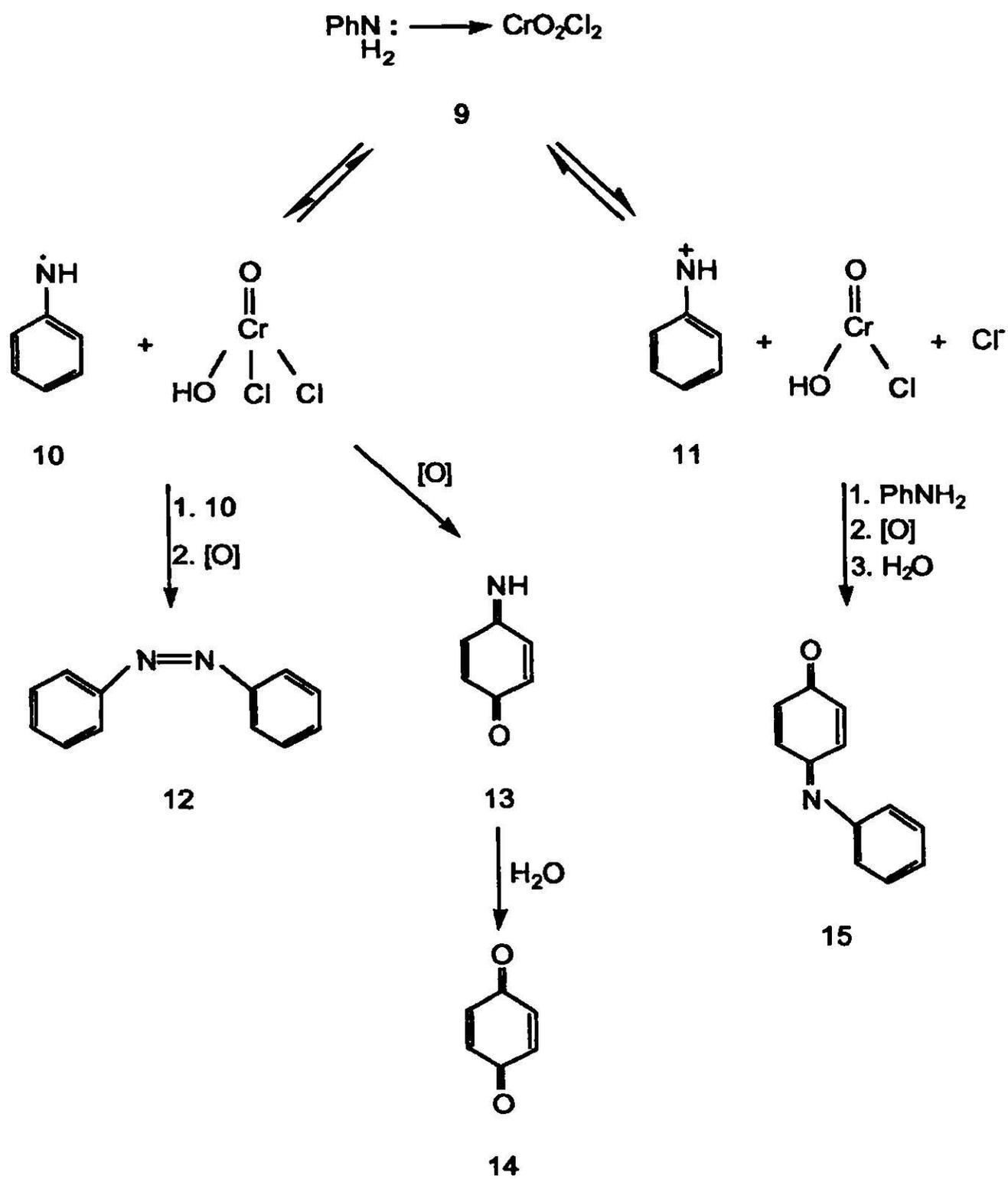


Figura 4

1.5 EMPLEO DEL OXIDO DE PLATA II COMO AGENTE OXIDANTE.

Se realizaron oxidaciones con óxido de plata de diferentes compuestos funcionales,²¹ entre ellos aminas, donde el principal producto ha sido el correspondiente azoderivado en rendimientos de hasta el 59 %. Esta reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a temperatura de ebullición de varios solventes como éter etílico, acetona, cloroformo, metanol o benceno observándose los mejores rendimientos con este último solvente.⁵

1.6 OXIDACION CON TETRA ACETATO DE PLOMO.

En un experimento reportado en la literatura se efectuó la oxidación de anilinas sustituidas con tetra acetato de plomo en ácido acético y se observó que el consumo inicial de $Pb(OAc)_4$ es rápido y es seguido por una reacción lenta durante varios días.⁴ En este experimento se tuvieron rendimientos variables de azocompuestos dependiendo de los sustituyentes presentes en la anilina; presentado los más altos rendimientos, los compuestos con sustituyentes electroattractores en el anillo. El mecanismo de oxidación propuesto es el siguiente:

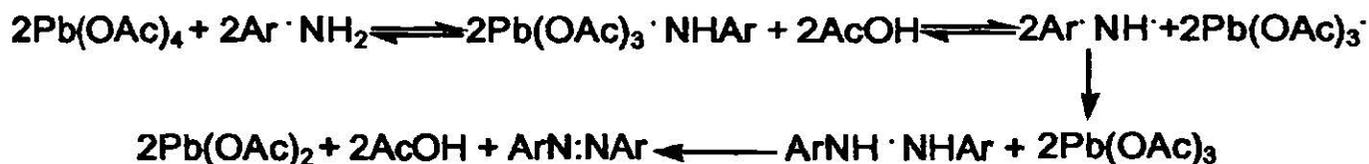


Figura 5

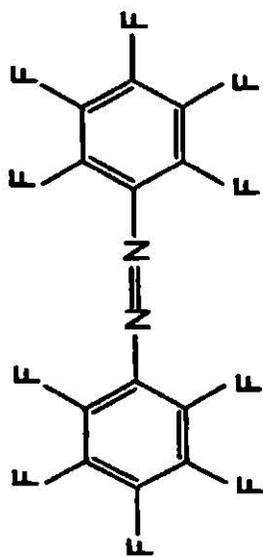
Esto es parcialmente confirmado por la oxidación del hidrazobenceno al compuesto azo con tetra acetato de plomo en ácido acético en un rendimiento del 95 %.

Como en la oxidación de la anilina con tetra acetato de plomo se aísla azobenceno con un rendimiento del 5% se puede concluir que el Intermediario radical propuesto debe participar en otras reacciones laterales. Se ha reportado que en la oxidación de pentafluoroanilina con tetraacetato de plomo en benceno a reflujo se obtiene el decafluoroazobenceno con un rendimiento de 48% y octafluorofenazina con un rendimiento del 28% (Figura 6).²²

1.7 OXIDACION CON HIPOCLORITO DE SODIO.

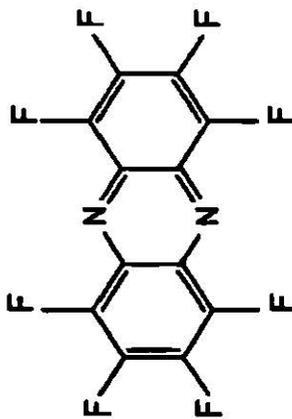
Se ha realizado la oxidación de pentafluoroanilina con hipoclorito de sodio en solución acuosa obteniéndose el decafluoroazobenceno con un rendimiento del 25%, un rendimiento similar se obtiene cuando en lugar de hipoclorito de sodio es empleado hipobromito de sodio.⁶ Posteriormente se observó que usando el hipoclorito de sodio y un catalizador de transferencia de fase se obtiene el decafluoroazobenceno con un rendimiento del 21%.

Se ha propuesto un mecanismo para explicar la oxidación de pentafluoroanilina que se muestra en la Figura 7. En este mecanismo, un hidrógeno de la anilina es sustituido por cloro y se lleva a cabo una eliminación alfa para producir un singulete. Este singulete puede experimentar un ataque nucleofílico en el nitrógeno por una molécula de pentafluoroanilina para producir un hidrazobenceno, compuesto que experimenta una oxidación posterior a decafluoroazobenceno. El singulete puede también ser atacado por la pentafluoroanilina en la posición orto, seguida de una eliminación de HF, cierre electrocíclico del anillo y una última eliminación de HF para producir la octafluorofenazina.²³

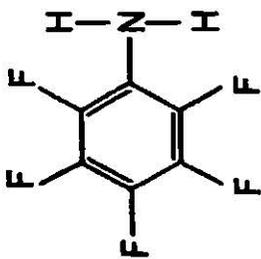


17

+



18



16

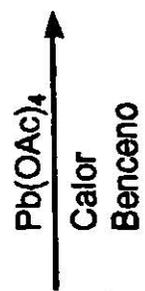


Figura 6

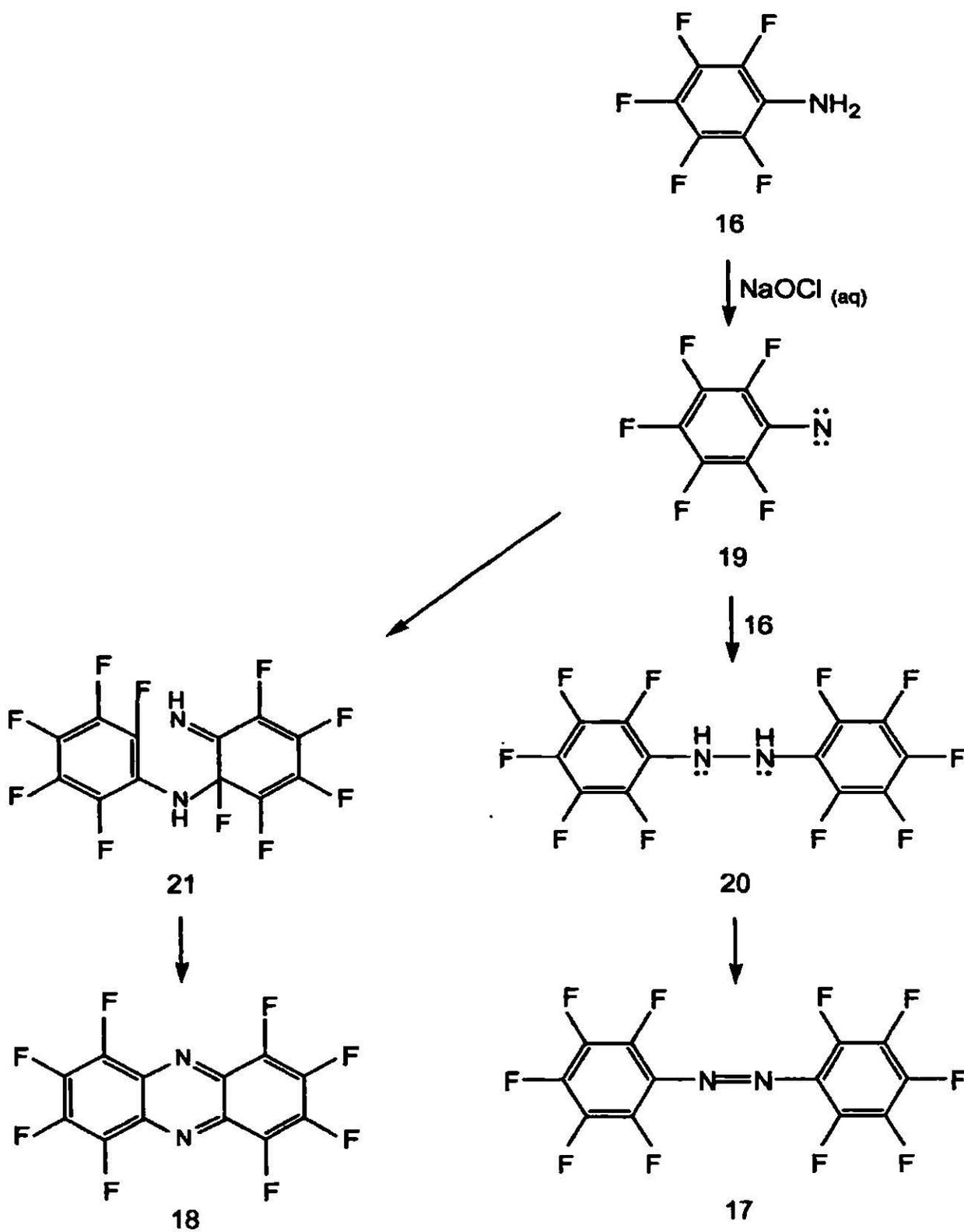


Figura 7

II. OBJETIVO

La naturaleza de los productos de oxidación de aminas aromáticas depende del tipo de oxidante utilizado y de las condiciones de reacción en que se realiza. Algunos agentes comúnmente usados en la oxidación de anilinas para la obtención de azocompuestos son : dióxido de manganeso,¹ tetraacetato de plomo,⁴ borato de sodio²⁴ y feniliodoacetato.²⁵

Se sabe que la importancia de los compuestos azobencenos ha radicado por muchos años en su aplicación como colorantes, los cuales tienen generalmente estructuras bastante complicadas que se logran mediante reacciones entre compuestos que se conocen como intermediarios. La mayoría de ellos son aromáticos con sustituyentes como $-NH_2$, $-OH$, $-NO_2$ y $-SO_3H$, que alteran la reactividad de los compuestos cíclicos y a veces el color del colorante. Algunos colorantes tienen usos especializados como detectores de radiación y fotosensitivos para papeles y carteles. En la literatura se ha encontrado que los hidroxifluoroazobencenos tienen aplicaciones en procesos bioquímicos ya que son solubles a pH fisiológico. Se ha observado que estos compuestos inhiben la acción enzimática en la biosíntesis de esteroides por lo que se ha sugerido su uso en el tratamiento de cáncer de la próstata.²⁶

En una investigación reciente²⁷ se realizaron oxidaciones de aminas aromáticas primarias, tales como: o-toluidina, p-toluidina, anilina y pentafluoroanilina con ferricianuro de potasio en hidróxido de potasio o en tetrabutilamonio usando como medio de reacción etanol-agua. Observandose que la oxidación en hidróxido de potasio produce azobencenos aromáticos con rendimientos moderados, mientras que con la sal tetrabutilamonio no se obtuvieron los azobencenos esperados, en éste caso se obtuvo la fenazina correspondiente o sin reacción.

Esta investigación es una continuación del trabajo²⁷ antes mencionado y los objetivos principales son :

a) Determinar la oxidación de aminas primarias mono y disustituídas con flúor en el anillo aromático tales como : 2-fluoroanilina, 3-fluoroanilina, 4-fluoroanilina, 2,4-difluoroanilina, 2,5-difluoroanilina, 2,6-difluoroanilina y 3,4-difluoroanilina con ferricianuro de potasio, hidróxido de potasio y etanol-agua como medio de reacción. La elección del oxidante se debe principalmente a que hay muy poca información en la literatura acerca del uso del ferricianuro de potasio.

b) Caracterizar los compuestos obtenidos por estudios espectroscópicos de IR, UV, RMN ¹H, RMN ¹⁹F y Masas.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. 1 METODOS GENERALES

Los puntos de fusión se midieron en el aparato MELTEMP SYBRON/THERMOLINE. Las sustancias usadas en el desarrollo de este trabajo fueron adquiridas de la Compañía de Aldrich. Los solventes son obtenidos en Productos Químicos Monterrey, S.A. (reactivos analíticos para uso en el laboratorio).

Para la separación y purificación de los productos de oxidación se utilizó cromatografía en columna, para la cual se usó una columna de vidrio (el chaleco es de 45 cm ó 20 mm de diámetro exterior, 15 mm de diámetro interior con llave de teflón) empacada con sílica - gel (0.2 - 0.5 mm. ó 35 - 70 mallas ASTM).

La cromatografía de capa fina se realizó en cromatofolios de marca Merck (Kieselgel 60F₂₅₄ de 5 cm x 2 cm).

Para la cromatografía preparativa se usaron cromatofolios de marca Merck (Kieselgel 65F₂₅₄ de 20 cm x 20 cm), donde la muestra es aplicada sobre la línea base de la placa siendo esta colocada en una cubeta de vidrio que contiene hexano, el cual es la fase móvil de la cromatografía preparativa. Después se procede a raspar el área que contiene cada compuesto de la cromatoplaque, se agita con hexano, se filtra y por último se concentra para obtener el compuesto puro.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro NICOLET (205 FT - IR).

Los espectros de UV se obtuvieron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-160, usando como disolvente hexano.

Los espectros de RMN de ^1H se efectuaron en un espectrómetro Varian EM-200 utilizando como disolvente cloroformo deuterado y tetracloruro de carbono con tetrametilsilano como referencia interna. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm a partir del tetrametilsilano. La multiplicidad de las señales se indican por medio de abreviaturas tales como: (s) simple, (d) doble, (t) triple, (c) cuadruple, (q) quintuple y (m) múltiple.

Los espectros de RMN ^{19}F se realizaron en un espectrómetro Bruker AC 250 con PROBE (5MM QPN). Los desplazamientos químicos se reportaron con respecto al ácido trifluoroacético o hexafluorobenzeno.

Los espectros de Masas se determinaron en un Cromatógrafo de Gases Hewlett Parckard 5971 acoplado a un detector de Masas cuadrúpolo. Se utiliza Helio como gas de acarreo y una columna de fenilmetilsilicón (AS-5) como fase estacionaria.

III.2 PROCEDIMIENTO GENERAL DE OXIDACION EN KOH

En este proyecto se realiza la oxidación de una serie de anilinas fluoradas (Figura 8) utilizandose ferricianuro de potasio ($K_3Fe(CN)_6$) como oxidante.

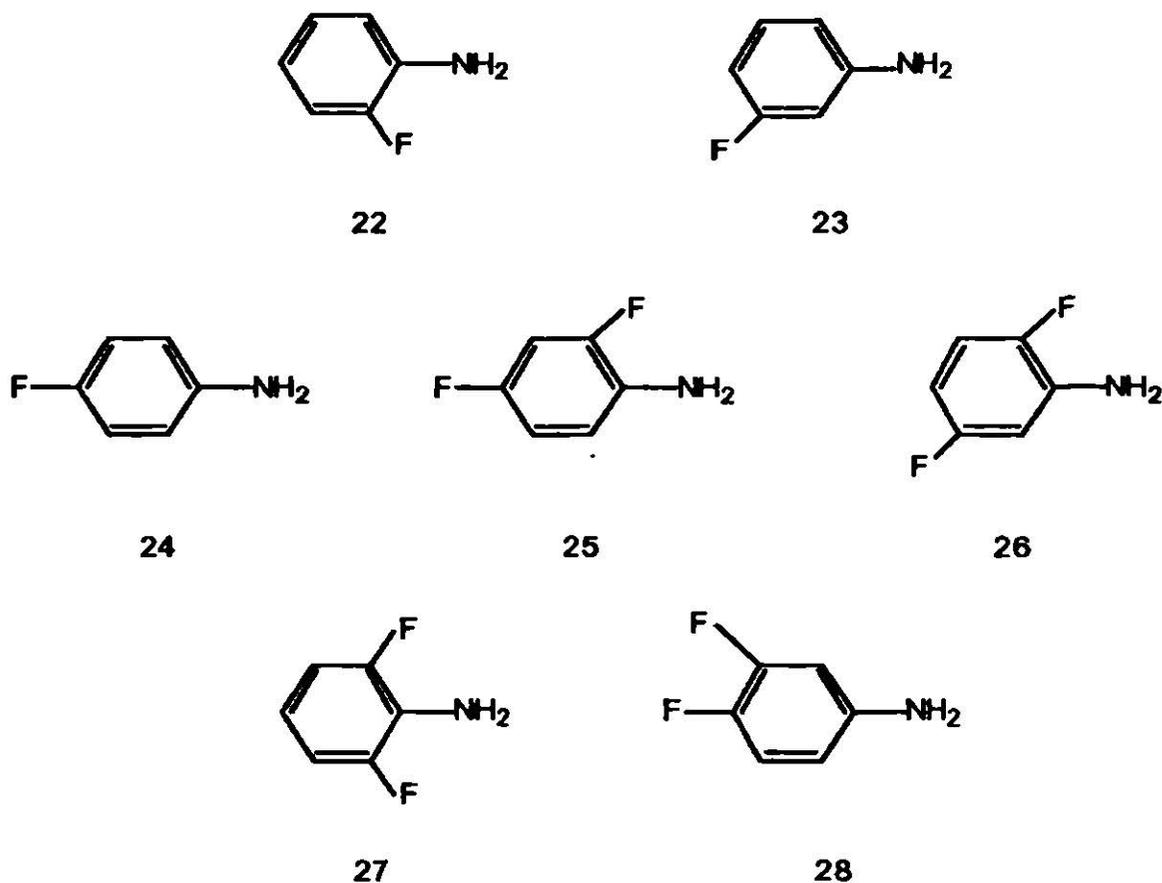


Figura 8

Para ello se montó el equipo mostrado en la Figura 9, consistente en un matraz balón de 250 ml, al cual se adicionaron los siguientes reactivos : 25 g de ferricianuro de potasio, 5 g de hidróxido de potasio, 1 ml de amina aromática fluorada y el medio de reacción etanol-agua 50/50 ml.

