

## ARTÍCULO DE REVISIÓN

### Síntesis orgánica electrolizando moléculas

BERNARDO A. FRONTANA-URIBE<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM ([www.cciqs.unam.mx](http://www.cciqs.unam.mx)).

Carretera Toluca-Ixtlahuaca Km 14.5, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México.

Tel.: +52 (722) 2766610 Ext. 7728, Fax: +52 (722) 1806210

<sup>b</sup> Permanent position at the Instituto de Química-UNAM.

\* Correspondencia: [bafrontu@unam.mx](mailto:bafrontu@unam.mx)

Recibido: 29 de mayo de 2012 / Aceptado: 02 de julio de 2013

#### Resumen

En este artículo se proporciona información básica relacionada con la naturaleza de los procesos de electrosíntesis orgánica. Se incluyen aspectos históricos, ventajas y desventajas, aspectos técnicos así como la descripción de la posibilidad del uso de esta metodología no contaminante y sustentable en química orgánica.

**Palabras clave:** Electrosíntesis.

#### Organic synthesis electrolyzing molecules

#### Abstract

It is provided basic information concerning the nature of organic electrosynthetic processes, including historical aspects, advantages and disadvantages, technical aspects, as well as the description of the possibility of use of this non-polluting and sustainable technique in organic chemistry.

**Key words:** Electrosynthesis.

### 1. Introducción

El uso de la electricidad en síntesis orgánica no es un descubrimiento reciente. Los primeros experimentos reportados se remontan a los mediados del siglo XIX con los experimentos pioneros de Faraday, quien quería comprobar la recién postulada ley de transformación de compuestos mediante electricidad (1834), la Ley de Faraday ( $Q=nNF$  donde  $Q$ =carga consumida,  $n$ =número de electrones involucrados,  $N$ =cantidad de mol,  $F$ = carga de una mol de electrones). En estos experimentos Faraday observó que una solución de acetato de sodio al ser electrolizada generaba etano. Faraday había realizado la primera reacción de síntesis orgánica electrocutando moléculas. Esta reacción fue estudiada a profundidad por Kolbe, quien en 1849-1854 comprendió y realizó las síntesis diméricas de alcanos a partir de carboxilatos de ácidos orgánicos. La reacción que se realizaba era:  $2 RCOO^- \rightarrow R-R + 2CO_2 + 2e^-$ . Hasta mediados de la década de los

80's del siglo XX, esta reacción era utilizada a escala industrial en países como URSS, Japón, India y Alemania del oeste.

Con el descubrimiento de procesos catalíticos y por la falta de materiales y equipos adecuados para realizar electrólisis a escalas industriales, durante la primera mitad del siglo XX los procesos electroquímicos utilizados a nivel industrial cayeron en desuso. Esta situación cambió radicalmente en 1960 con la implementación industrial del proceso de electrosíntesis de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo ( $2CH_2=CHCN + H_2O + 2e^- \rightarrow NC(CH_2)_4CN$ ), desarrollado por la compañía Monsanto USA y descubierto por el Dr. M. Baizer. Este proceso permitió cubrir a bajo costo las necesidades de esta materia prima empleada en la producción de nylon, polímero muy usado aún hoy en día. Este proceso comenzó con una producción de 16.000 tone-

ladas/año, pero hoy en día la producción industrial por este método se estima en 276.000 toneladas/año. Durante las últimas décadas del siglo XX se realizaron importantes descubrimientos en el campo de la instrumentación, materiales de electrodo y separadores. Esto último, aunado al desarrollo de la cinética electroquímica que permitió elucidar los mecanismos de reacción electroquímicos, le dio a esta rama de la química orgánica madurez y un nivel de comprensión y aplicación que no había experimentado a lo largo de su existencia. A pesar de este grado de conocimiento en la materia, el químico orgánico común hoy apenas conoce la posibilidad de realizar un proceso electroquímico para la transformación de moléculas orgánicas. Esta situación es contrastante con lo que ocurre en química inorgánica donde en la mayor parte de los libros de texto se menciona al menos un proceso para la preparación electroquímica de compuestos.

La necesidad de nuevas metodologías ecológicas que cumplan con las normas y la legislación ambien-

tal para la transformación de moléculas, es hoy una realidad que la industria química tiene que afrontar y tomar en cuenta al proponer nuevas rutas de síntesis. Las restricciones en materia ambiental que los gobiernos de distintos países han impuesto a la calidad de las aguas y gases residuales industriales, ponen a la industria química en la búsqueda de rutas de síntesis más eficientes y menos contaminantes. La electroquímica orgánica al emplear al electrón como reactivo en reacciones redox (reducción-oxidación), se perfila como una de las posibles soluciones a este dilema actual.