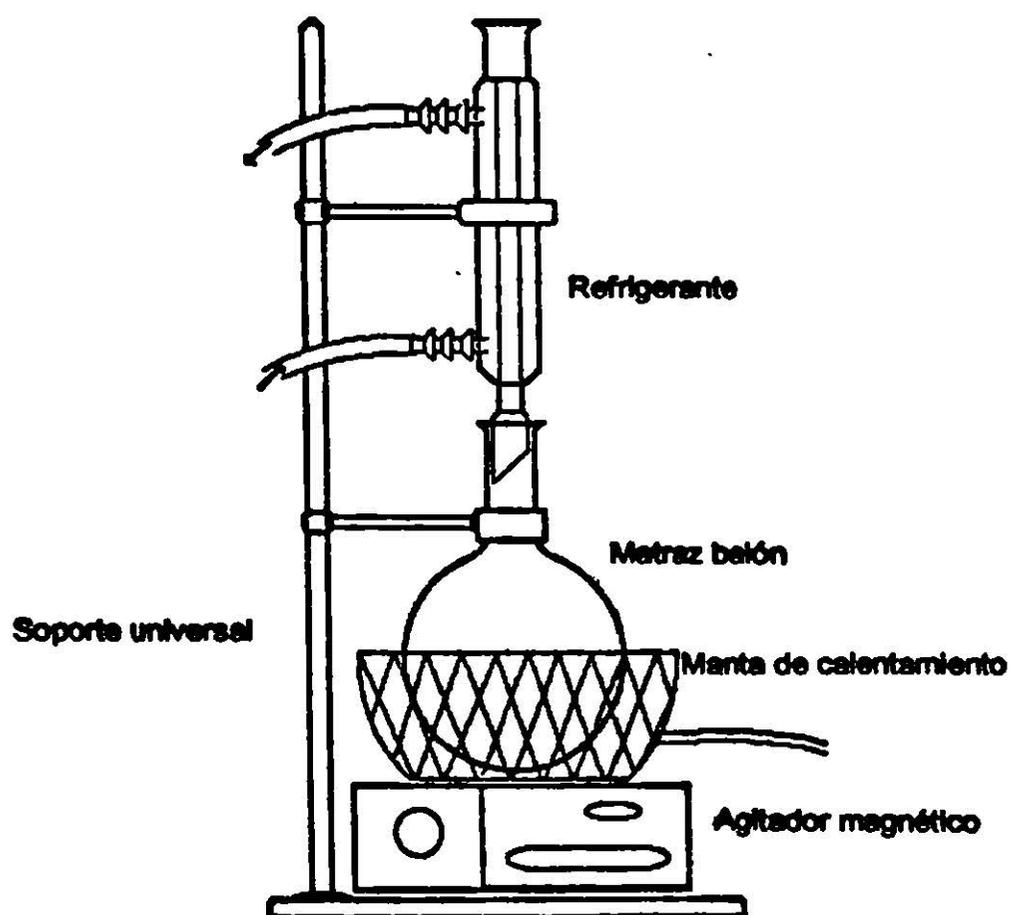


Figura 9

La mezcla se refluja entre 6-8 hrs. a temperatura moderada; transcurrido ese tiempo, la mezcla se deja enfriar y se filtra para eliminar residuos de oxidante. El filtrado obtenido es lavado varias veces con cloroformo, eliminando en cada caso la capa acuosa.

Posteriormente, la fase orgánica es analizada por cromatografía de capa fina para saber las condiciones adecuadas para la separación de los productos de oxidación por cromatografía en columna. Una vez que la fase orgánica ha sido analizada, se seca con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y se concentra por medio del rotavapor BUCHI RE III. Luego de eliminar la mayor parte de disolvente, se agrega sílica a la muestra y se aplica esta en forma sólida a una columna de vidrio empacada con sílica-gel y un solvente poco polar.

La separación de los diferentes productos de reacción es por medio de solventes con diferentes grados de polaridad. Las fracciones colectadas en tubos de ensaye se analizan por cromatografía de capa fina para determinar la pureza del producto. Los productos que no fueron purificados por cromatografía de columna se purificaron por cromatografía preparativa. Se obtuvieron productos cristalinos que fueron caracterizados por punto de fusión, Espectroscopía Infrarroja (IR), Ultravioleta (UV), Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Flúor (RMN¹H y ¹⁹F) y Espectroscopía de Masas. Los patrones de fragmentación observados para los productos de oxidación se encuentran en Figuras 10 y 11.

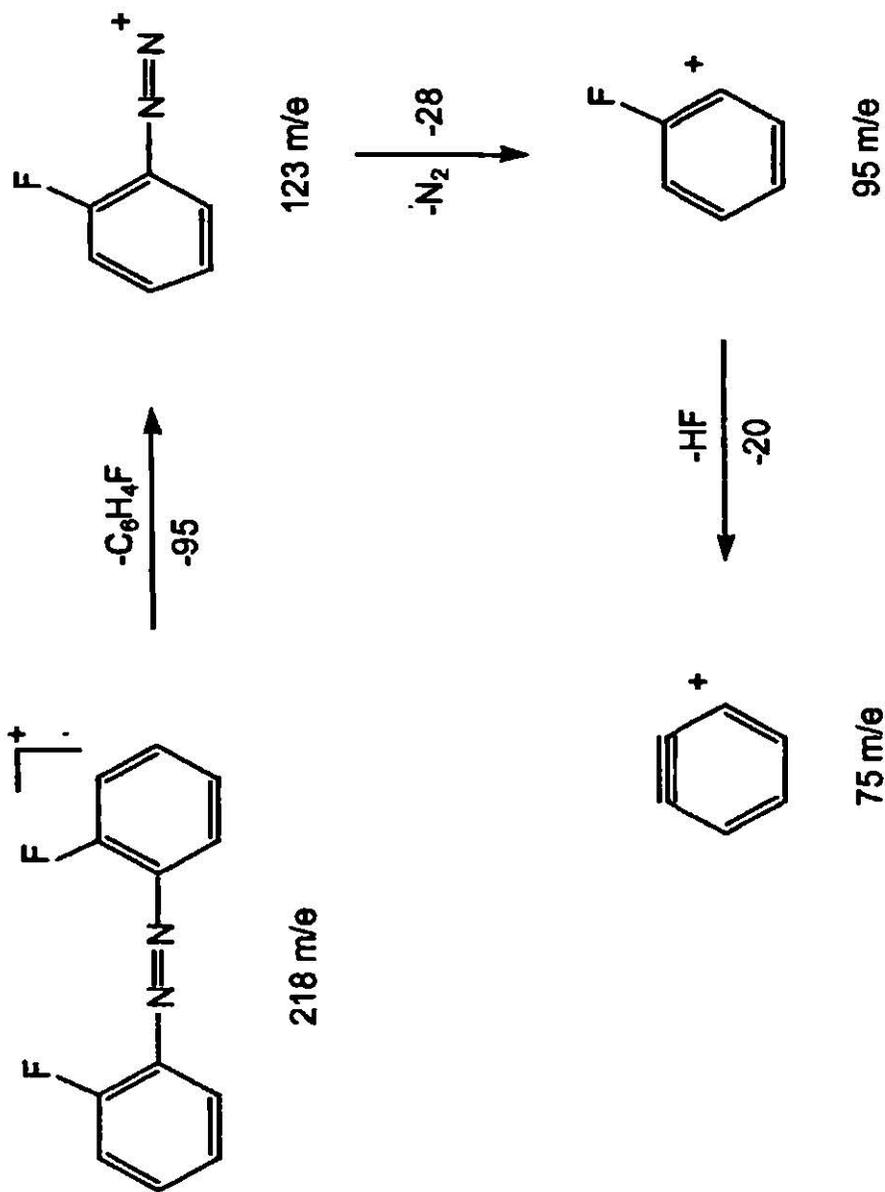


Figura 10

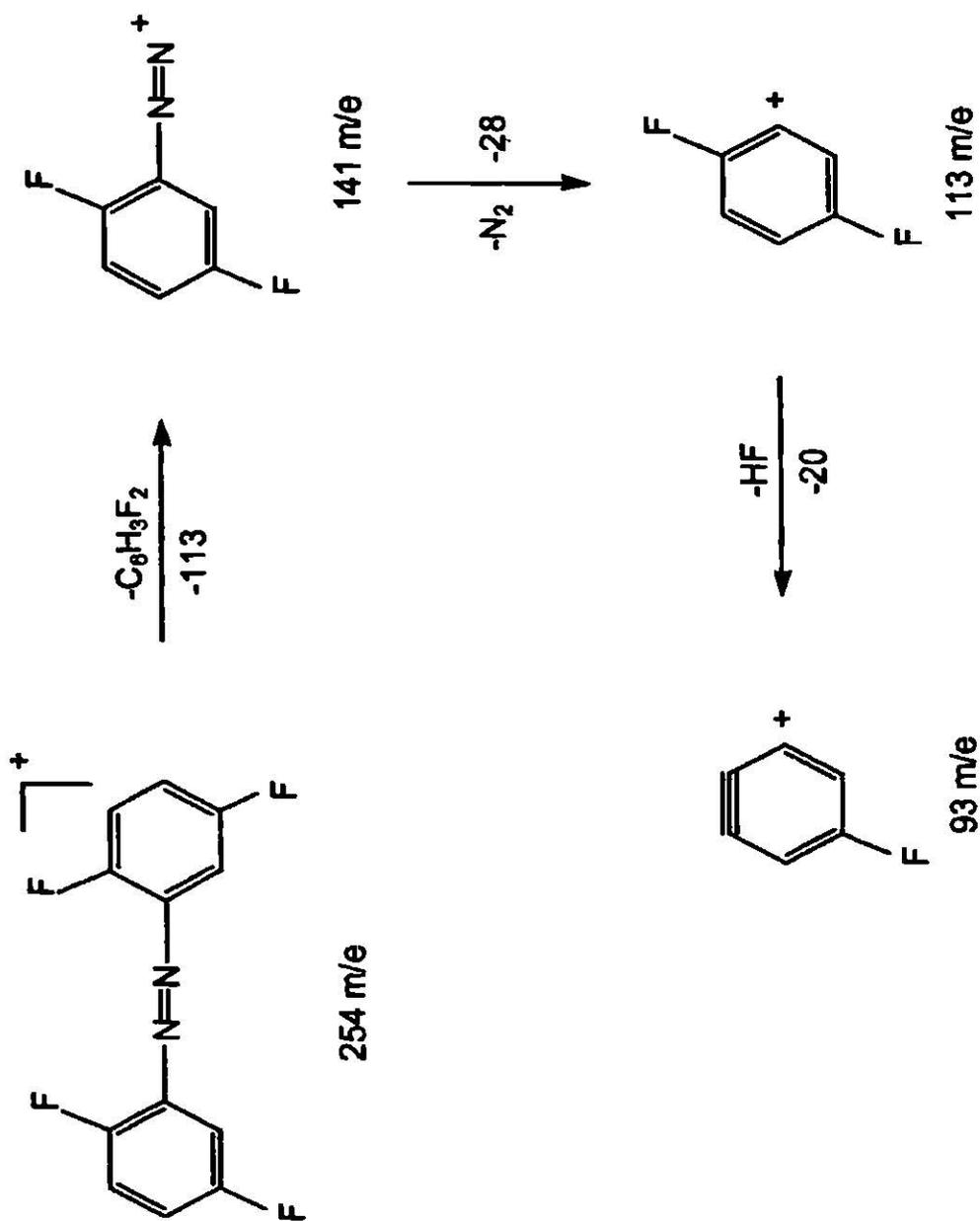


Figure 11

IV. DISCUSION Y RESULTADOS

IV. 1. REACCIONES DE OXIDACION

IV. 1.1 2 - FLUOROANILINA (22).

La oxidación de la 2-fluoroanilina (Figura 12), se realizó por la adición de 25 g (0.076 moles) de ferricianuro de potasio y 5 g (0.018 moles) de hidróxido de potasio a 1.15 g (0.01 moles) de 2-fluoroanilina (22) en un medio de reacción etanol-agua 50/50, Luego de 6 a 8 hrs. de reflujo se obtuvo bajo las condiciones señaladas en la parte experimental, la muestra sólida que fue aplicada a una columna de cromatografía en la cual se realizó la separación del producto principal de reacción con hexano 100 %.

En esta oxidación se obtuvo el 2,2'-difluoroazobenceno (29) en forma de cristales color naranja con punto de fusión de 94-96 °C y rendimiento del 40 %, además de este se formo una mezcla de productos no identificados.

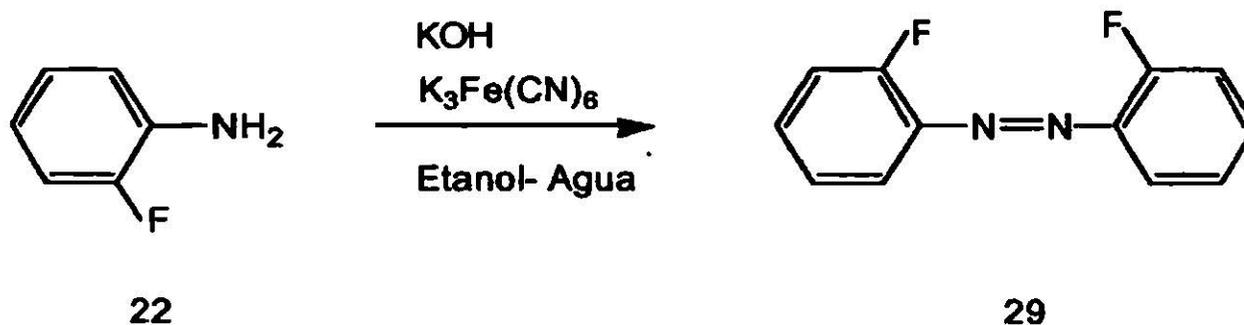


Figura 12

IV. 1.2. 3 - FLUOROANILINA (23).

Para llevar a cabo la oxidación de la 3-fluoroanilina (Figura 13) se hicieron reaccionar 1.16 g (0.01 moles) de la amina fluorada (23), 25 g (0.08 moles) de ferricianuro de potasio y 5 g (0.02 moles) de hidróxido de potasio en un medio de reacción etanol-agua 50/50. Después de 6-8 hrs de reflujo según las condiciones señaladas en la parte experimental se obtiene una mezcla de color café oscuro. El producto principal fue aislado a través de una columna de separación por medio de hexano 100% obteniendo cristales finos color naranja con punto de fusión de 70-72 °C y rendimiento del 40 %. El producto fue el 3,3'-difluoroazobenceno (30).

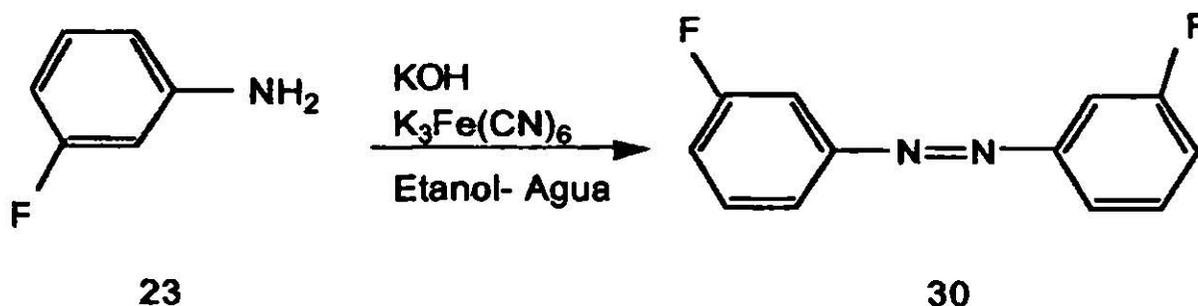


Figura 13

IV. 1.3. 4 - FLUOROANILINA (24).

En la oxidación de 4-fluoroanilina (Figura 14) fue necesario reaccionar 1.17 g (0.01 moles) de la anilina (24) con 25 g (0.08 moles) de ferricianuro de potasio en presencia de 5 g (0.02 moles) de hidróxido de potasio, teniendo como medio de reacción etanol-agua (50/50) bajo las condiciones establecidas en la parte experimental.

La separación y purificación del producto principal de la reacción se realizó por cromatografía en columna, con la adición continua de disolventes, empezando con hexano 100 %, seguida de una mezcla cloroformo-hexano y terminando con cloroformo 100 %. Las fracciones recolectadas fueron analizadas por cromatografía de capa fina. En ésta reacción únicamente se obtuvo un producto, el 4,4'-difluoroazobenceno (31), el cuál fue separado por medio de hexano 100 %. Dicho compuesto se obtiene en forma de cristales pequeños color naranja con punto de fusión de 99-100 °C y rendimiento del 90 %.

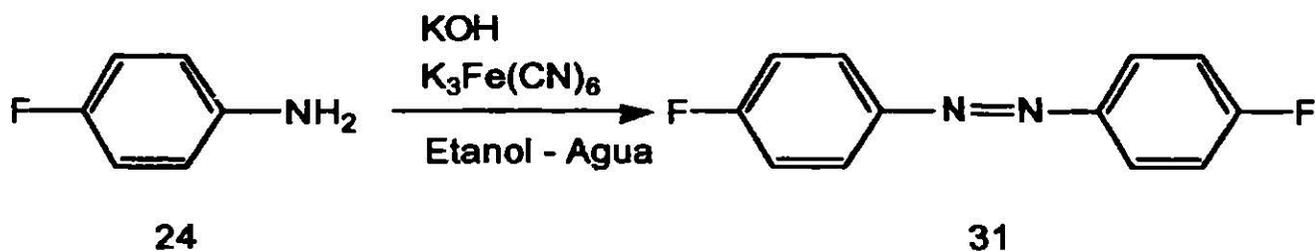


Figura 14

IV. 1.4. 2,4-DIFLUOROANILINA (25).

En la oxidación de 2,4-difluoroanilina (Figura 15) se reaccionaron 1.3 g (0.01 moles) de la anilina fluorada (25), 25 g (0.08 moles) de ferricianuro de potasio y 5 g (0.02 moles) de hidróxido de potasio en un medio de reacción etanol-agua 50/50. Después de seguir las condiciones señaladas en la parte experimental se observó la formación de dos productos. El primer producto se obtuvo en forma de cristales finos color naranja con punto de fusión de 150-152 °C con rendimiento del 42%. Estos cristales se separaron de la mezcla de reacción con hexano 100 % en una columna de cromatografía. El producto resultante es el 2,2',4,4' tetrafluoroazobenceno (32). El segundo producto se separó en otra columna usando cloroformo 100% obteniendo cristales finos color amarillo con punto de fusión de 167-171 °C y rendimiento del 10 %. Este producto fue la fenazina correspondiente (33).

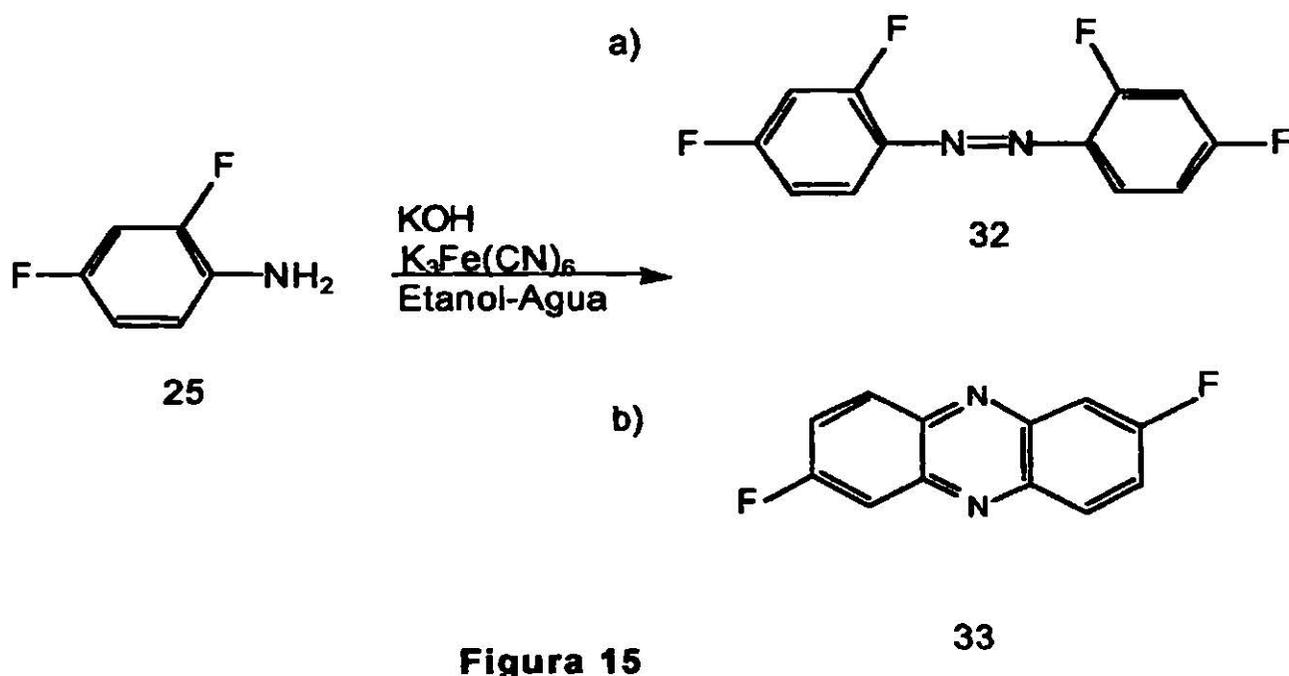


Figura 15

IV. 1.5. 2,5-DIFLUOROANILINA (26).

Para efectuar la oxidación de la 2,5-Difluoroanilina (Figura 16) se hizo reaccionar 1.3 g (0.01 moles) de la anilina fluorada (26), 25 g (0.08 moles) de ferricianuro de potasio y 5 g (0.02 moles) de hidróxido de potasio, teniendo como medio de reacción etanol-agua 50/50. La reacción se llevo a cabo bajo las condiciones señaladas en la parte experimental. Finalizado este paso, se observo por cromatografía de capa fina la formación del 2,2',5,5'-tetrafluoroazobenceno (34) separado con hexano 100% en una columna de cromatografía, éste se obtiene en forma de cristales finos color naranja con punto de fusión de 126-130°C y rendimiento del 60 %. Posteriormente se observo un segundo producto impuro color rojo intenso, la polaridad de los solventes utilizados para la separación va desde 10-90 % cloroformo-hexano hasta llegar a cloroformo 100 %. Se utiliza también placa preparativa de sílica gel para separar el producto usando cloroformo 100 % como eluyente. No se logran remover las impurezas del producto por este método.

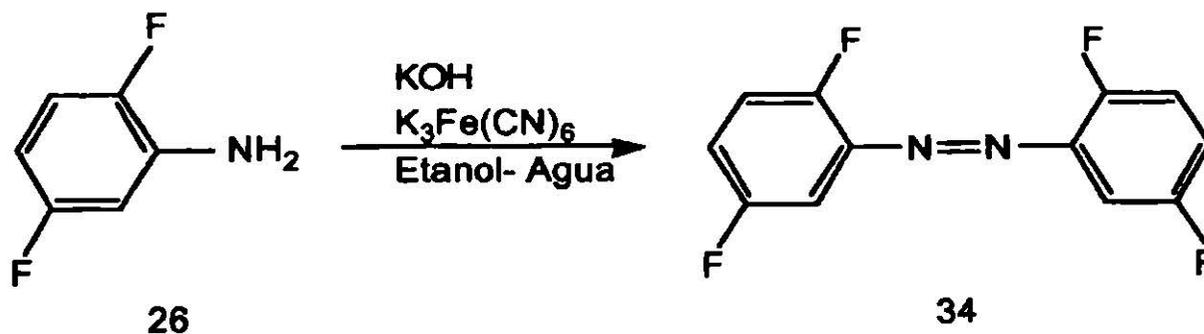
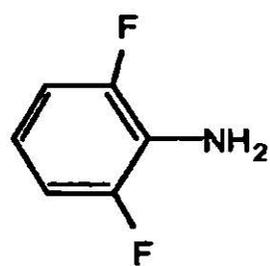


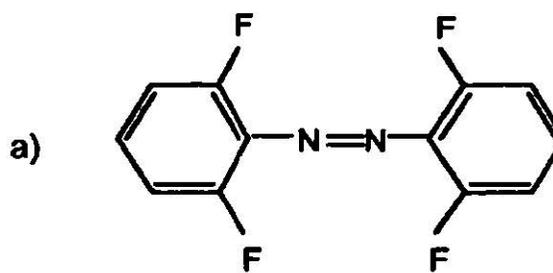
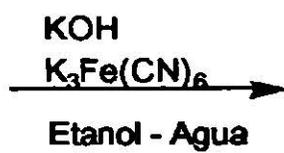
Figura16

IV. 1.6. 2,6 - DIFLUOROANILINA (27).

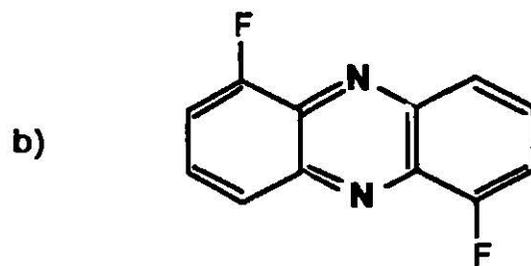
En la oxidación de 2,6-Difluoroanilina (Figura 17) fue necesario reaccionar 1.2 g (0.1 moles) de anilina (27) con 25 g (0.08 moles) de ferricianuro de potasio en presencia de 5 g (0.02 moles) de hidróxido de potasio teniendo como medio de reacción etanol-agua (50/50) según las indicaciones de la parte experimental. La separación de los productos obtenidos en la reacción se realizó por cromatografía en columna con la adición continua de disolventes empezando con hexano 100 %, seguida de una mezcla cloroformo - hexano terminando con cloroformo 100 %. El primer producto separado fue el 2,2',6,6'-tetrafluoroazobenceno (35). Este producto se obtiene en forma de cristales finos color naranja con punto de fusión de 120-123°C y rendimiento del 52 %. El bajo porcentaje del azocompuesto se debe a la competitividad que hay en la reacción para formar azocompuesto y fenazina ya que la posición de los átomos de flúor favorecen la formación de ambos. El segundo producto separado en columna cromatográfica fue la fenazina (36), compuesto que se purifica en placas preparadas con sílica-gel utilizando una mezcla de cloroformo-hexano 50/50. Este producto fue obtenido en forma de cristales finos color amarillo con punto de fusión de 205-206 °C y rendimiento del 10 %.



27



35



36

Figura 17

IV. 1.7. 3,4-DIFLUOROANILINA (28).

Para la oxidación de la 3,4-difluoroanilina (Figura 18) se hicieron reaccionar 1.3 g (0.01 moles) de la anilina fluorada (28) con 5 g (0.02 moles) de hidróxido de potasio y 25 g (0.08 moles) de ferricianuro de potasio en un medio de reacción etanol-agua 50/50. La separación y purificación del producto obtenido, 3,3',4,4'-tetrafluoroazobenceno (37) se realizó en una columna de separación con hexano 100 %, los cuales fueron cristales finos color naranja con punto de fusión de 70-72 °C y rendimiento del 60 %. En esta reacción, además del azobenceno se obtuvo una mezcla de productos no identificados.

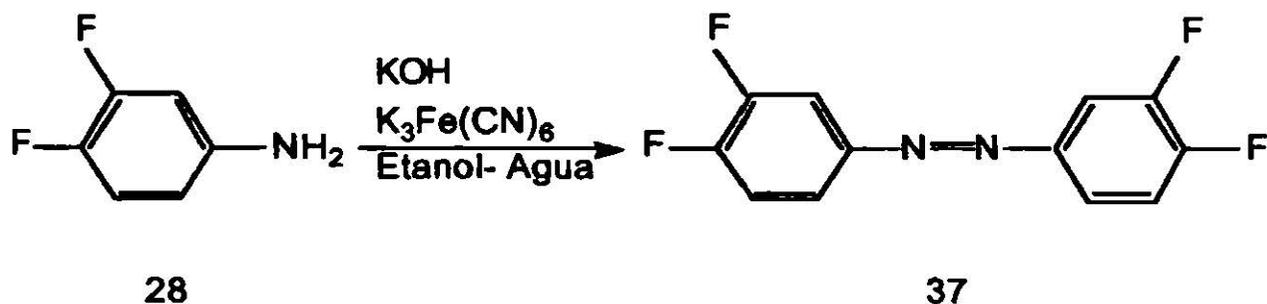
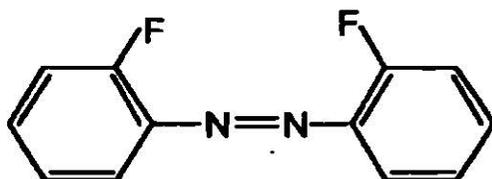


Figura 18

IV.2. CARACTERIZACION DE COMPUESTOS



29

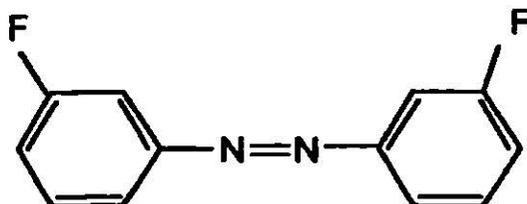
2,2'-Difluoroazobenceno (29) se obtuvo en forma de cristales color naranja con punto de fusión de 94-96 °C.

En el espectro de I.R. (Figura 19) se localizo tanto la presencia de una banda a 760.7 cm^{-1} como sobretonos en la región de 2000 a 1667 cm^{-1} todas estas bandas de absorción son características de benceno ortosustituído. También se observo la presencia de un par de bandas C=C que corresponden a 1591.1 y 1483.7 cm^{-1} respectivamente. Por último se localiza una banda C-F a 1219.3 cm^{-1} .

En el espectro de ^1H RMN (Figura 28) se observaron dos señales múltiples centradas a 7.5 ppm (m, 4H, aromáticos) y 7.73 ppm (m, 2H, aromáticos) respectivamente; además, de una señal a 8.05 ppm (td, 2H, aromáticos).

En el espectro de ^{19}F RMN (Figura 29) aparece una señal de flúor aromático a -121.3 ppm.

En el espectro de Masas (Figura 42) se presentaron los siguientes picos: 218.0 m/e ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_2^+ \cdot$), 123.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F}^+$), 95.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$), 75.0 m/e (C_6H_3^+).



30

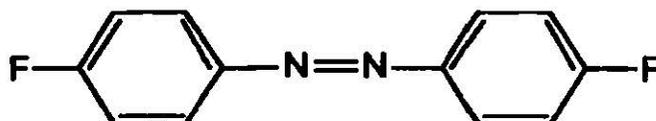
3,3'-Difluoroazobenceno (30) se obtiene en forma de cristales finos color naranja con punto de fusión de 70-72 °C.

En el espectro de I.R. (Figura 20) se localizo la presencia de tres bandas en la región de sobretonos (2000-1667 cm^{-1}), las cuáles son características de benceno metasustituído. Los anillos aromáticos también presentan un par de bandas a 1589.4 y 1468.8 cm^{-1} correspondientes al enlace C=C y el enlace C-F presenta una banda de absorción a 1247.5 cm^{-1} .

En el espectro de ^1H RMN (Figura 30) se observaron cuatro señales centradas a 7.24 (m, 2H, aromáticos), 7.52 (q, 2H, aromáticos), 7.62 (dd, 2H, aromáticos) y 7.78 (d, 2H, aromáticos) respectivamente.

En el espectro de ^{19}F RMN (Figura 31) aparece una señal de flúor aromático a -108.9 ppm.

En el espectro de Masas (Figura 43) se presentaron los siguientes picos: 218.0 m/e ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_2^+$), 123.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F}^+$), 95.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$), 75.0 m/e (C_6H_3^+).



31

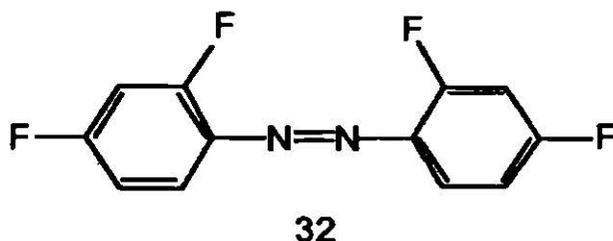
4,4'-Difluoroazobenceno (31) se obtiene en forma de cristales finos color naranja con punto de fusión de 99-100 °C.

En el espectro de I.R. (Figura 21) se localizaron las siguientes bandas : una a 841.8 cm^{-1} ; la cual indica un benceno parasustituído, dicha sustitución es confirmada por las dos bandas obtenidas en la región de sobretonos (2000-1667.0 cm^{-1}). Las bandas correspondientes a C=C se observaron a 1593.0 y 1497.2 cm^{-1} respectivamente y por último se localizó la banda de C-F a 1231.1 cm^{-1} .

En el espectro de ^1H RMN (Figura 32) aparece un triplete a 7.3 ppm (t, 4H, aromático) y una señal múltiple centrada a 8.04 ppm (m, 4H, aromáticos).

En el espectro de ^{19}F RMN (Figura 33) se localiza una señal de flúor aromático a -106.3 ppm.

En el espectro de Masas (Figura 44) se observaron los siguientes picos: 218.0 m/e ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{F}_2^+$), 123.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F}^+$), 95.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$), 75.0 m/e (C_6H_3^+).

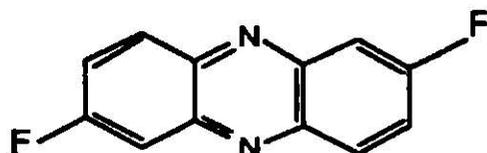


2,2',4,4'-Tetrafluoroazobenceno (32) se presenta en forma de cristales color naranja con punto de fusión de 150-152 °C.

En el espectro de I.R. (Figura 22) se localizo un par de bandas a 1600.0 y 1487.6 cm^{-1} atribuidas a C=C; además, de una banda a 1270.8 cm^{-1} debida a C-F.

En el espectro de ^1H RMN (Figura 34) aparecen dos señales múltiples centradas a 7.01 ppm (m, 4H, aromáticos) y 7.85 ppm (m, 2H, aromáticos).

En el espectro de ^{19}F RMN (Figura 35) se observaron dos señales: una a -101.2 ppm y otra a -116.3 ppm debidas a los dos átomos de flúor presentes en la molécula.



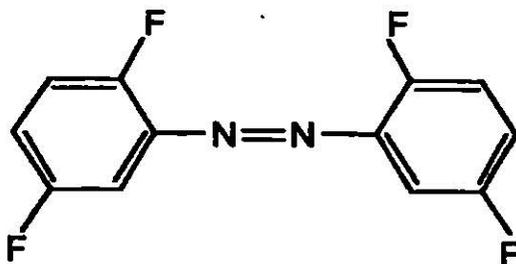
33

3,8-Difluorofenazina (33) se obtuvo en forma de cristales finos color amarillo con punto de fusión de 167-171 °C.

En el espectro de IR (Figura 23) se localizo la presencia de un par de bandas a 1638.5 y 1478.2 cm^{-1} atribuidas a C=C; además de una banda a 1201.5 cm^{-1} debida al enlace C-F.

En el espectro de UV (hexano) se observaron las siguientes bandas: λ_{max} 360.0 nm (0.47); λ_{min} 266.0 nm (0.31).

Este compuesto presento una fluorescencia verde-amarillo bajo luz ultravioleta sobre sílica-gel.



34

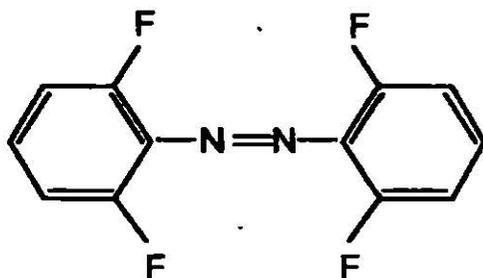
2,2',5,5'-Tetrafluoroazobenceno (34) se obtuvo en forma de cristales finos color naranja con punto de fusión de 126-130°C.

En el espectro de I.R. (Figura 24), se presentaron las siguientes bandas: una a 1253.0 cm^{-1} con intensidad fuerte debida al enlace C-F y un par de bandas de mediana y alta intensidad a 1416.8 cm^{-1} y en 1494.9 cm^{-1} debidas al enlace C=C.

En el espectro de ^1H RMN (Figura 36) se localizan dos señales múltiples centradas a 7.25 ppm (m, 4H, aromáticos) y 7.54 ppm (m 2H, aromáticos).

En el espectro de ^{19}F RMN (Figura 37) aparecen dos señales de flúor aromático a -116.3 y -127.8 ppm.

En el espectro de Masas (Figura 45) se observaron los siguientes picos: 254.0 m/e ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{F}_4^+$), 141.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{F}_2^+$), 113.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2^+$), 93.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_2\text{F}^+$).



35

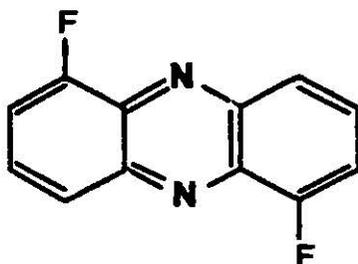
2,2',6,6' -Tetrafluoroazobenceno (35) se obtuvo en forma de cristales finos color naranja con punto de fusión de 120-123 °C.

En el espectro de I.R. (Figura 25) se localizo una banda de C-F a 1017.1 cm^{-1} y de un par de bandas a 1467.3 y 1611.9 cm^{-1} correspondientes al enlace C=C.

En el espectro de ^1H RMN (Figura 38) se observaron dos señales múltiples centradas a 6.85 ppm (m, 4H, aromáticos) y a 7.20 ppm (m, 2H, aromáticos).

En el espectro de ^{19}F RMN (Figura 39) aparece la señal de flúor aromático a 465.4 ppm

En el espectro de Masas (Figura 46) se presentaron los siguientes picos: 254.0 m/e ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{F}_4^+$), 141.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{F}_2^+$), 113.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2^+$), 93.0 m/e ($\text{C}_6\text{H}_2\text{F}^+$).



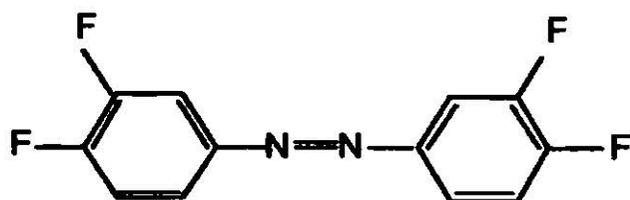
36

2,7-Difluorofenazina (36) se obtuvo en forma de cristales finos color amarillo con punto de fusión de 205-206 °C.

En el espectro de IR (Figura 26) se presentaron un par de bandas de mediana intensidad a 1532.9 y 1486.8 cm^{-1} correspondientes al enlace C=C; además, de una banda a 1638.8 cm^{-1} debida al enlace C=N. Por último se localizo la banda de C-F a 1104.6 cm^{-1} .

En el espectro de UV (hexano) se observaron las siguientes bandas : λ_{max} 389.0 nm (1.03); 344.0 nm (1.04); 398.0 nm (0.81); λ_{min} 266.0 nm (0.48).

Este compuesto presento una fluorescencia verde-amarilla bajo luz ultravioleta sobre sílica-gel.



37

3,3',4,4'-Tetrafluoroazobenceno (37) se obtiene en forma de cristales finos color naranja con un punto de fusión de 70-72°C.

En el espectro de I.R. (Figura 27) se localizo la presencia de una banda de C-F a 1275.2 cm⁻¹; así como la de un par de bandas a 1505.8. cm⁻¹ y 1611.2 cm⁻¹ respectivamente debidas al enlace C=C.

En el espectro de ¹H RMN (Figura 40) se observaron dos señales múltiples centradas a 7.36 ppm (m, 2H, aromáticos) y 7.78 ppm (m, 4H, aromáticos).

En el espectro de ¹⁹F RMN (Figura 41) presenta dos señales de flúor de tipo aromático a -129.4 y -132.4 ppm.

V. CONCLUSIONES

En la oxidación por ferricianuro de potasio de aminas aromáticas primarias mono y disustituídas con flúor se observó la formación de azocompuestos con rendimientos que van de moderados a buenos. Además de los azocompuestos se obtuvieron fenazinas en la oxidación de la 2,4-difluoroanilina y de la 2,6-difluoroanilina. Los productos de oxidación fueron caracterizados por espectroscopía de UV, IR, RMN (^1H y ^{19}F) y Masas.

El empleo del ferricianuro de potasio con hidróxido de potasio para la oxidación de anilinas sustituidas constituye una alternativa para la obtención de compuestos azo, los cuales tienen una importante aplicación en la industria de los colorantes y en procesos bioquímicos.