### Grupos funcionales orgánicos susceptibles a ser transformados por electroquímica

En la siguiente figura se muestran algunos grupos funcionales que pueden ser transformados empleando técnicas electroquímicas. Esta lista no es exhaustiva y existen grupos que pueden ser activados en condiciones muy particulares.

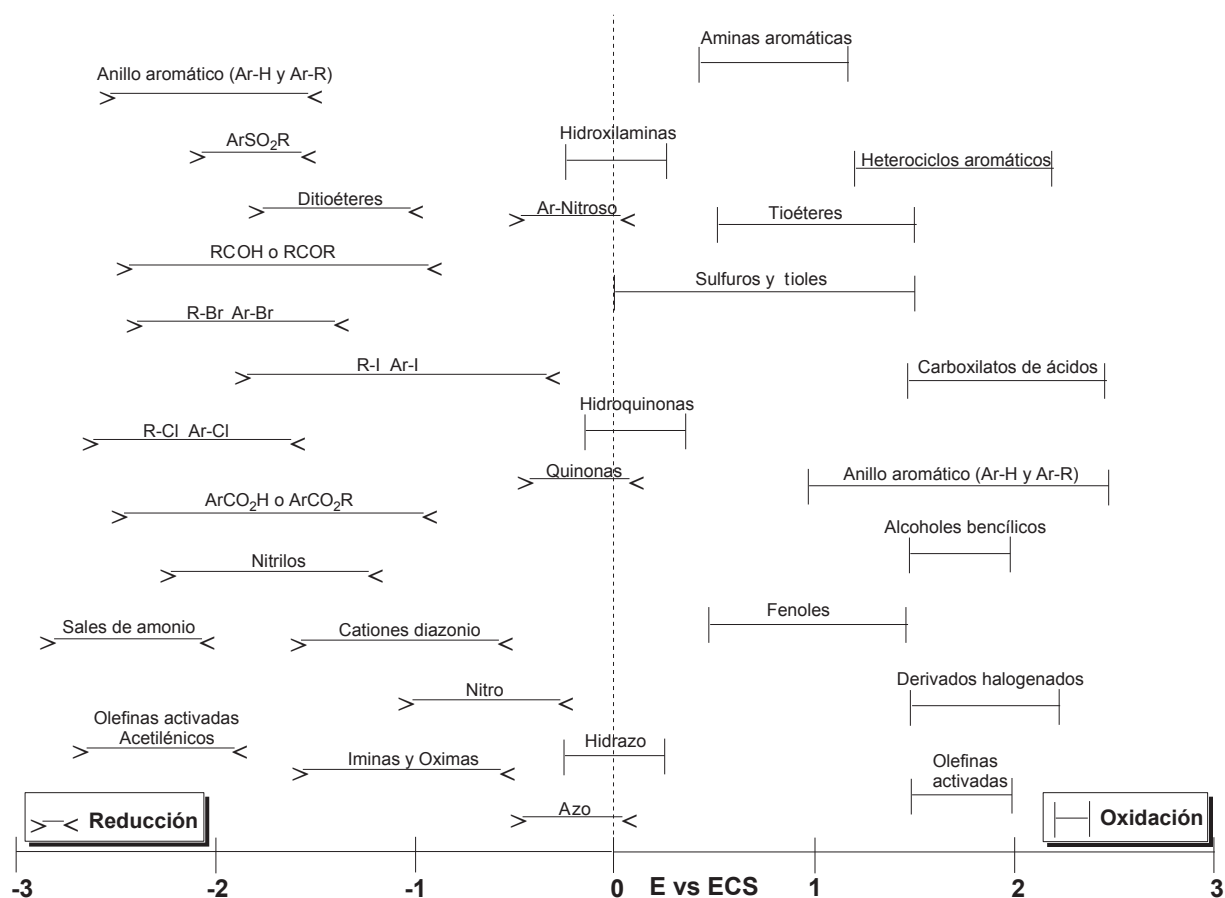
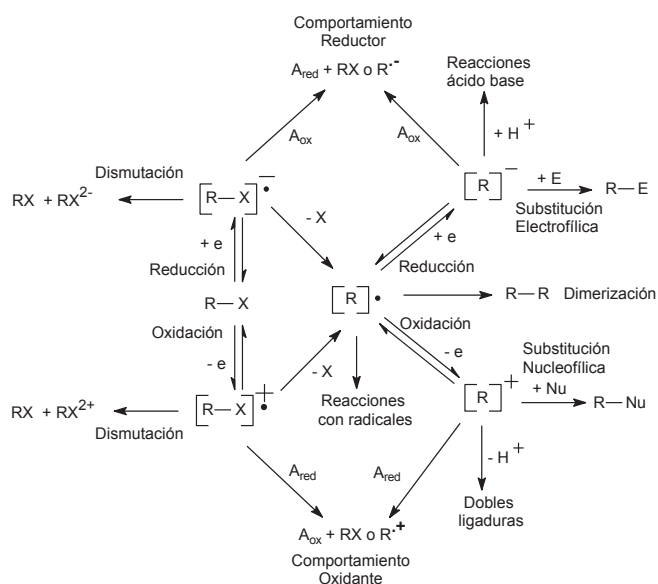