Este oxidante muestra ventajas sobre otros oxidantes ya que no requiere de una previa preparación, es fácil de manipular y económico.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. M.Z. Barakat, M.F. Abdel-Wahab y M.M. El-Sadr, *J. Chem. Soc.*, 4685, (1956).
2. H. Fircuzabadi y Z. Mostafavipoor, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 914, (1983).
3. C. Nallaiah y J.A. Strickson, *Tetrahedron*, 42, 4083, (1986).
4. K.H. Pausacher y J.G. Scroggie, *J. Chem. Soc.*, 4003 (1954).
5. B. Ortiz, P. Villanueva y F. Walls, *J. Org. Chem.*, 37, 2748 (1972).
6. J. Burdon, C.J. Morton y D.F. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 2621, (1965).
7. O.H. Wheeler y D. Gonzalez, *Tetrahedron*, 20, 189, (1964).
8. J. Attenburrow, A.F.B. Cameron, J.H. Chapman, R.M. Evans, A.B.A. Jansen y T. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1094 (1952).
9. S.L. Goldstein y E. McNelis, *J. Org. Chem.*, 38, (1973).
10. M. Hedauatullah, O. Robisson y L. Denirelle, *C. R. Acad. Sci.*, 276, 863, (1973).
11. E. Baer y A.L. Tosoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2857, (1956).
12. K. Dimroth, F. Kalk y G. Neubaver, *Chem. Ber.*, 90, 2058 (1957).
13. R.K. Haynes y F.R. Hewgill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 6, 813 (1972).
14. S.L. Goldstein y E. McNelis, *J. Org. Chem.*, 30, 185 (1973).
15. V.R. Holland, B.M. Roberts y B.C. Saunders, *Tetrahedron*, 25, 2299, (1969).
16. J. Wodak y B.C. Saunders, *Tetrahedron*, 23, 473 (1967).
17. M. Hedayatullah, J.P. Dechatre y L. Denivelle, *Tetrahedron Lett.*, 25, 2039, (1975).
18. A. Van Heuvelen y L. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, 72, 481, (1968).
19. G. Engelsma y E. Havinga, *Tetrahedron*, 2, 289, (1958).
20. A.J.R. Lindsay-Smith, W.M. Walker and R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc. B.*, 269, (1968).

21. R.N. Hammer y J. Kleinberg, *Inorg. Syn.*, 4, 12, (1953).
22. J.M. Birchall, R.N. Haszeldine y J.E.G. Kemp, *J. Chem. Soc. C.*, 449, (1970).
23. J.J. Deadman, M. Jarman, R. McCague, P. McKenna y S. Neidle, *J. Chem. Soc. Perkin trans. II*, 971, (1989).
24. S.M. Mehta y M.V. Vakilwala, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 563, (1952).
25. R. Neu, *Ibid.*, 72, 1505, (1939).
26. M. Jarman, S.E. Barrie, J.J. Deadman, J. Houghton, R. McCague y M.G. Rowlands, *J. Med. Chem.*, 33, 2452, (1990).
27. E. Cruz Díaz de Leon, Tesis, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, (1993).

APENDICE A. ESPECTROS DE I.R.

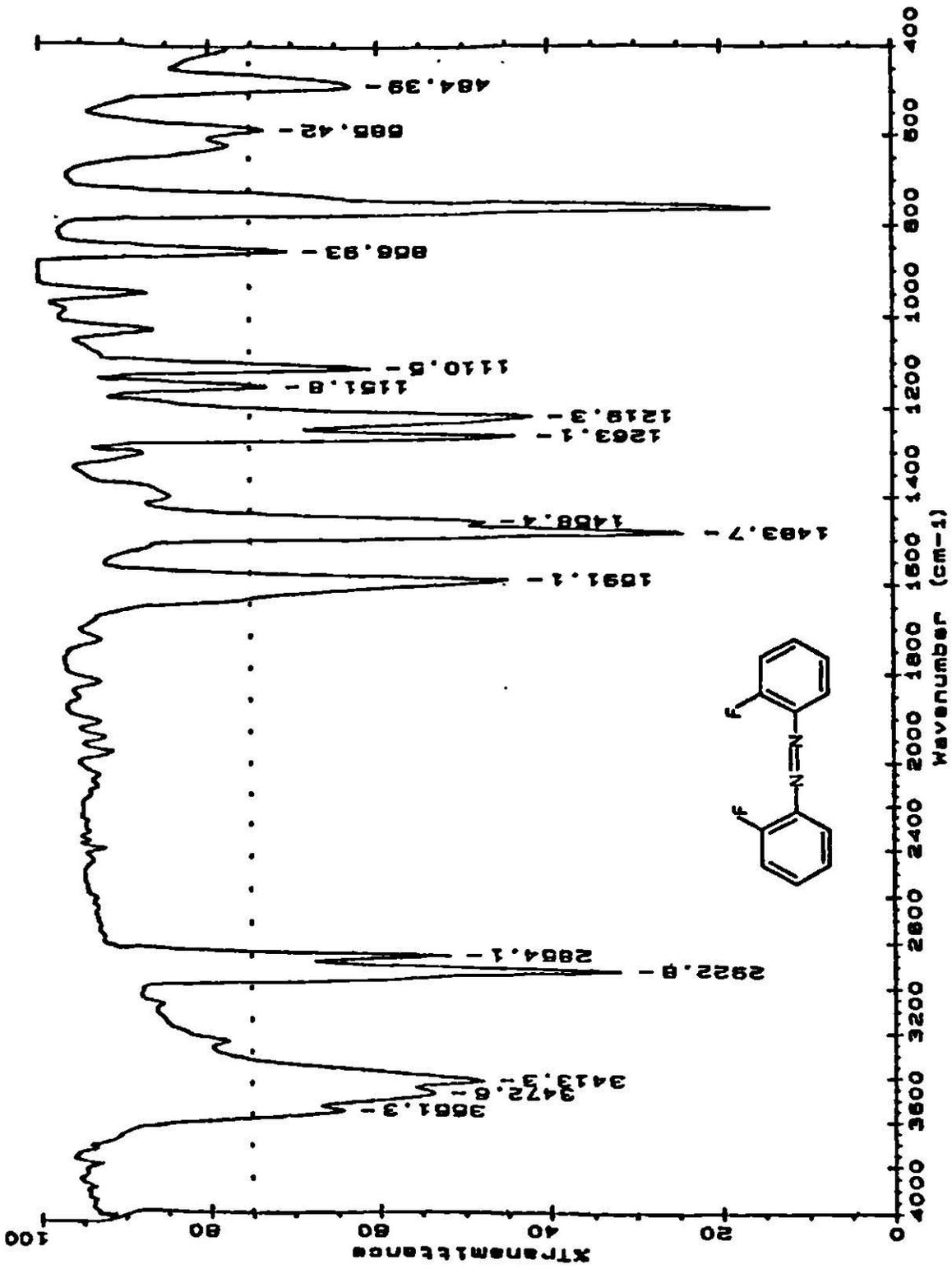


Figura 19. Espectro de IR del compuesto (29)

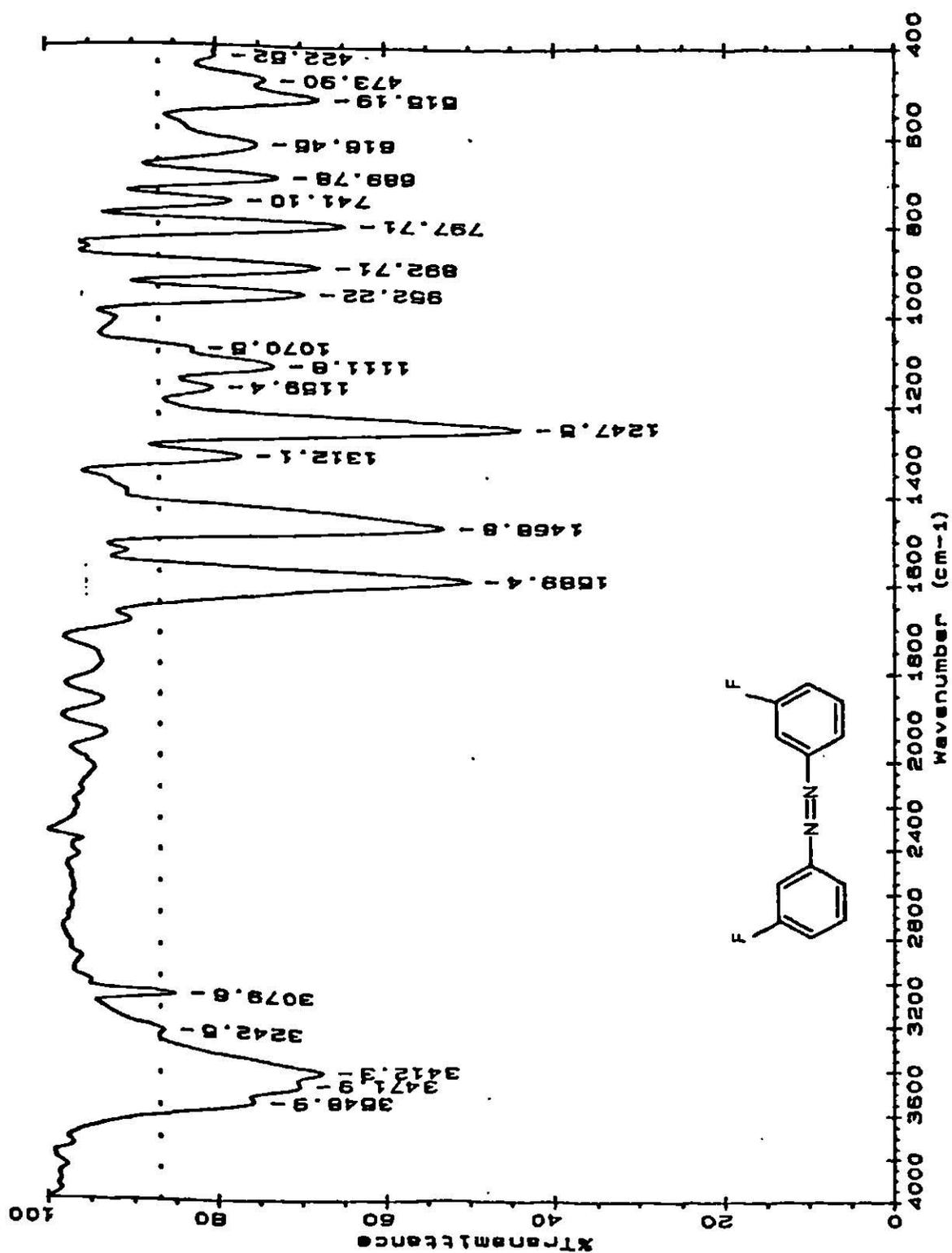


Figura 20. Espectro de IR del compuesto (30)

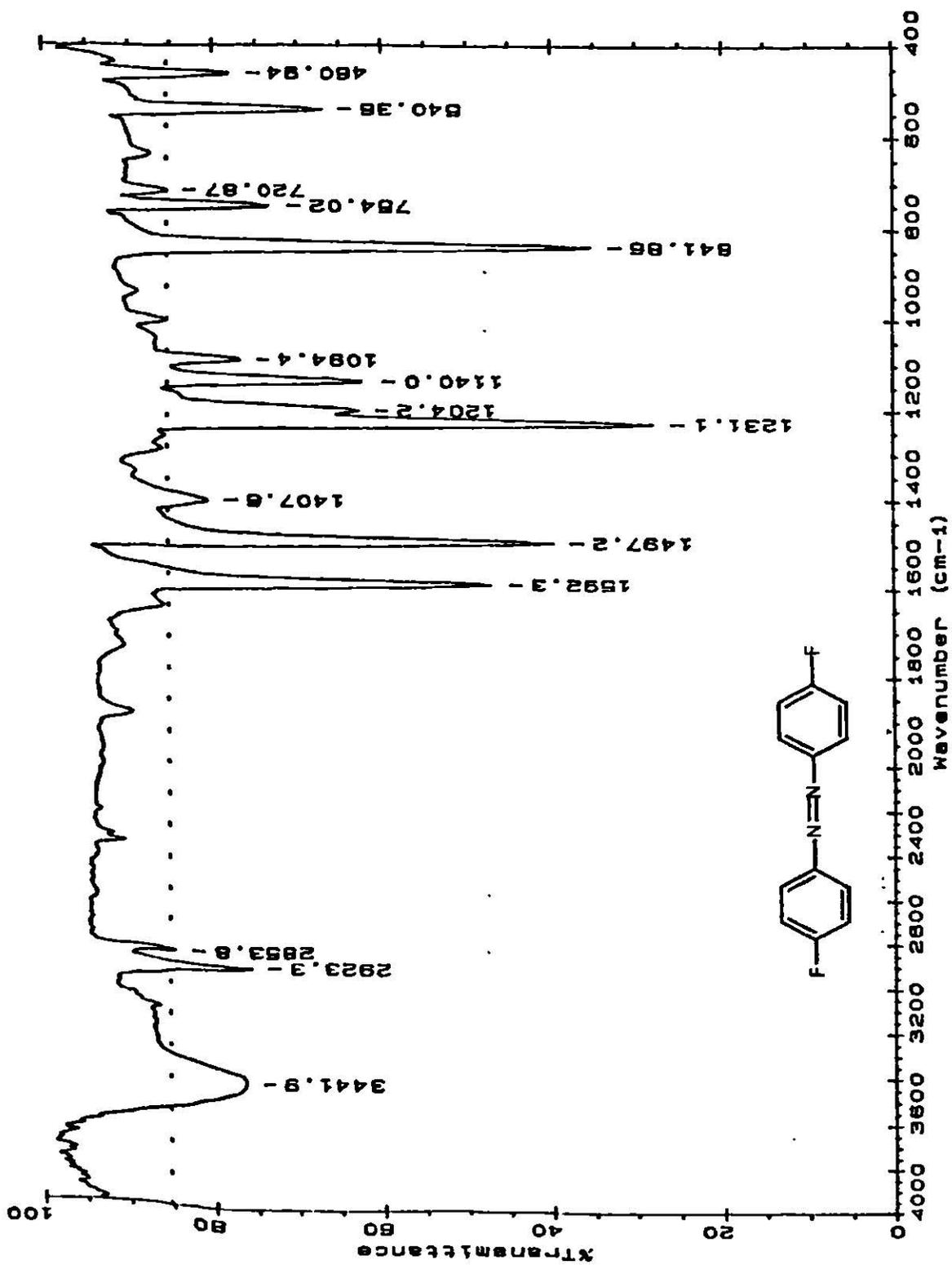


Figura 21. Espectro de IR del compuesto (31)

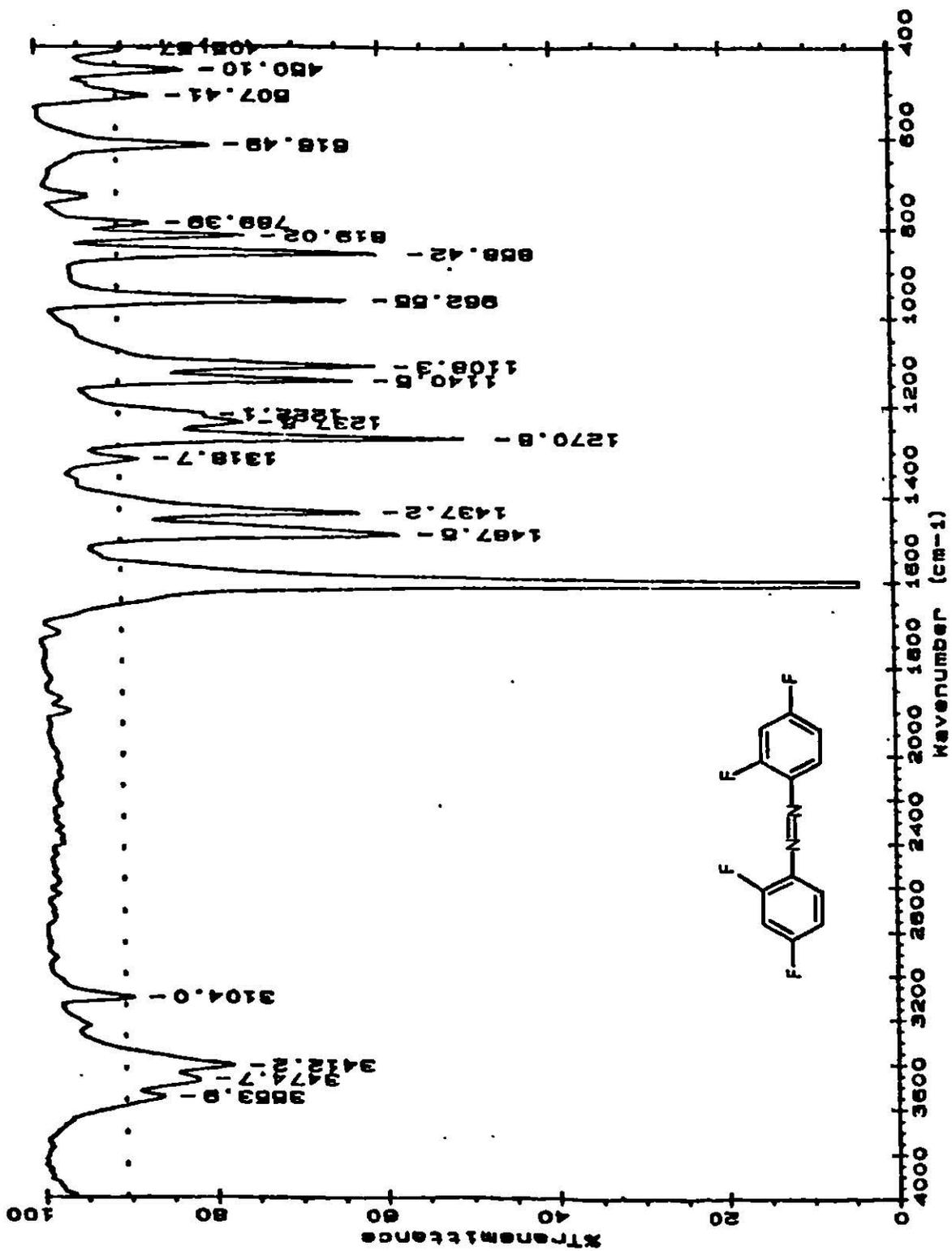


Figura 22. Espectro de IR del compuesto (32)

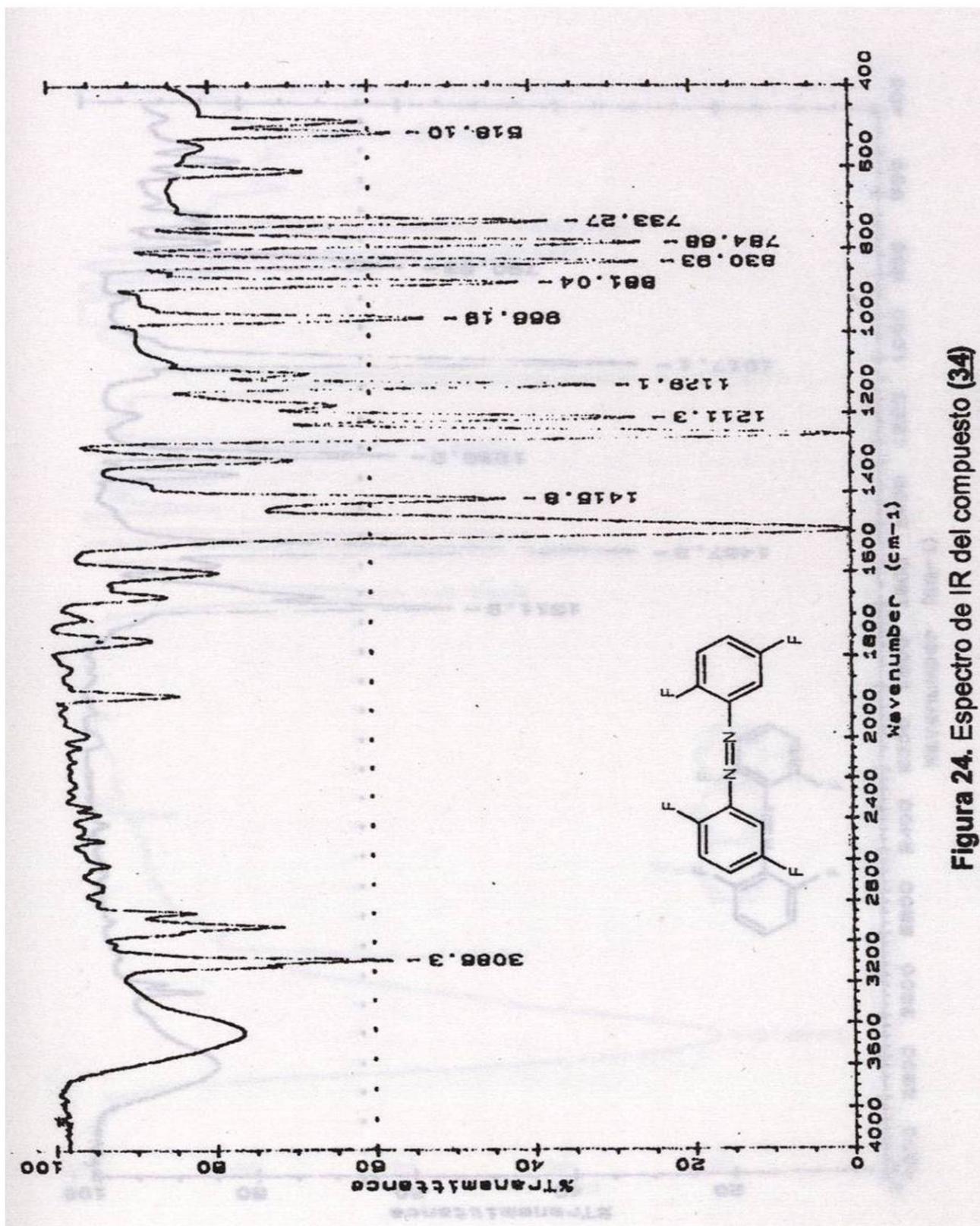


Figura 24. Espectro de IR del compuesto (34)