Figura 1. Principales grupos orgánicos electroactivos

La activación electroquímica de grupos funcionales permite realizar una amplia gama de reacciones conocidas en la química orgánica como las que se muestran en la Figura 2. Una vez que la transferencia de electrones ha ocurrido, los intermediarios reactivos electrogenerados seguirán la reactividad clásica que ha sido descrita para ellos en química orgánica.



**Figura 2.** Reactividad de los intermediarios electrogenerados. Si  $R=C$  entonces:  $R^{\cdot+}$  =catión radical en carbono,  $R^+$  =carbocación,  $R^{\cdot-}$  =anión radical sobre carbono,  $R^-$  =carbanión,  $R^{\cdot}$  =radical libre en carbono

### Ventajas y desventajas de la técnica

Como toda metodología experimental, la electrosíntesis orgánica presenta ventajas y desventajas que deben ser conocidas para valorar su aplicabilidad en síntesis orgánica. Entre las ventajas podemos mencionar:

- La cinética de la reacción electroquímica depende directamente del valor de potencial impuesto y en el cual se realiza la transferencia de electrones. El control del potencial equivale al control de la temperatura en una reacción en fase homogénea, es decir, este parámetro experimental determina la energía que se involucran en una reacción electroquímica.
- El método electroquímico es selectivo, ya que si una molécula posee varios grupos capaces de reaccionar electroquímicamente (grupos electroactivos) o bien un grupo funcional puede con-

ducir a diferentes estados de oxidación de éste, químicamente es difícil escoger un agente redox que permita realizar una transformación selectiva. Al poder seleccionar por electroquímica el valor de potencial, se puede transformar sólo el grupo deseado o bien a alcanzar el estado de oxidación requerido.

- La mezcla de reacción contiene menos productos por separar ya que ésta no contiene residuos de oxidantes y reductores, por lo tanto los procesos de purificación se simplifican disminuyendo costos.
- Al usar al electrón como reactivo, se pueden eliminar o reducir a cantidades catalíticas oxidantes o reductores tóxicos, peligrosos y costosos ( $OsO_4$ ,  $Pb(AcO)_4$ ,  $NaH$ ,  $Na$ ,  $K$  etc.), por esta razón la electroquímica orgánica es considerada una *técnica ecológica*.
- Es posible estudiar el mecanismo de la reacción redox mediante la aplicación de las técnicas electroanalíticas. De esta manera es posible conocer el número de etapas involucradas, número de electrones que se intercambian, estabilidad de los intermediarios electrogenerados.
- Debido a su naturaleza heterogénea, esta técnica puede presentar diferente reactividad a una reacción en fase homogénea, por lo que productos que no son fácilmente accesibles pueden ser sintetizados.
- El costo del electrón como reactivo es dramáticamente bajo en comparación de oxidantes o reductores. Así este es 3.3 veces mas bajo que el polvo de hierro y zinc, 7.2 veces que el  $NaBH_4$ , 12 veces que el  $KMnO_4$ , 20 veces que el  $NaCr_2O_7$  y 52 veces que el  $LiAlH_4$ .

Los inconvenientes más importantes de esta técnica son:

- La reacción electroquímica se lleva a cabo en la superficie de un electrodo y por lo tanto es una técnica heterogénea (bidimensional) que es mas lenta que una en fase homogénea (tridimensional).
- Existen límites en el potencial del electrodo que es posible alcanzar al emplear solventes orgánicos. Este límite es aproximadamente de +/- 3 V vs ECS, que desde el punto de vista energético son 300 kJ.
- La selectividad de la reacción depende del conocimiento de los parámetros redox del compuesto

- en el medio de electrólisis, por lo que un estudio electroanalítico previo es siempre recomendable.
- d) El material y equipo de trabajo puede resultar costoso. No existen celdas de electrólisis universales y estas deben de ser adaptadas a la reacción que se quiere realizar. Los electrodos normalmente son de materiales inertes como Pt, Au, Carbón vidriado que son de alto costo.
  - e) La necesidad de separar el ánodo del cátodo para evitar reacciones no deseadas (compartimentalización) implica utilizar separadores que aumentan la resistencia eléctrica entre los electrodos y el potencial necesario para realizar la transformación.
  - f) La solución de electrólisis debe de ser conductora, por lo que el disolvente debe de ser polar para ionizar la sal electrolito que permitirá la conductividad de la solución. Este solvente debe permitir la buena solubilidad del compuesto y del electrolito para poder tener una electrólisis exitosa.