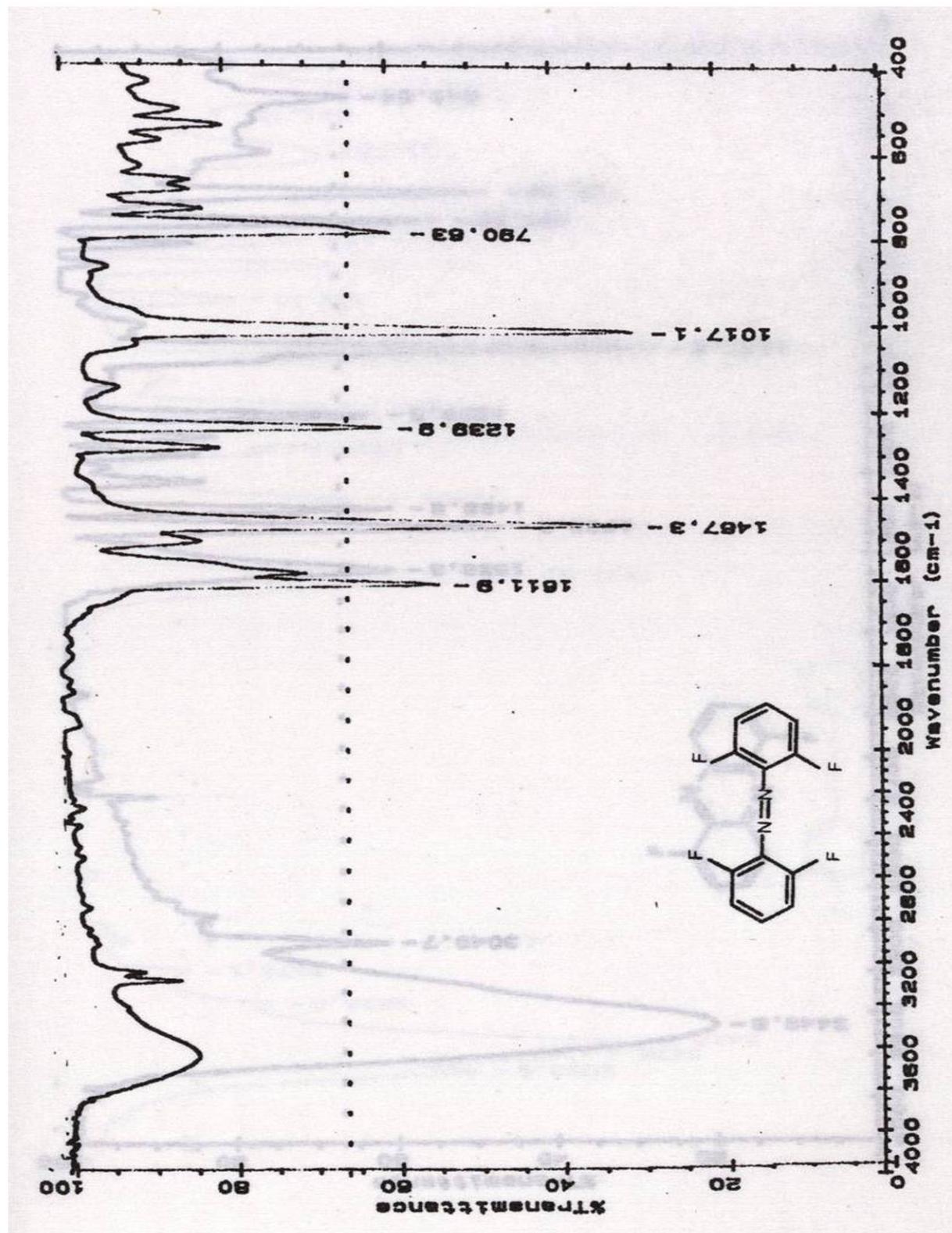


Figura 25. Espectro de IR del compuesto (35)

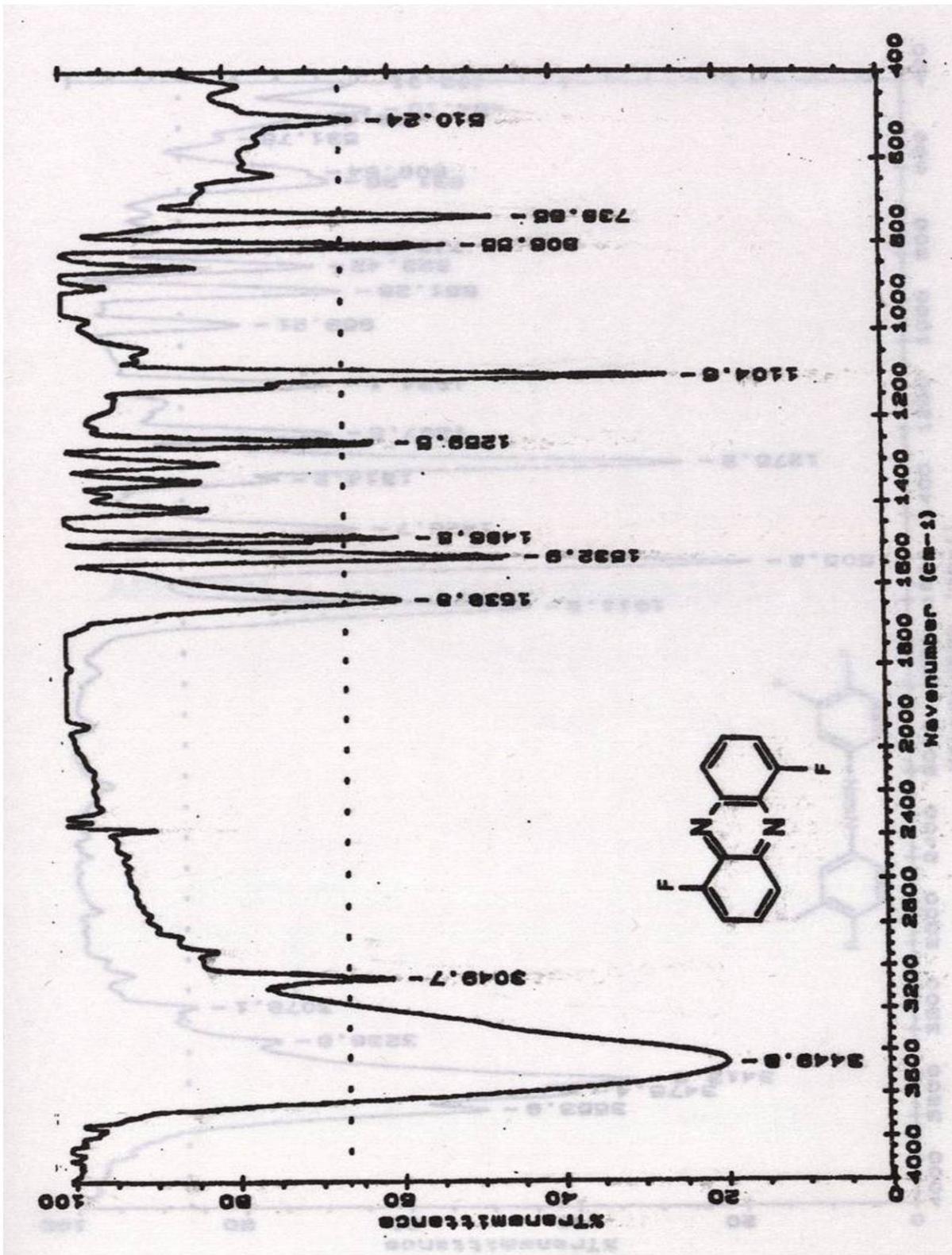


Figura 26. Espectro de IR del compuesto (36)

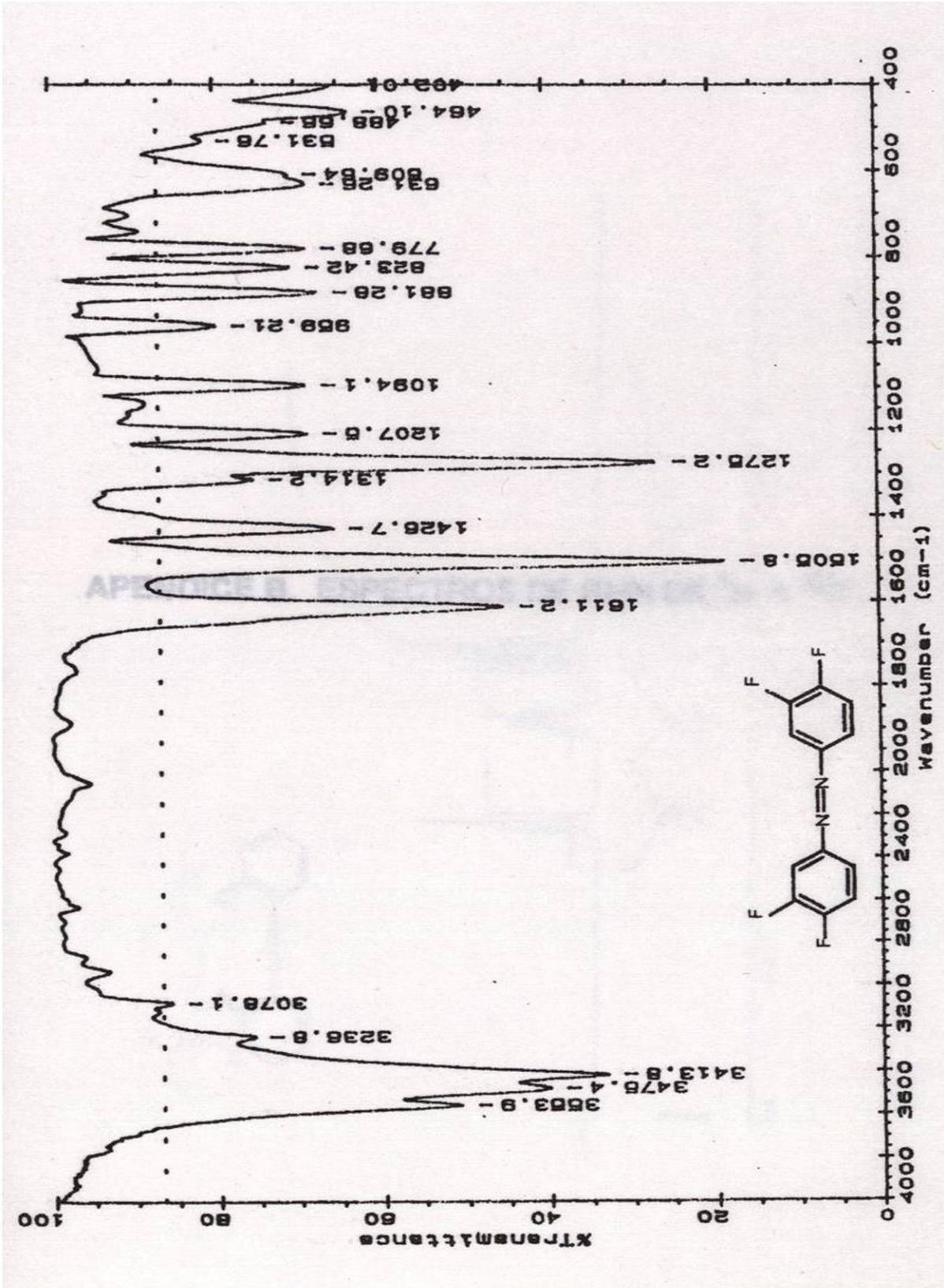


Figura 27. Espectro de IR del compuesto (37)

APENDICE B. ESPECTROS DE RMN DE ^1H Y ^{19}F

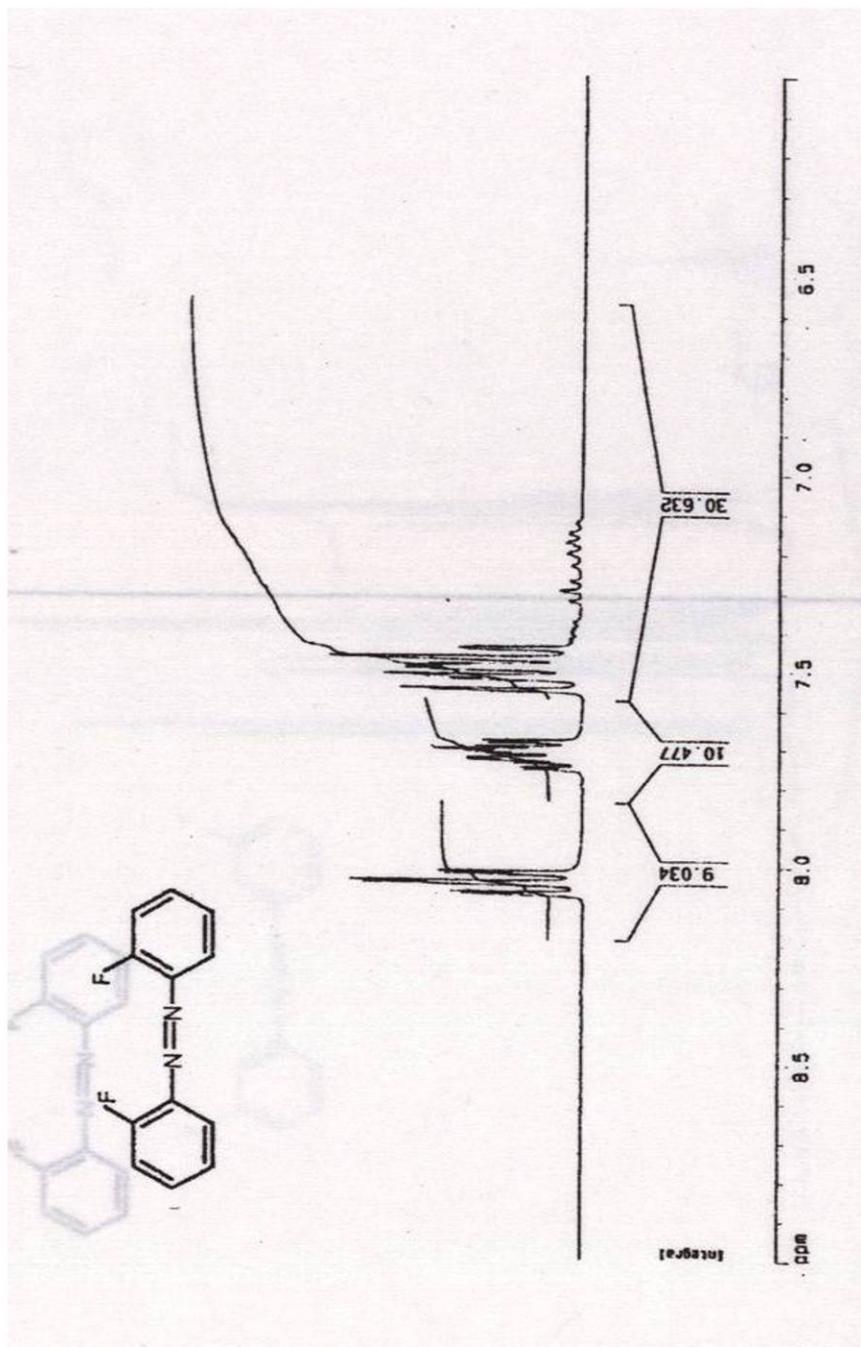


Figura 28. Espectro de RMN de ¹H del compuesto (29)

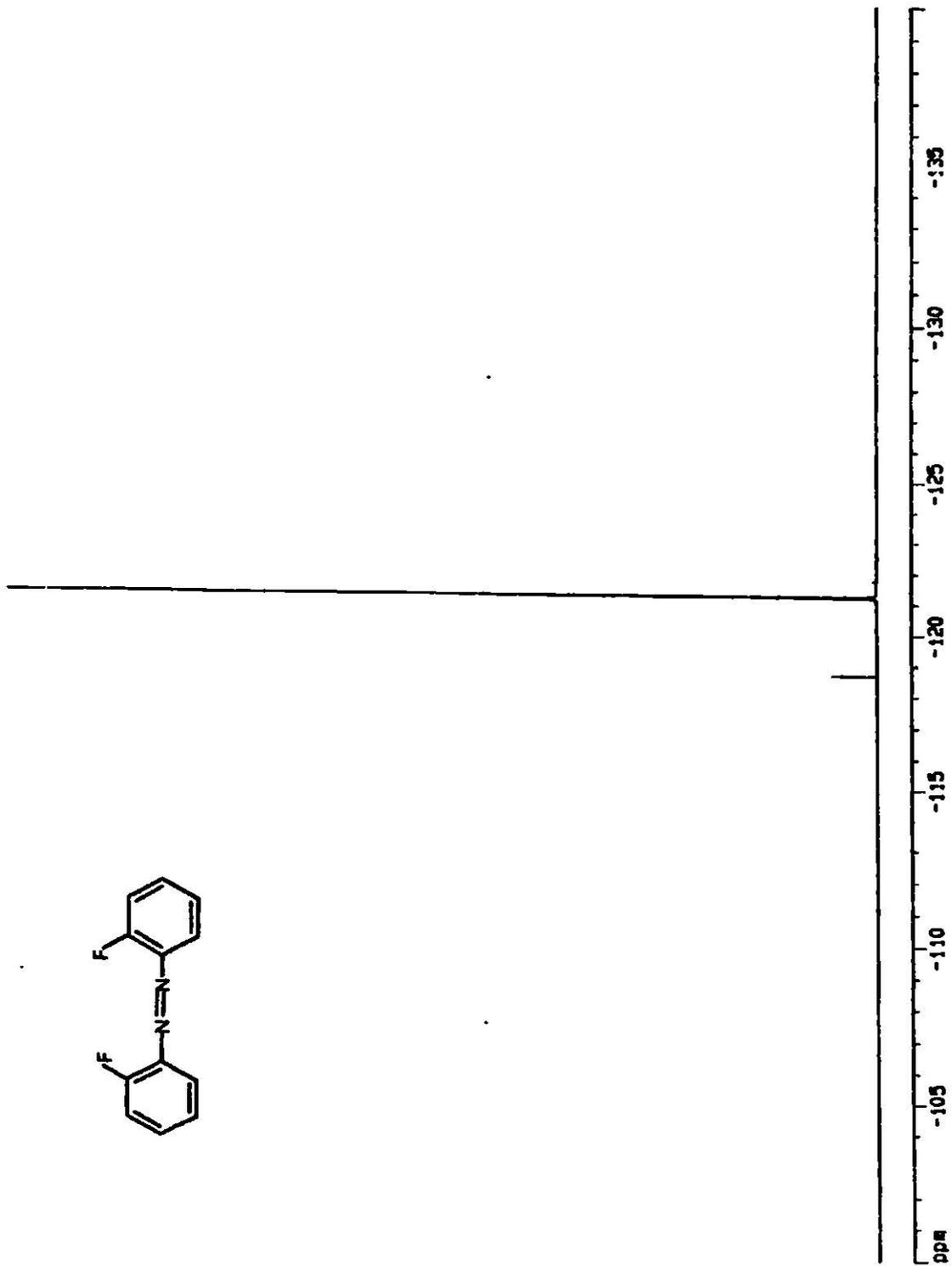
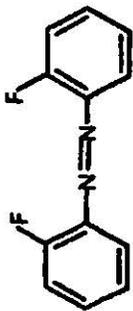


Figura 29. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto (29)

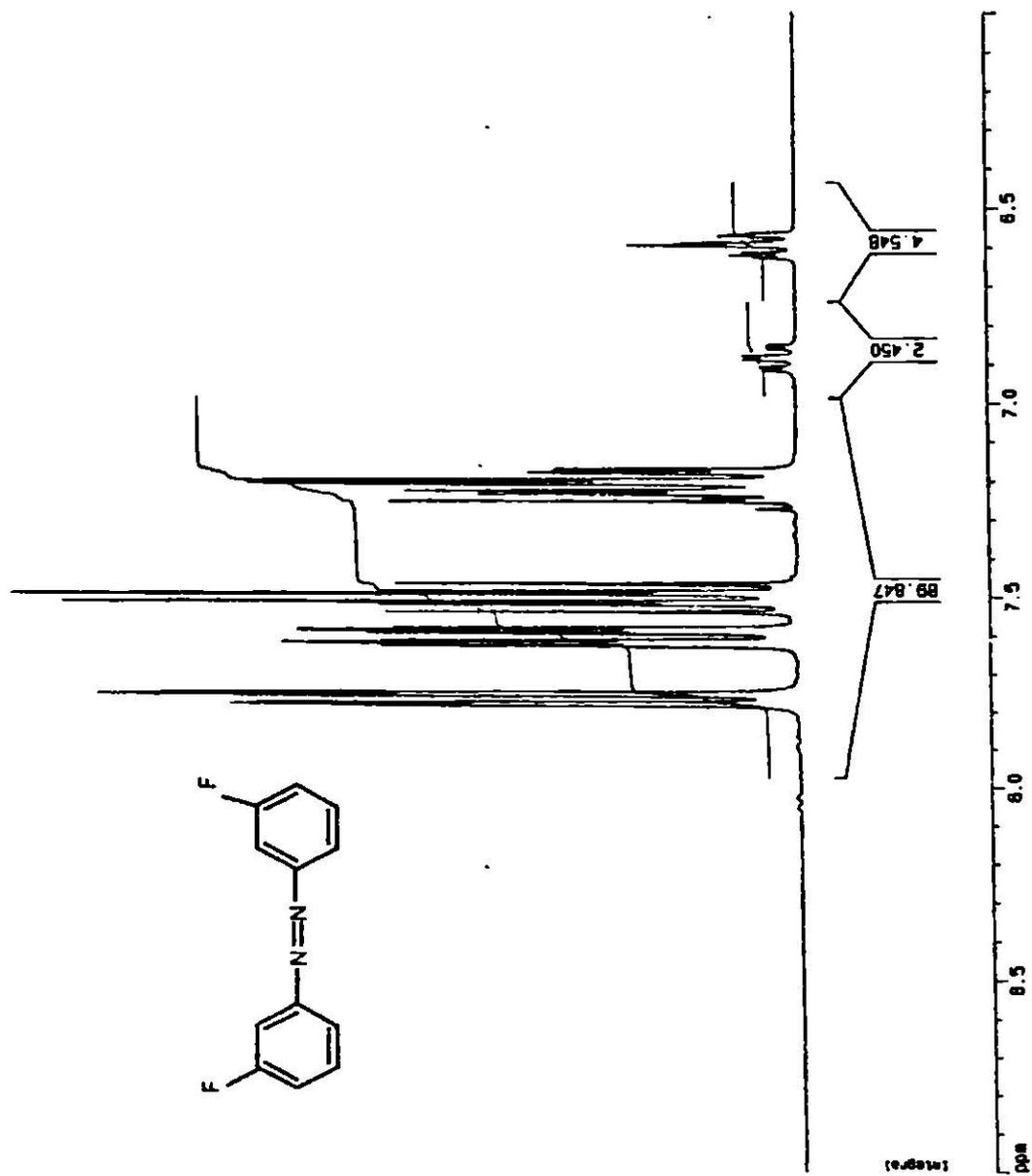


Figura 30. Espectro de RMN de ¹H del compuesto (30)

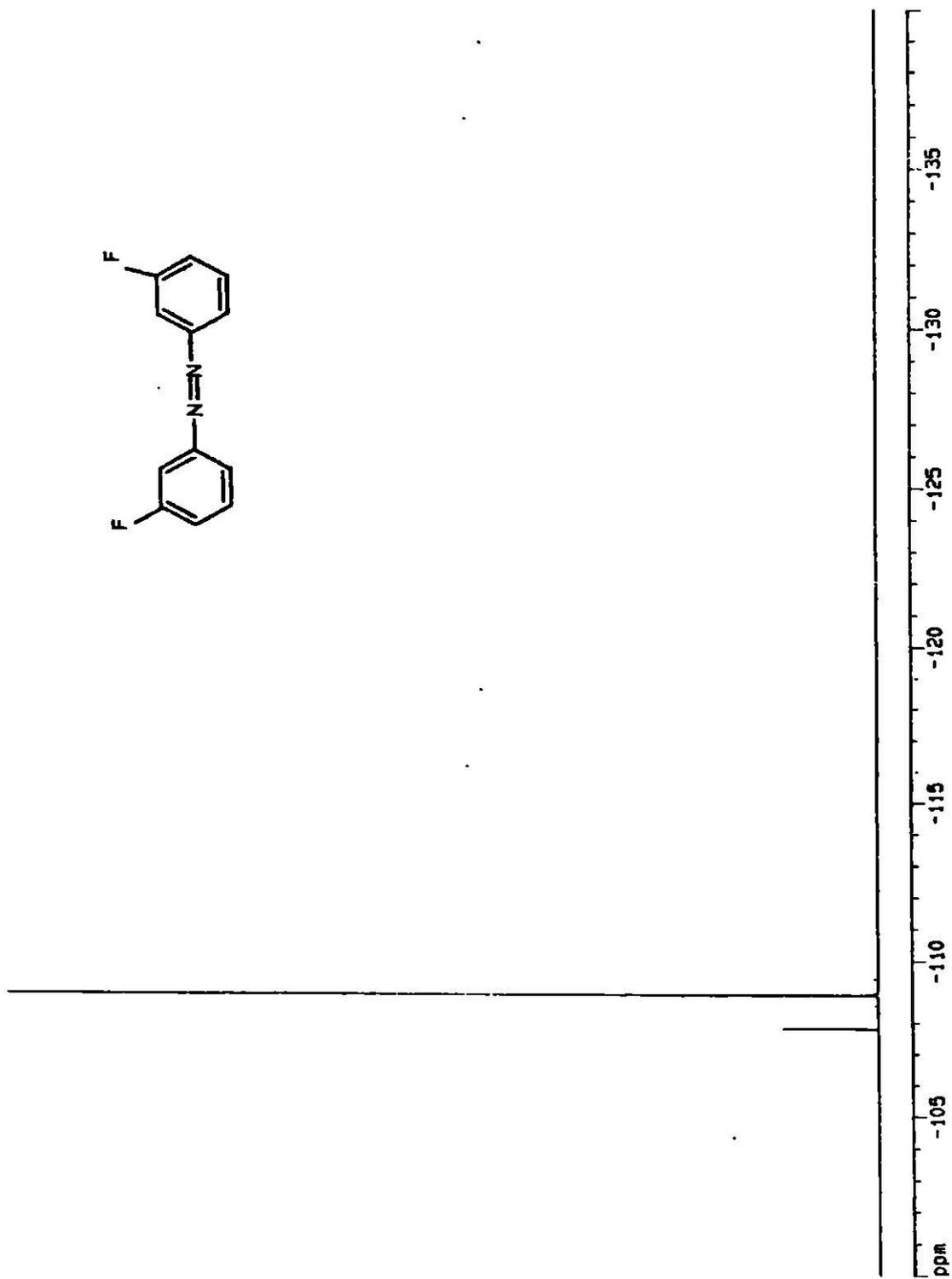
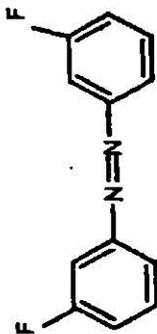


Figura 31. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto (30)

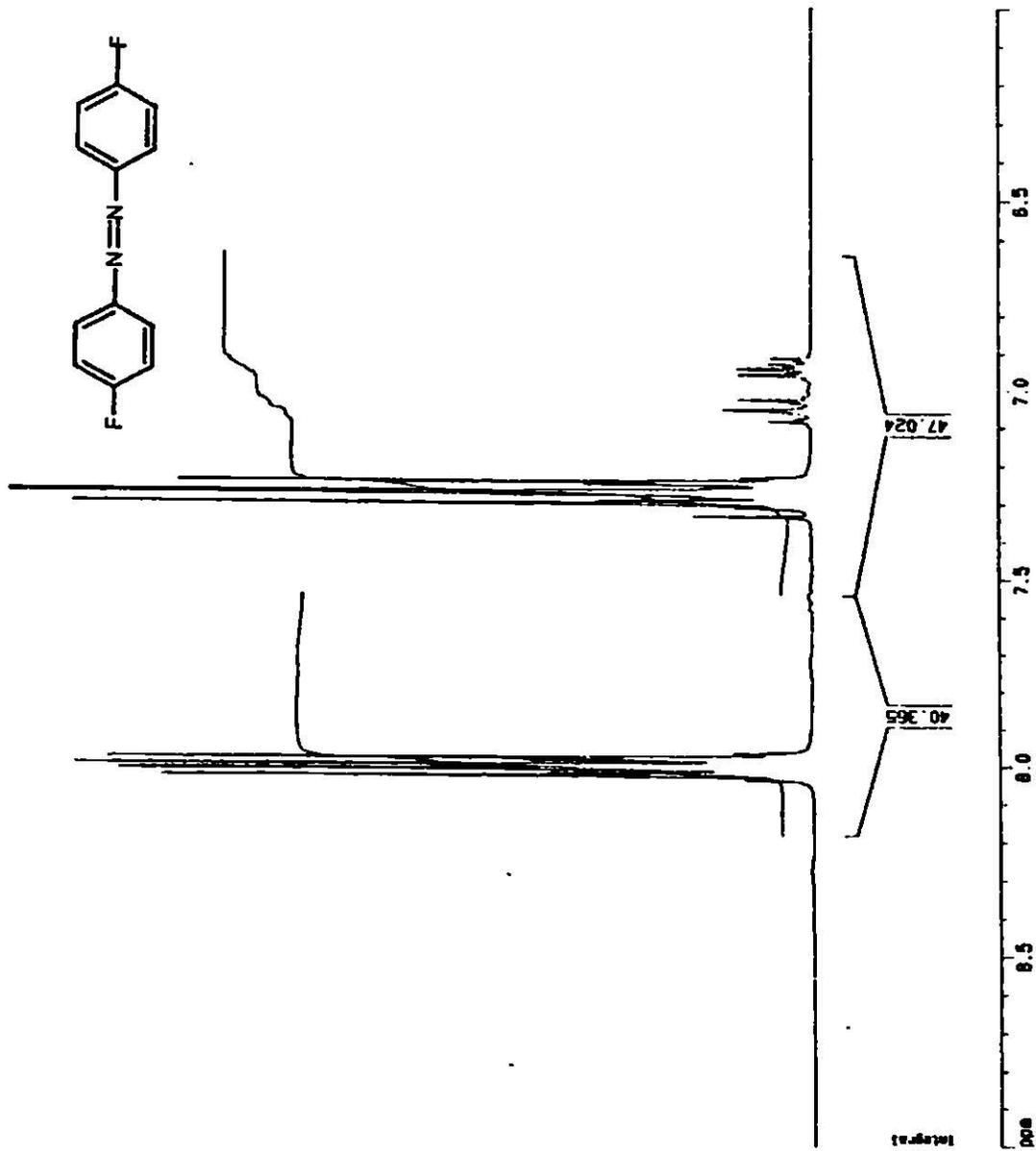


Figura 32. Espectro de RMN de ¹H del compuesto (31)

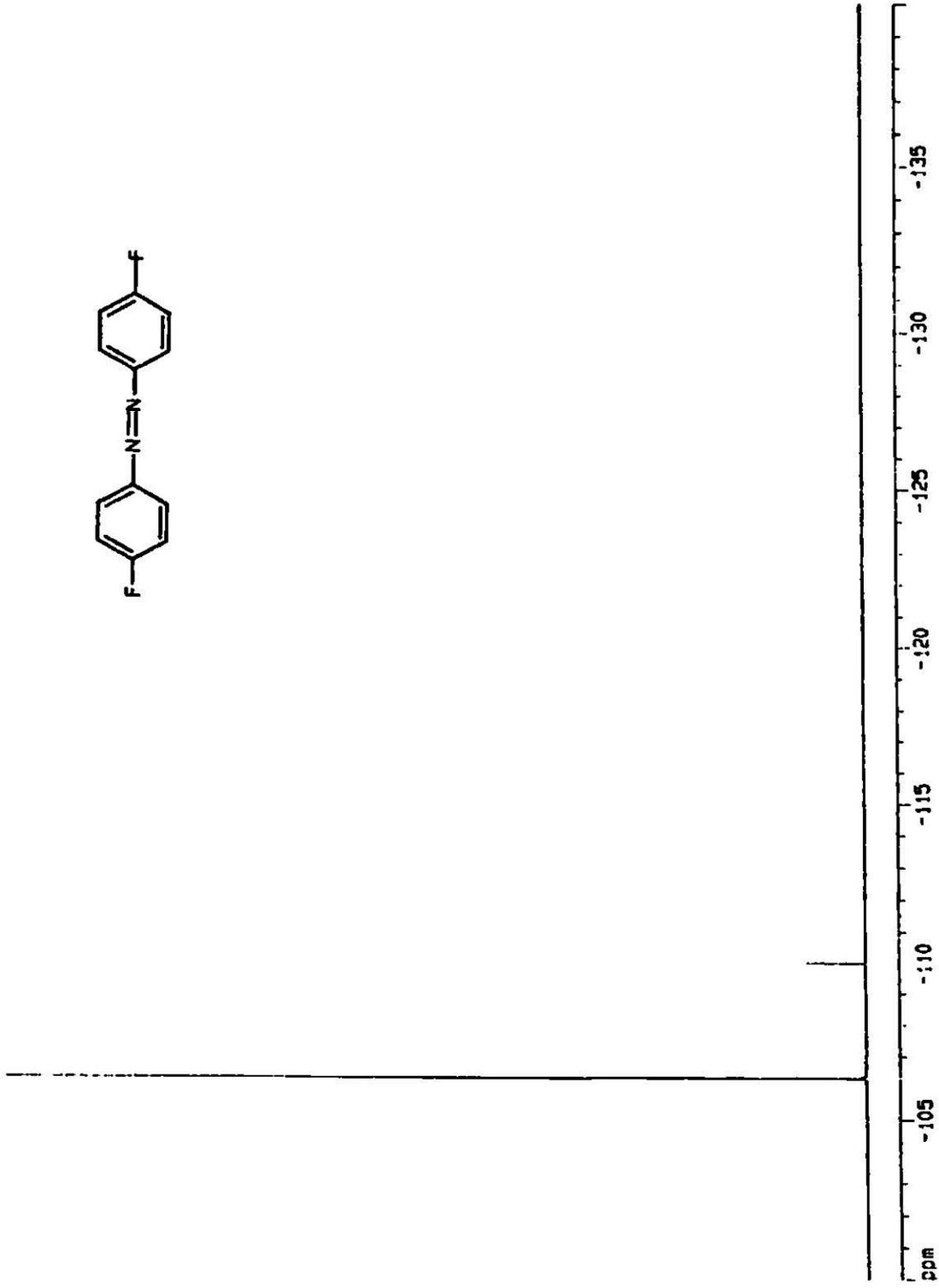
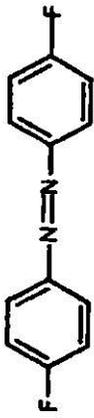


Figura 33. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto (31)

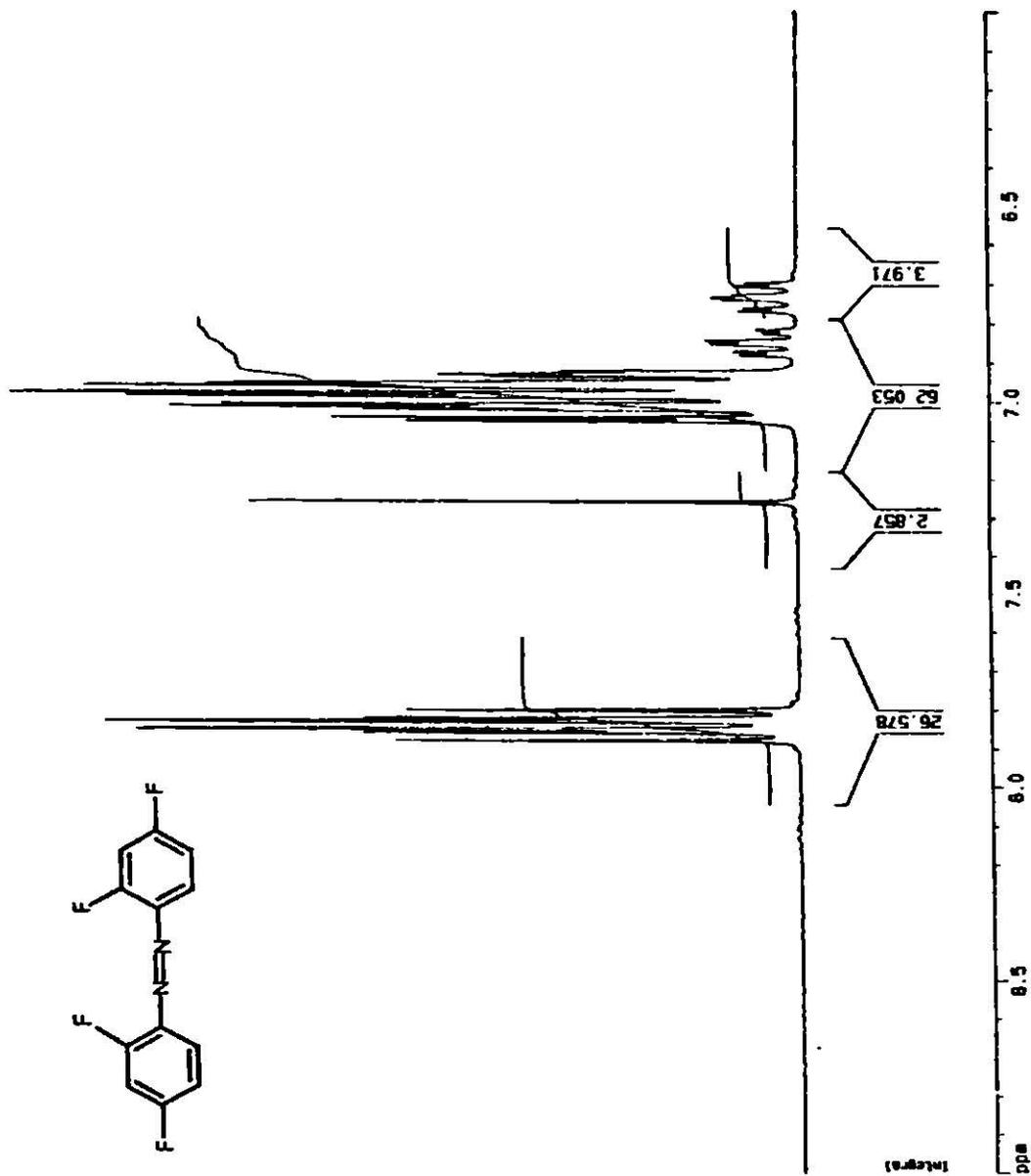


Figura 34. Espectro de RMN de ¹H del compuesto (32)