## 2. La técnica

Un equipo para electrosíntesis está constituido por al menos una fuente de poder, coulombímetro, una celda, electrodos y un sistema de agitación, Figura 3. Esta configuración puede ser modificada con dispositivos para controlar la temperatura, para detectar los productos iniciales o finales, sistemas para inyectar reactivos para atrapar intermediarios que son de vida media corta.

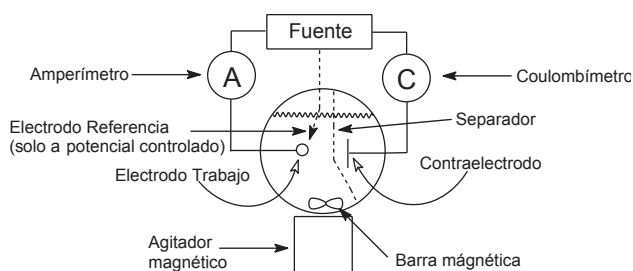


Figura 3. Configuración mínima de un sistema de electrosíntesis

Fuentes de poder. Una reacción electroquímica puede realizarse a potencial controlado o a corriente controlada. A escala de laboratorio el proceso potenciostático tiene ventajas, ya que la reacción es más selectiva al reaccionar la totalidad del producto que

requiere esta energía, sin embargo el proceso es lento. A escala industrial un proceso galvanostático es el preferido, debido al costo de los potenciostatos de alta salida de corriente y el menor tiempo de la electrólisis. Este último requiere de equipo de menor costo, pero la selectividad y cuantitatividad de la reacción están comprometidas, debido a que la energía del sistema (potencial) no es constante y puede variar a lo largo de la electrólisis (Figura 4). La variación en el potencial provoca, si la cantidad de electricidad no está bien controlada, la generación de productos generados por una reacción electroquímica no deseada. Algunas fuentes de poder contienen un coulombímetro interno que permite cuantificar la cantidad de carga que ha sido consumida durante la electrólisis, ésta se correlaciona con la cantidad de moles transformadas empleando la Ley de Faraday. De esta manera se evita una sobre-electrólisis que puede influir en la pureza y selectividad. Si este equipo no está presente en la fuente de poder, debe de conectarse en serie a alguno de los electrodos de la celda electroquímica.

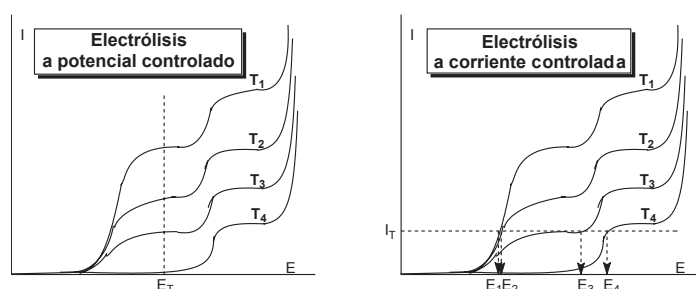


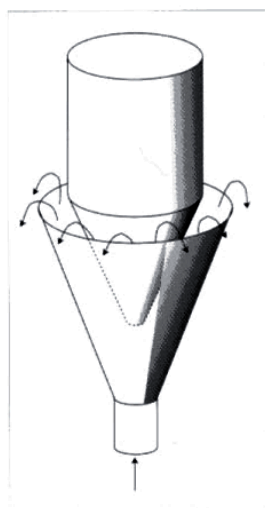
Figura 4. Cambios de corriente y potencial en las curvas I/E durante electrólisis a diferentes tiempos T

**Celda.** Las celdas electroquímicas más comunes pueden ser cualquiera de las combinaciones que se muestran en la tabla siguiente. Ejemplos se muestran a continuación (figuras 5 y 6).

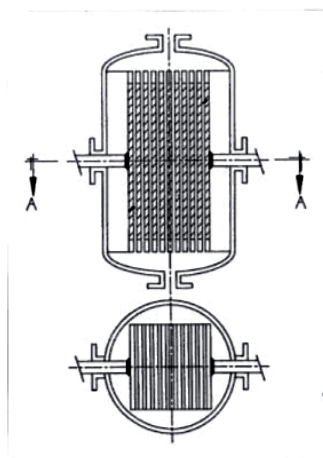
	Potencial controlado		Corriente controlada	
	Separador presente	Separador ausente	Separador presente	Separador ausente
Transferencia de masa	Si o No	Si o No	Si o No	Si o No
	Con agitación magnética o mecánica en celda de lotes	Flujo forzado a través de electrodo tridimensional	Con agitación magnética o mecánica en celda de lotes	Flujo forzado a través de electrodo tridimensional