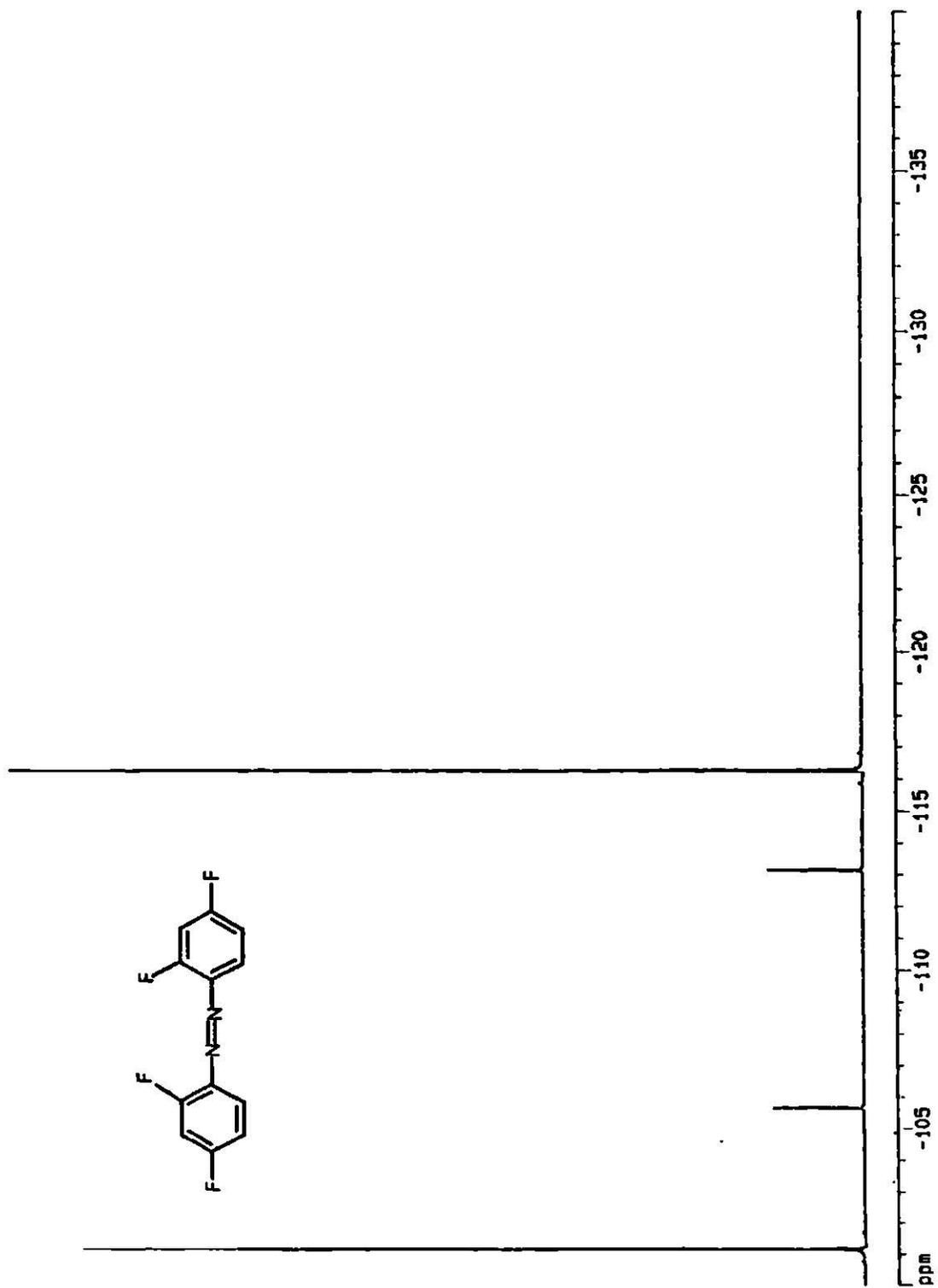


Figura 35. Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto (32)

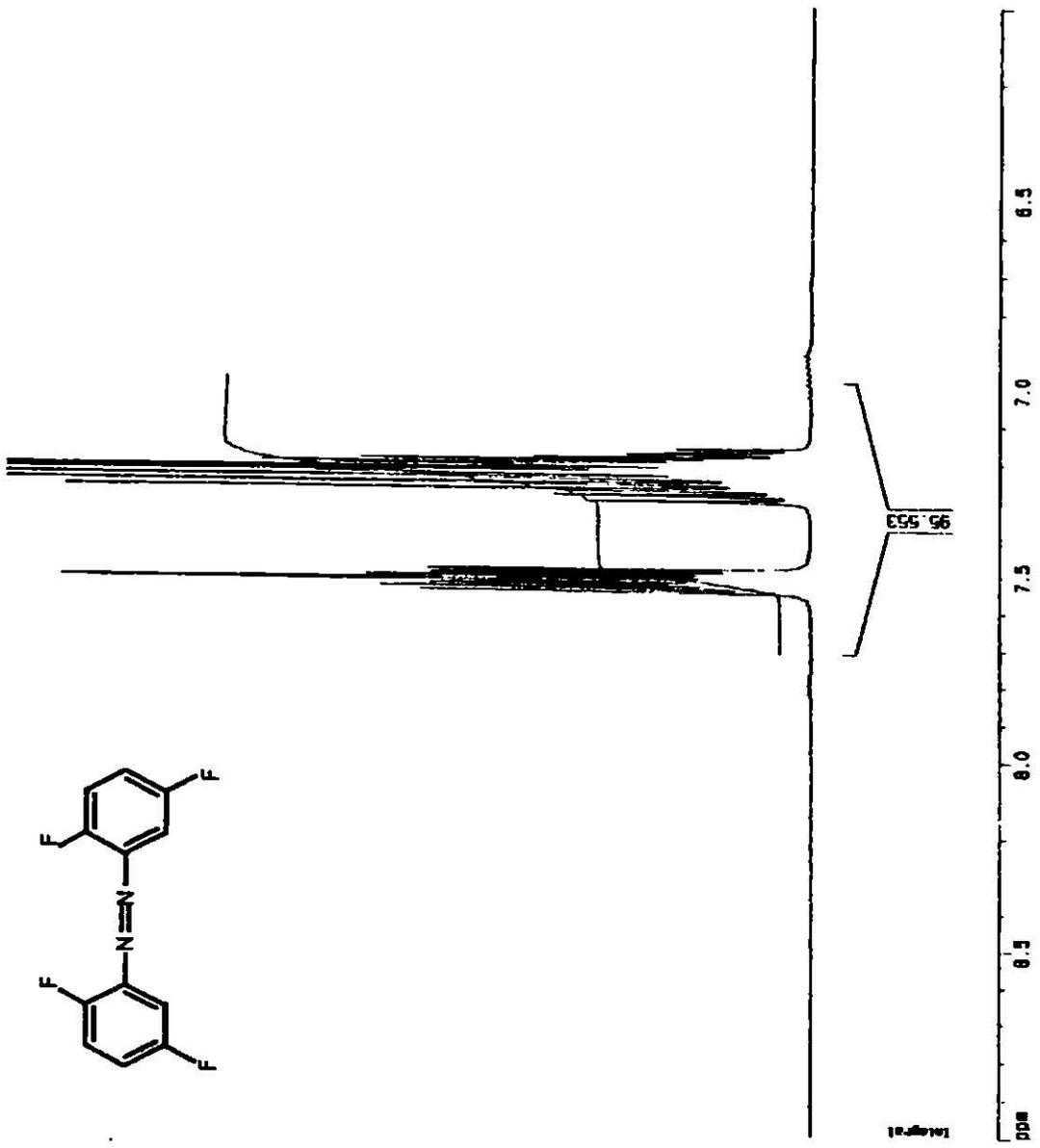


Figura 36. Espectro de RMN de ¹H del compuesto (34)

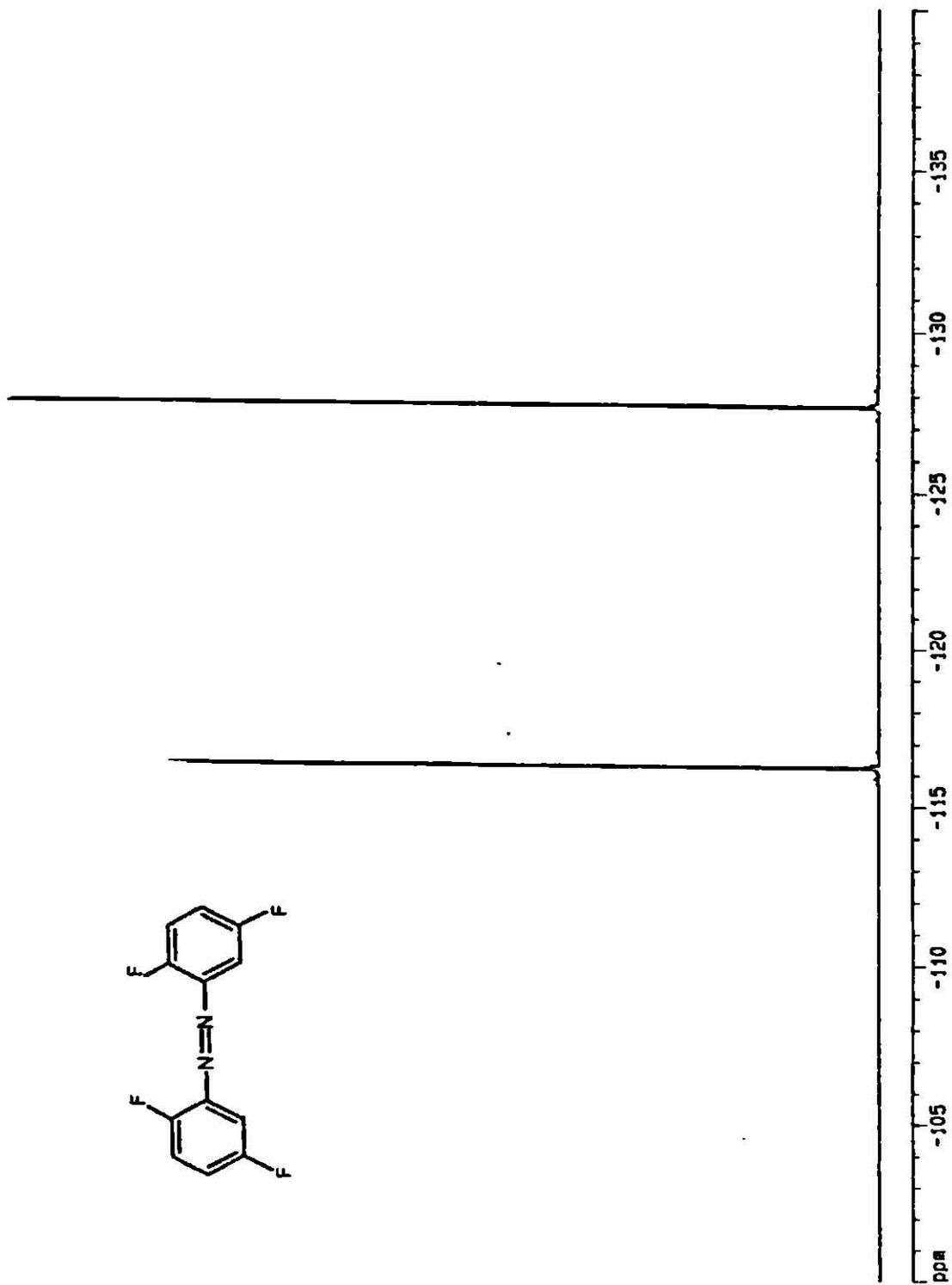
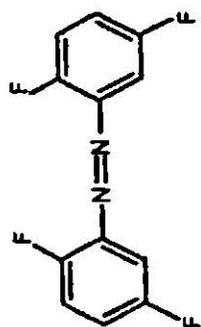


Figura 37. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **(34)**

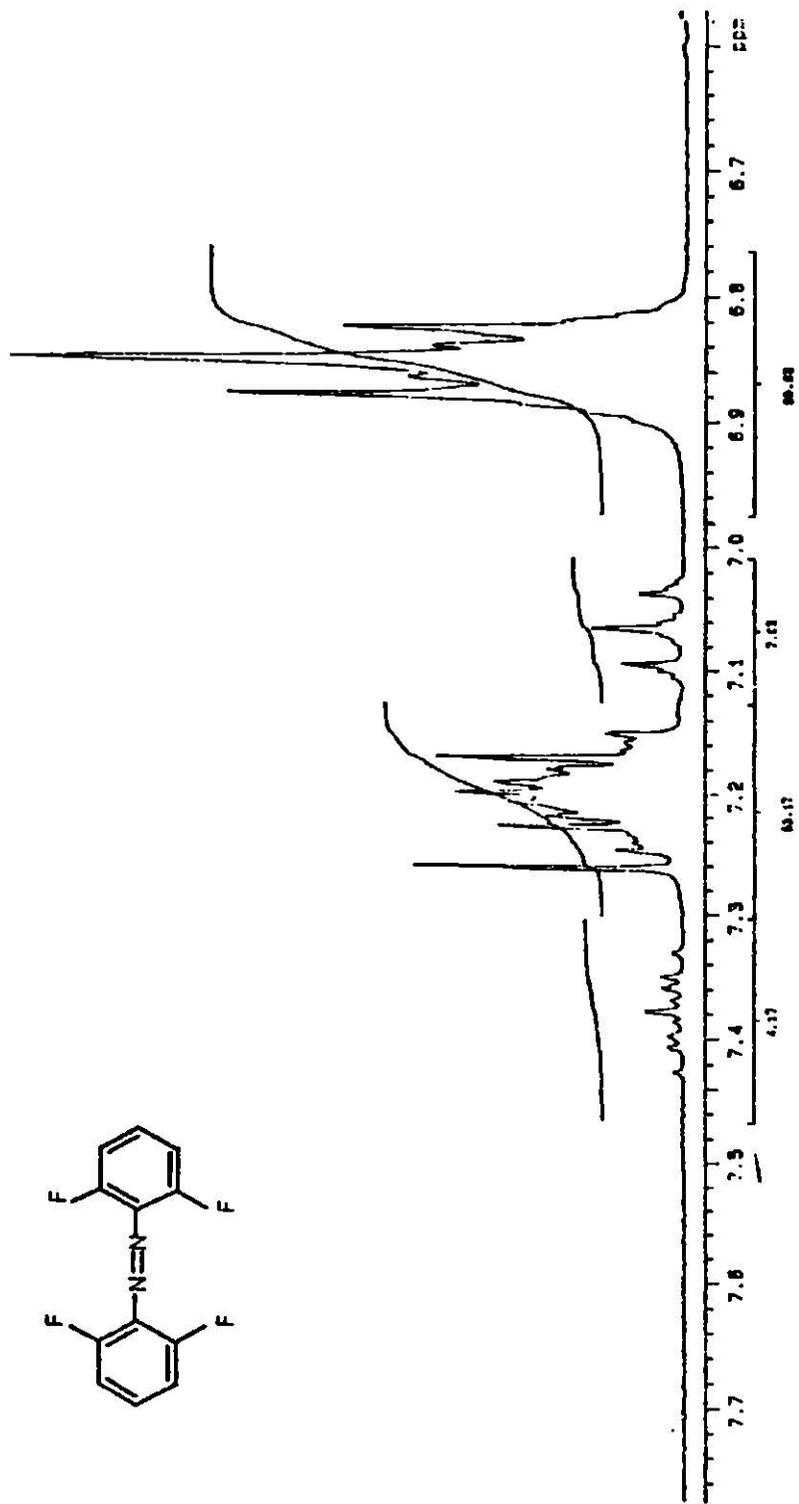
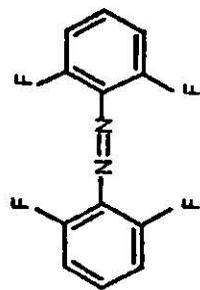


Figura 38. Espectro de RMN de ¹H del compuesto (35)

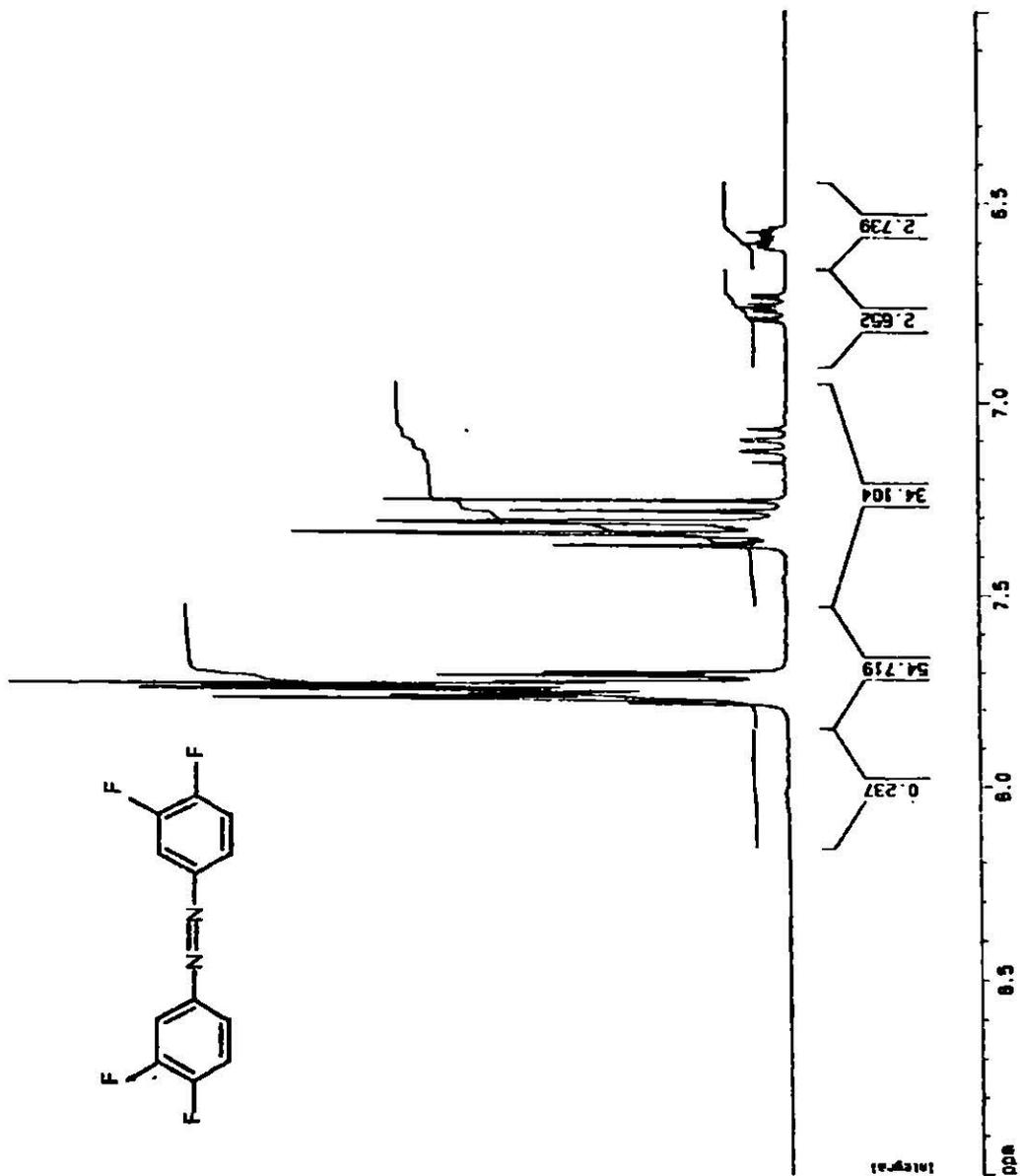


Figura 40. Espectro de RMN de ¹H del compuesto (37)

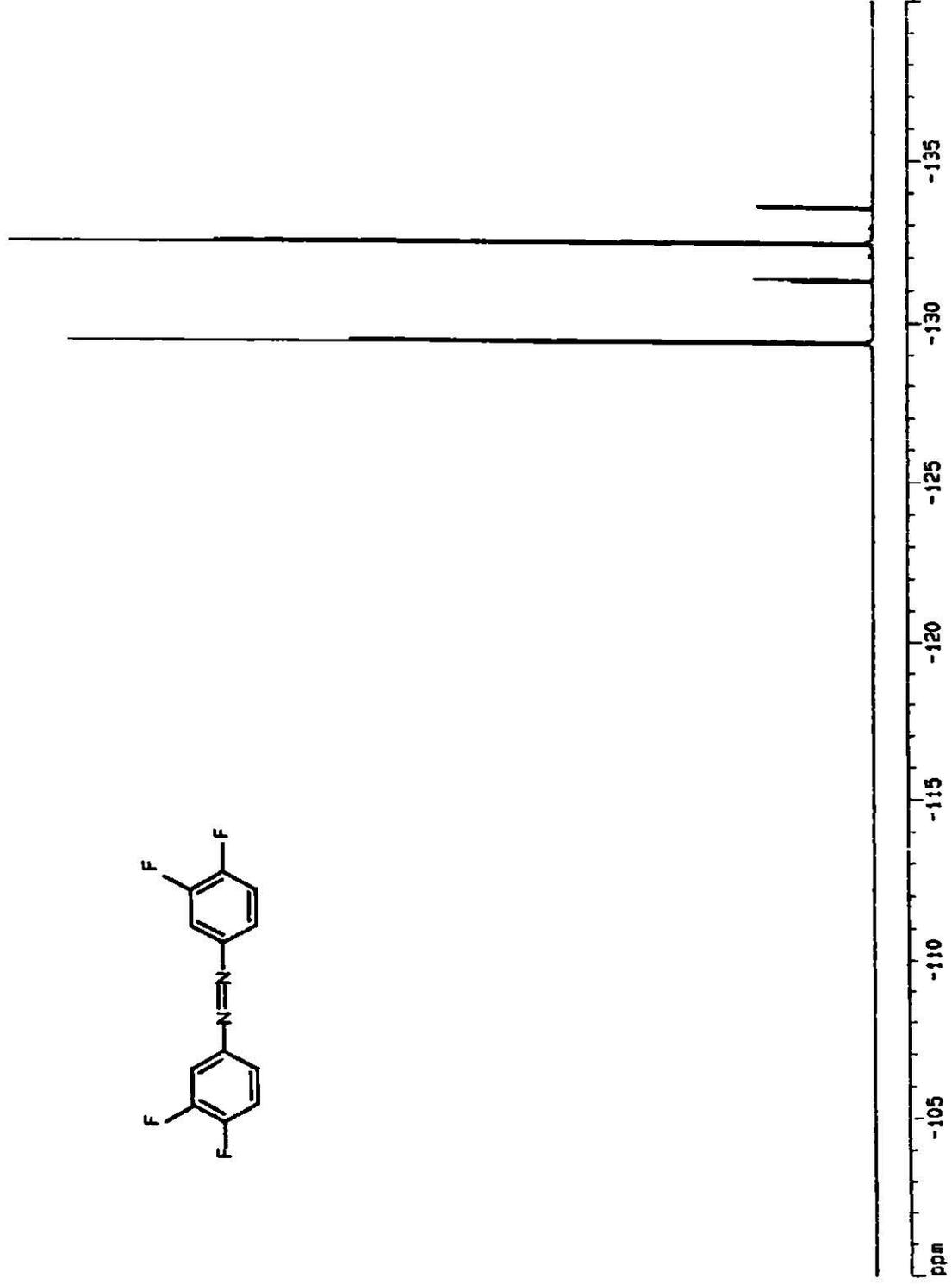
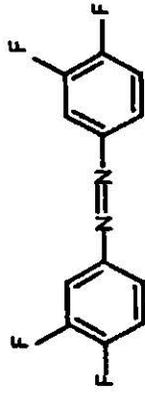