Celda potencioestática, con agitación magnética trabajando en lotes con separador		Celda galvanostática, con flujo forzado a través de electrodo tridimensional, con separador
a) Contra-electrodo	d) Barra magnética	a) Electrodo tridimensional E= Fuente de poder
b) Refrigerante	e) Electrodo de Hg	b) Contra-electrodos $I_1$ $I_2$ = Amperímetros
c) Separador poroso	f) Electrodo de referencia	c) Separador poroso

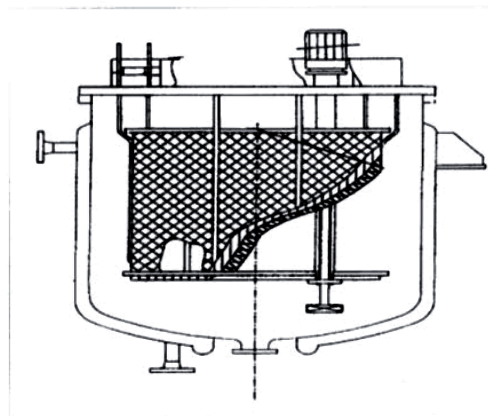
Figura 5. Esquemas de celdas de electrólisis de laboratorio



Reactor de ánodo soluble desarrollado por EDF-SNPE, Francia



Reactor bipolar para síntesis de adiponitrilo desarrollado por Monsanto, EUA



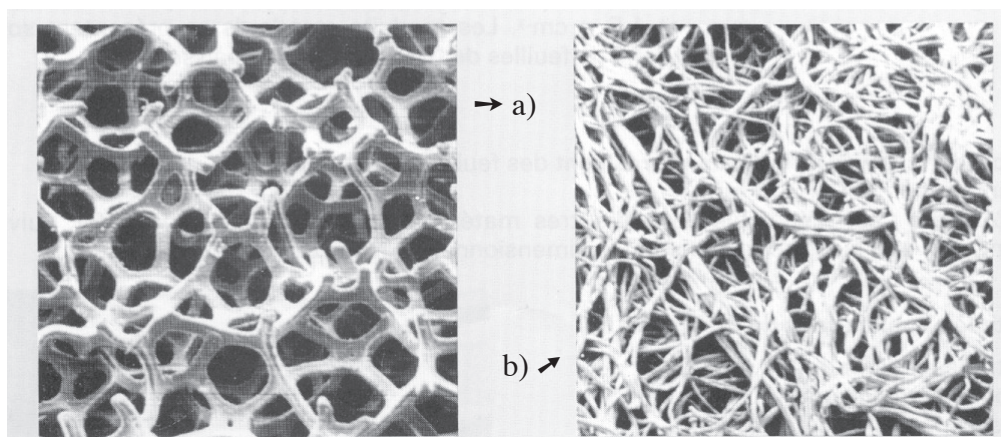
Reactor que emplea malla de titanio platinizado a partir de un reactor de Grignard Modificado, Francia

Figura 6. Esquemas de celdas de electrólisis industriales

**Electrodos.** En el caso de las celdas a potencial controlado, además del ánodo (+) y el cátodo (-) empleados en una celda galvanostática, es necesario el uso de un tercer electrodo. Este tercer electrodo (electrodo de referencia) permite darle al equipo un valor de referencia para realizar la imposición del potencial. Este electrodo es una media celda redox que debe de tener las siguientes condiciones ideales: ser químicamente estable, no ser polarizable, fácil de manejar, independiente de la temperatura y que no cause contaminación de la solución de trabajo y con un potencial de unión líquida prácticamente inexistente. El material del electrodo de trabajo es de capital importancia debido a las interacciones y afinidades de ciertos metales con los grupos funcionales. A pesar de que se conoce este fenómeno es poco comprendido y esta es una de las causas por las que la selección del electrodo correcto es muchas veces un trabajo de prueba y error. Muchos materiales tienen propiedades catalíticas gracias a que presentan adsorciones específicas o bien

por impurezas naturales o adicionadas que favorecen cierta reacción.

Los materiales de electrodo más empleados en reducciones son mercurio, plomo, estaño, titanio, cobre, hierro, aluminio, platino, níquel y carbón. El uso de metales en oxidación está sumamente restringido a aquellos que son químicamente estables como el platino, oro, carbón vidriado y recientemente electrodo de diamante dopado con boro (BDDE). Algunos metales se usan en condiciones donde su oxidación es desfavorecida como níquel en condiciones alcalinas o dióxido de plomo en soluciones ligeramente ácidas. Estos electrodos se emplean en forma de láminas, maillas, camas de canicas, espumas y fieltros. Estos dos últimos son una nueva gama de electrodos denominados tridimensionales que permiten obtener grandes superficies en un volumen pequeño de material, con lo que se mejora la relación rendimiento/tiempo en los reactores o celdas electroquímicas (Figura 7).