Figura 41. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto (37)

APENDICE C. ESPECTROS DE MASAS

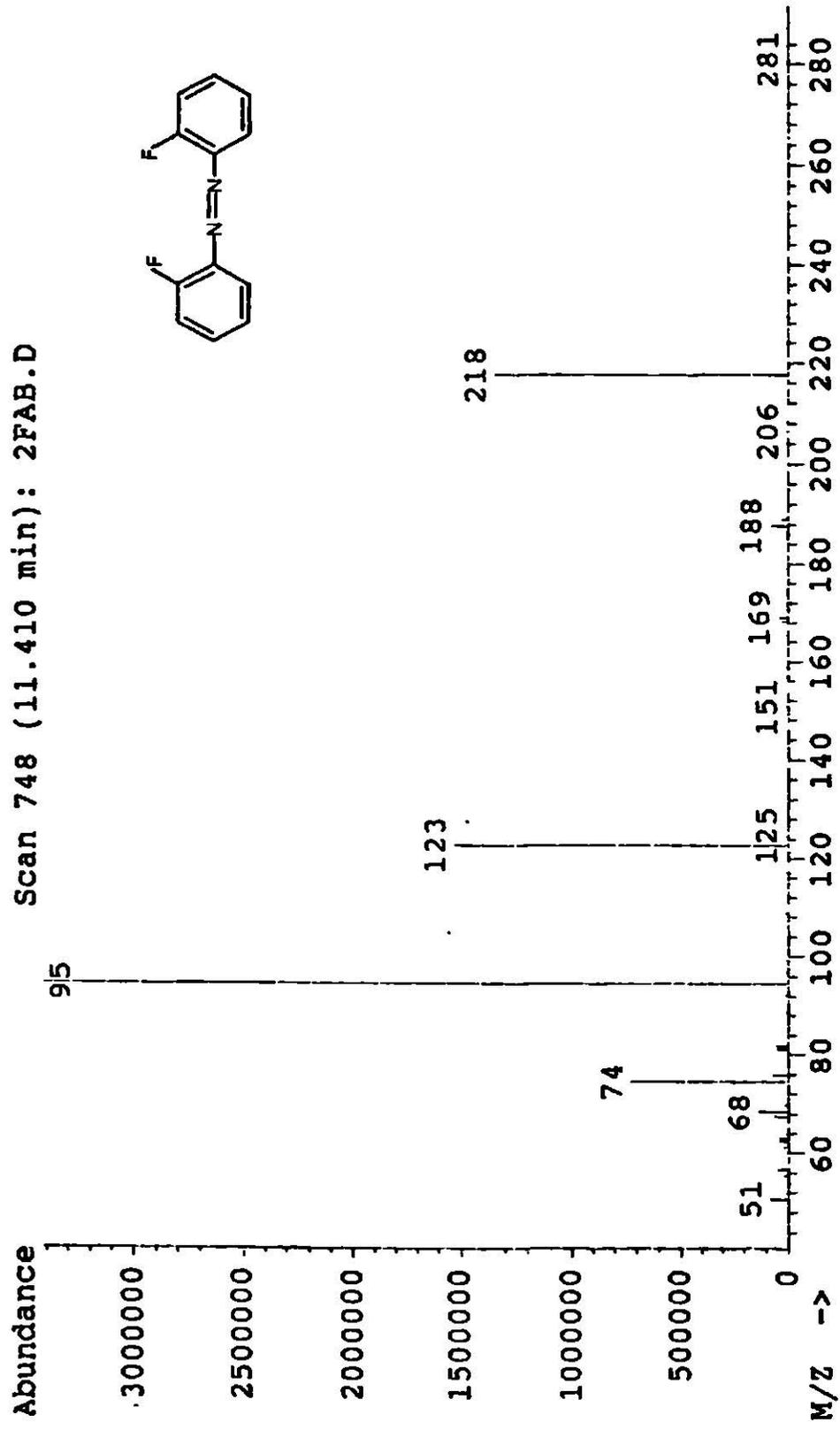


Figura 42. Espectro de Masas del compuesto (29)

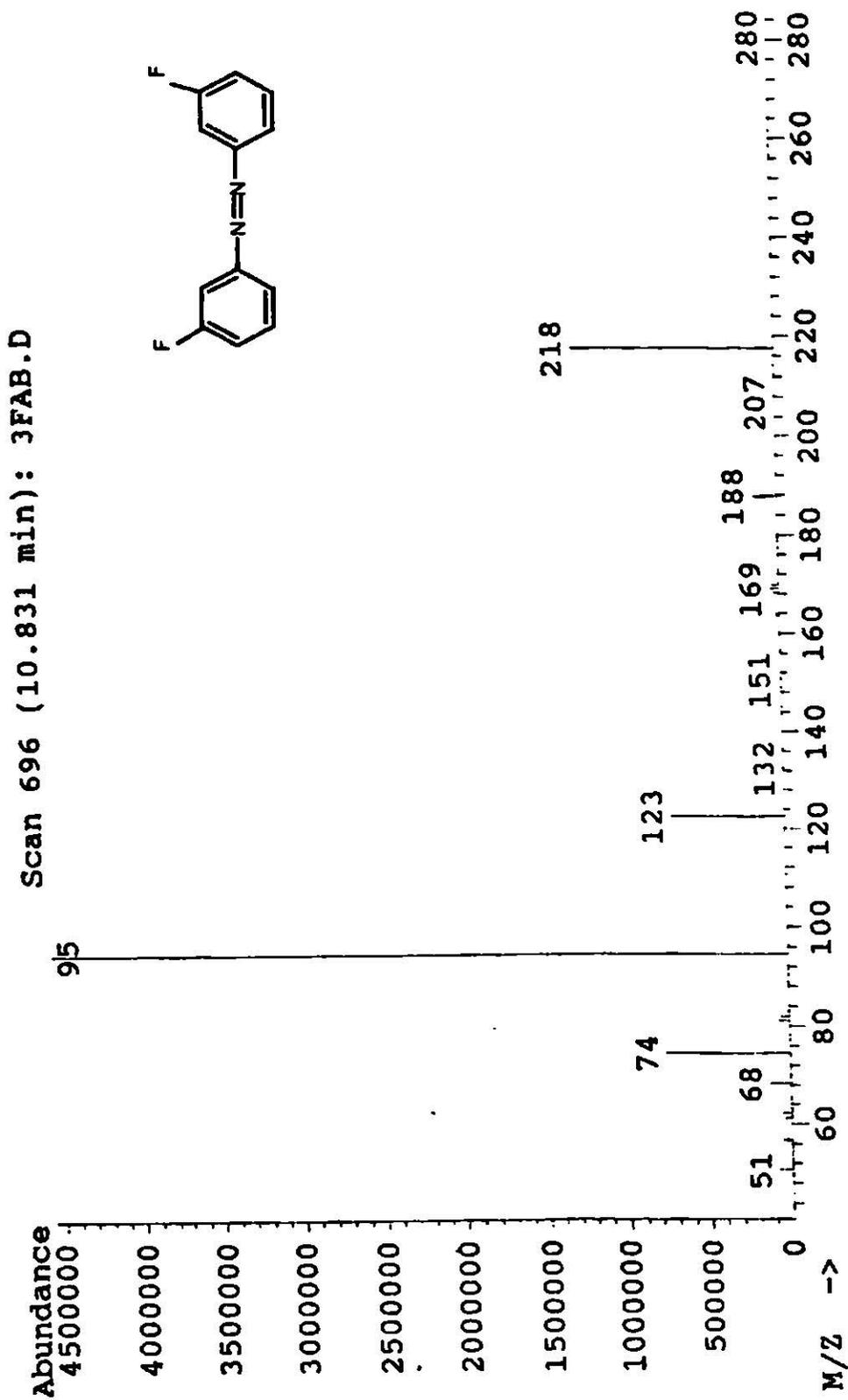


Figura 43. Espectro de Masas del compuesto (30)

Scan 700 (10.877 min): 4FAB.D

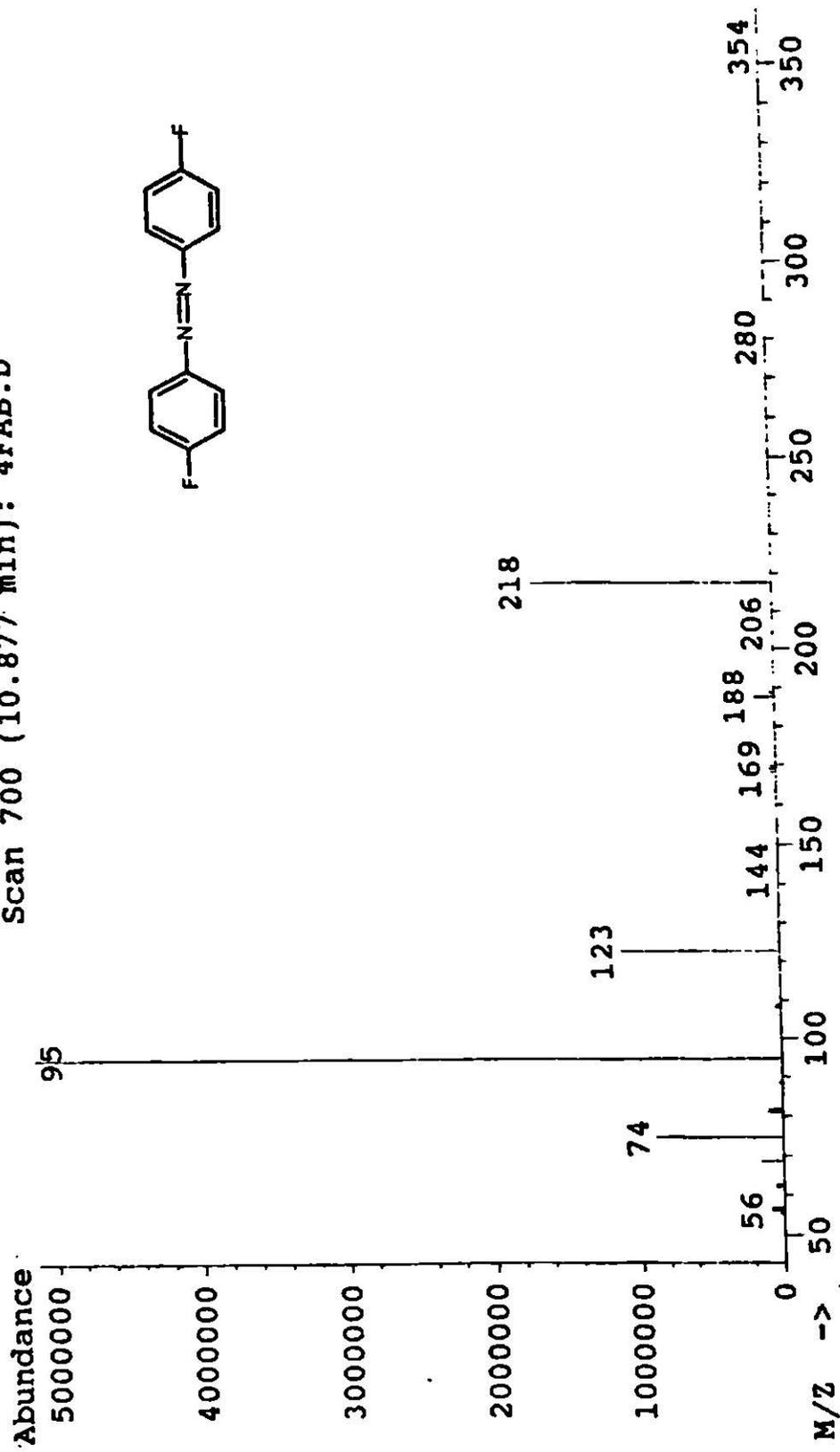


Figura 44. Espectro de Masas del compuesto (31)

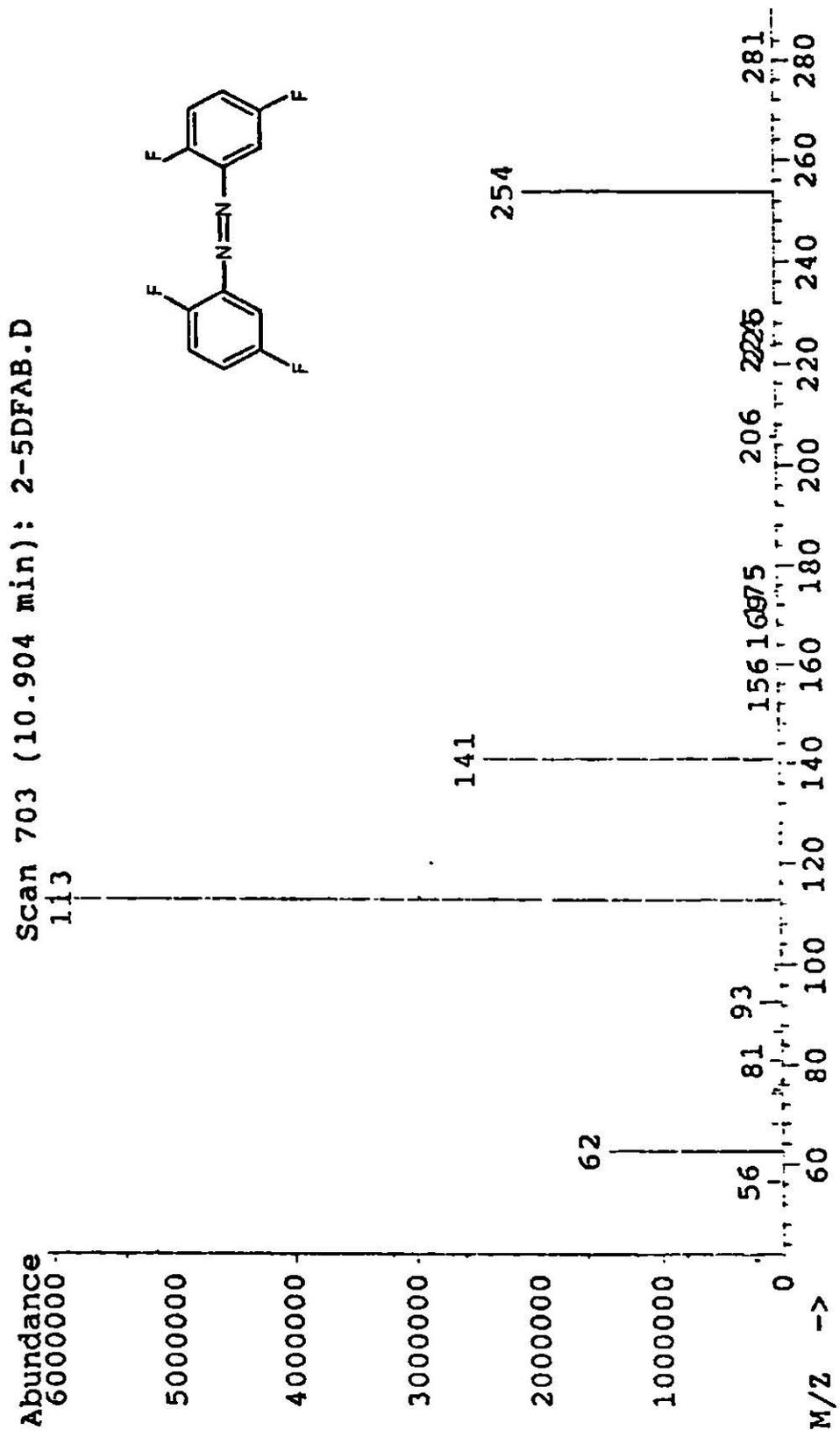


Figura 45. Espectro de Masas del compuesto (34)

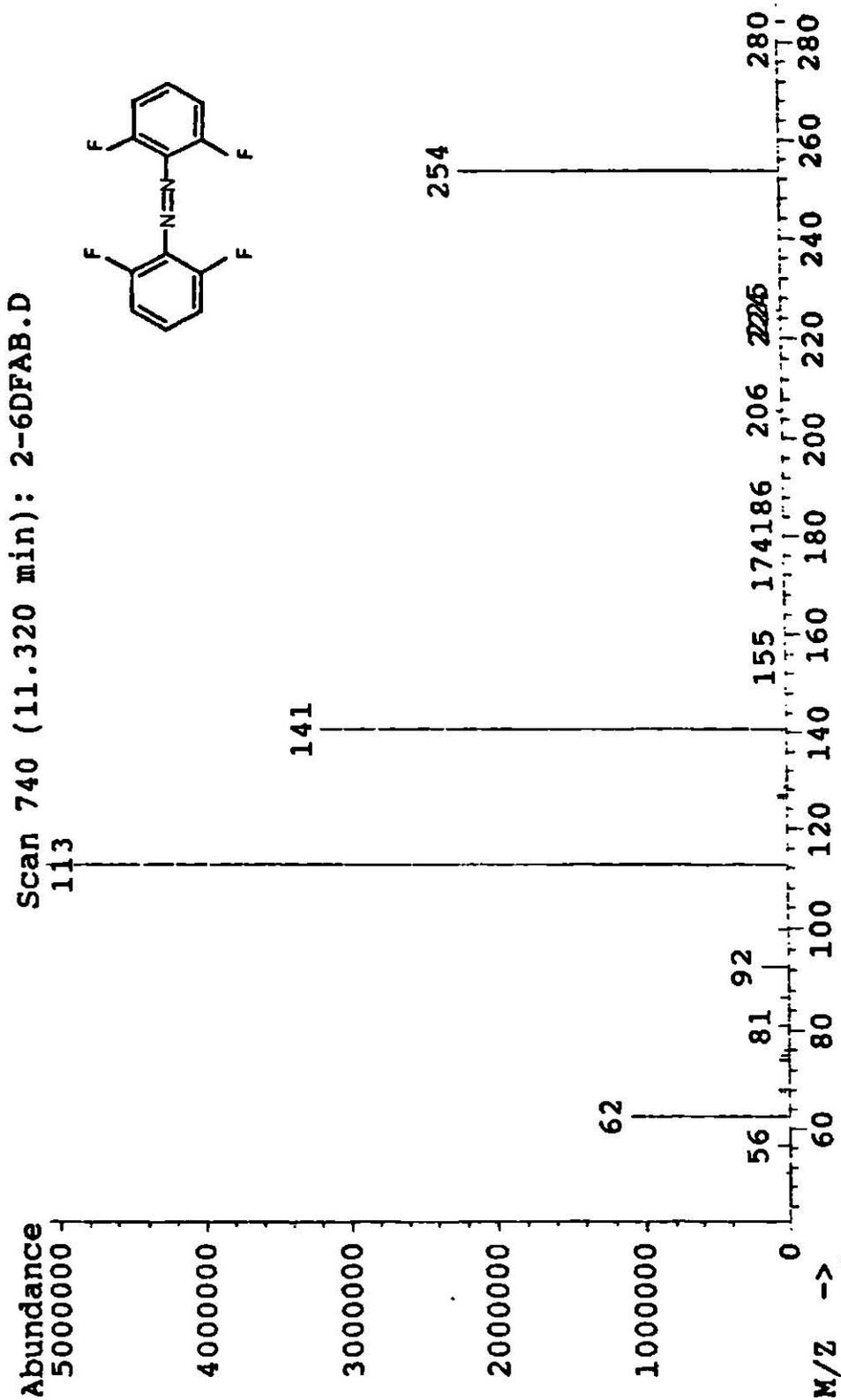


Figura 46. Espectro de Masas del compuesto (35)