**Figura 7.** Fotografía de electrodos tridimensionales a) Espuma metálica, b) Filtro metálico

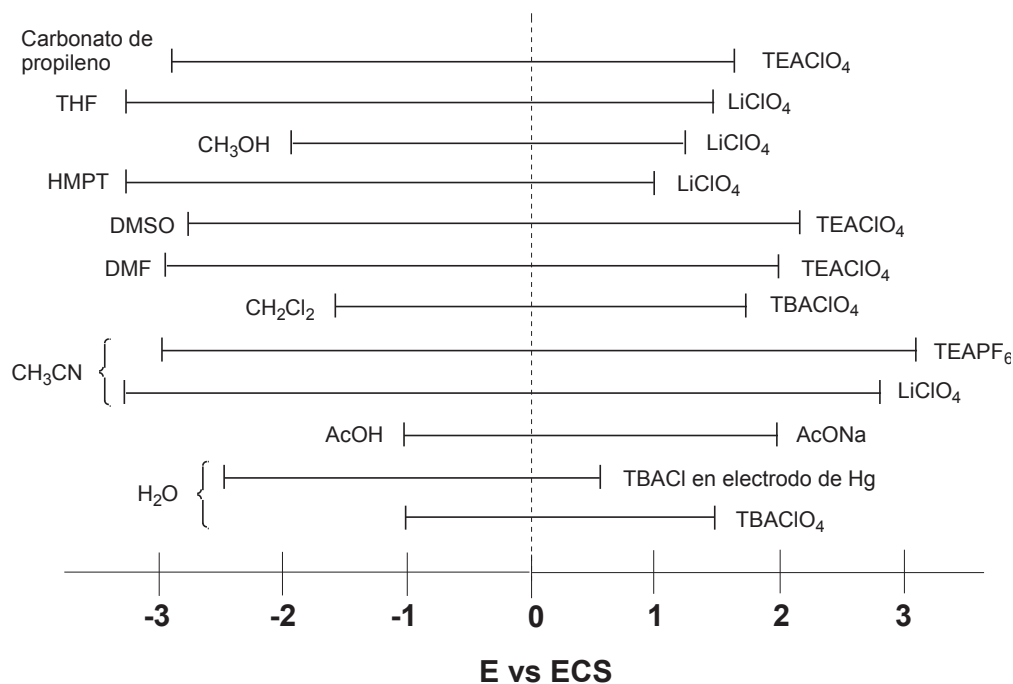
**Disolventes y electrolitos.** Debido a que el agua es un disolvente que no favorece la disolución de productos orgánicos, salvo en algunas excepciones, es necesario emplear mezclas hidro-orgánicas de disolventes o bien un medio totalmente orgánico. El disolvente escogido para disolver el compuesto a transformar tiene que ser capaz además, de disolver y disociar el electrolito soporte en concentraciones  $> 0.1 \text{ M}$  lo que permitirá transportar la carga en solución y tener buena conductividad eléctrica. Por esta razón disolventes poco disociantes (poco polares) como benceno o éter no son empleados normalmente en electrotransformaciones orgánicas. 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 la ventana de electroactividad del medio y en la figura 8 se muestran algunos medios de electrólisis usados para moléculas orgánicas.

Es importante la elección atinada del disolvente de reacción ya que este puede influir en la transformación química de las especies electrogeneradas ya sea aceptando-donando protones, adicionándose a los intermediarios o favoreciendo reacciones con otros

compuestos adicionados a la celda de electrólisis para atrapar estos intermediarios. El electrolito en el caso de disolventes orgánicos es por lo general un perchlorato de una sal de amonio cuaternaria (tetrabutilamonio TBAP o tetraetilamonio TEAP) o de litio que permiten alcanzar una concentración suficiente de iones en estos medios poco polares. En mezclas hidroorgánicas

o acuosas, se pueden emplear sales inorgánicas y ácidos minerales. Estas últimas serán siempre las ideales por el costo del disolvente y el electrolito. Hoy en día el uso de líquidos iónicos, que son sales orgánicas líquidas a temperatura ambiente abren un nuevo panorama en la electrosíntesis ya que estos medios pueden ser empelados como disolvente-electrolito.



**Figura 8.** Ventana de electroactividad accesible en diversos medios de electrólisis. El electrodo de trabajo es Pt a menos que se indique otra cosa.

TEA= Tetraetilamonio, TBA= Tetrabutilamonio

### 3. Situación actual

Hoy en día la electrosíntesis orgánica es una disciplina cuyas bases y fundamentos se encuentran bien estudiados, este factor permitió cambiar la imagen de ciencia empírica que tenía hasta hace unas décadas. Gracias a los desarrollos teóricos en la transferencia de electrones, cuya importancia le valió el premio Nobel de Química de 1993 a R. A. Marcus, y a los estudios tanto teóricos como experimentales de J. M. Saveant y su grupo de investigación, se han podido comprender no solo el fenómeno eléctrico de la interfase, sino también se ha abierto la puerta al estudio de los mecanismos de reacción químicos que ocurren posteriores al proceso redox. Esta poderosa herramienta empleada en el estudio de las reacciones redox, denominada electrocinética, permite hoy en día planear las electrosíntesis y comprender el origen de los productos obtenidos.

La química de materiales es otra rama del conocimiento que ha aportado importantes resultados para el beneficio de la electroquímica orgánica. Principalmente el cambio de los antiguos separadores fabricados con vidrios porosos o cerámicas por membranas conductoras que permiten disminuir el potencial aplicado a la celda. Los electrodos de aleaciones especiales permiten alcanzar rangos de potencial mayores sin la corrosión de éstos. Los electrodos tridimensionales que permiten obtener superficies electroactivas más grandes. Los materiales electrocatalíticos que permiten aumentar la selectividad y rendimiento de reacciones disminuyendo la energía necesaria para realizar los procesos.

Las fuentes y equipos de control no han dejado de evolucionar a la par de lo que se ha observado en la electrónica y miniaturización. Estos cambios permitieron

disminuir costos y requerimientos energéticos, además de lograr un mejor control de las reacciones electroquímicas al contar cada vez con equipo más fino a escala industrial. Los estudios de ingeniería aplicada a las celdas de electrólisis han creado la rama joven de la ingeniería química, la ingeniería electroquímica. Esta rama de la ingeniería permite conocer los factores de peso que hay que tener en cuenta al diseñar un reactor para una aplicación industrial de un proceso electroquímico. Esto ha permitido la extrapolación efectiva de los procesos desarrollados en laboratorio hacia la industria.

El desarrollo de esta técnica de síntesis reporta arriba de media centena de procesos a escala de laboratorio por año y se encuentran más de 25 trabajando a escala de piloto-industrial. La búsqueda de procesos eficientes en energía y ecológicos, ha puesto de manifiesto la alternativa tan interesante que presenta la electrosíntesis orgánica. En 1999 una reacción de electrosíntesis orgánica, la cual se reconoció como una alternativa ambiental al método químico, ganó el premio de innovación en la industria química que otorga BASF.

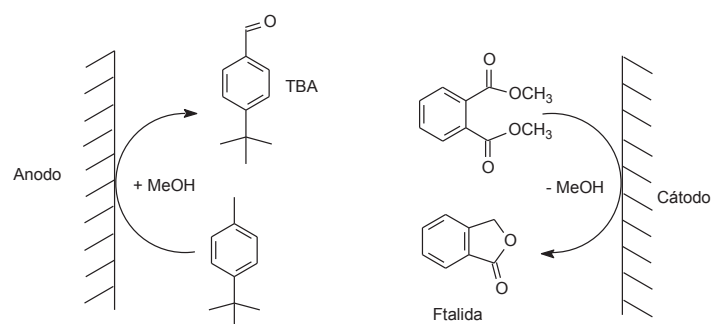
### Algunos ejemplos de aplicación

A pesar de que los procesos electroquímicos son conocidos desde hace mucho tiempo para la síntesis de compuestos inorgánicos, como el proceso cloro-sosa que electroliza una solución de salmuera, los procesos industriales aplicados a la química orgánica son muy pocos. A nivel laboratorio cualquiera de las referencias generales le permitirán al lector descubrir el mundo fascinante de la electrosíntesis orgánica. En los ejemplos he elegido dos que por su impacto e importancia a nivel industrial pueden resultar de mucho interés.

#### La electrosíntesis apareada de para-ter-butil-benzaldehído (TBA) y Ftalida.

Las síntesis apareadas, es decir donde se aprovechan las dos reacciones que ocurren en los electrodos, son los mejores ejemplos de la potencialidad de aprovechamientos de recursos energéticos en una reacción electroquímica. En estas síntesis se ahorra energía al emplear la reacción electroquímica que se lleva a cabo en ambos electrodos, con lo que el rendimiento

Faradico ( $rF = \text{mol producida/mol de electrones} \times 100$ ), supera el 100 % y puede llegar en un proceso ideal a ser del 200%. La producción electroquímica desarrollada por BASF en 1999 de para-ter-butil-benzaldehído (TBA) y ftalida, a partir de la oxidación del para-ter-butiltolueno y la reducción del éster metílico del ácido ftálico, es uno de los pocos procesos apareados que se han llevado a escala industrial. El proceso se representa en la Figura 9.



**Figura 9.** Procesos electroquímicos involucrados en la celda de electrólisis apareada para la producción de TBA y Ftalida

El proceso catódico substituyó la reacción de hidrogenación catalítica del éster metílico del ácido ftálico, que requería hidrógeno en altas presiones y catalizadores costosos que la mayor parte de las veces no eran posible de reciclar. Si la reacción catódica no se hubiera aprovechado, el proceso de obtención de TBA no hubiera sido rentable y además se hubiera generado hidrógeno en la celda. Este subproducto además de ser explosivo, se tiene que incinerar al no ser de la pureza suficiente como para ser recuperado para su comercialización. También se evita la producción de desechos que serían producidos por el cátodo, lo que implicaría el aumento en los costos al tenerlos que tratar. Por ello el acoplamiento de un proceso de síntesis en este electrodo permitió generar un compuesto de alto valor agregado como es la ftalida y evitar desechos. Los dos productos obtenidos se recuperan por procesos sencillos de separación, el TBA se destila y la ftalida se cristaliza del medio de electrólisis.

Debido a la estequiometría del proceso, se produce una mol de TBA por mol de ftalida, lo cual a nivel industrial es riesgoso si uno de los productos deja de ser de interés comercial. El proceso electroquímico es lo suficientemente flexible para adaptarse a las nece-



sidades del mercado, ya que rápidamente se puede evitar la producción de ftalida simplemente dejando de adicionar el éster metílico del ácido ftálico. La planta de BASF en Ludwigshafen Alemania, es una de las pocas en el mundo equipadas con reactores electroquímicos que producen anualmente diversos químicos en ellos. La síntesis simultánea de TBA y ftalida es más que una reacción apareada que genera productos de valor comercial, comenta el descubridor e implementador del proceso Dr. H. Pütter, "esta reacción tiene un efecto sinérgico ya que además aprovecha el metanol que se libera en el cátodo para servir como la fuente de oxígeno para la oxidación. De esta forma tan elegante se evita el tener que adicionar y dosificar el metanol ya que este se produce en la cantidad exacta que se requiere". El mismo investigador es optimista sobre el futuro de la electrosíntesis orgánica y comenta "en cada planta industrial se tienen cientos de metros cuadrados de electrodos sin utilizar que constituyen las paredes de los reactores de síntesis. Esto nos deja mucho espacio para la imaginación".

### Síntesis electroquímica de nitrosobencenos en celda de flujo redox

Los compuestos nitroso son interesantes por las propiedades biológicas que estos presentan, pero además en síntesis orgánica se pueden aprovechar para la construcción de heterociclos nitrogenados. La síntesis de nitrosobencenos (Ph-NO **(c)**) desde el punto de vista químico es difícil de realizar. Dos procesos son los más empleados para obtener estos compuestos: la oxidación de anilinas y la reducción del nitroben-

no (Ph-NO<sub>2</sub> **(a)**) a fenilhidroxilamina (Ph-NHOH **(b)**) con posterior oxidación al nitrosoaromático (Ph-NO **(c)**) Figura 10. El principal problema de esta última ruta de síntesis es la producción de derivados azoxy **(d)**, provenientes de la reacción entre el nitroso y la hidroxilamina que se encuentran presentes durante la síntesis. Por lo tanto si se quiere emplear esta ruta será necesario que la hidroxilamina se oxide rápidamente y que el derivado nitroso generado no esté en contacto con la hidroxilamina.

La solución a este problema se encontró al emplear una celda de flujo con electrodos tridimensionales (fieltros) de carbón contiguos y de polaridad contraria. Esta disposición permite realizar en la misma celda de electrólisis dos reacciones electroquímicas. En el primer electrodo que se comporta como cátodo, se realiza la reducción del Ph-NO<sub>2</sub> y en el segundo que se comporta como ánodo, se oxida la Ph-NHOH al Ph-NO (Figura 11).

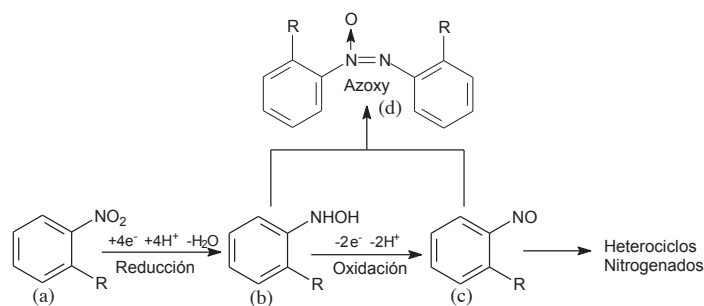


Figura 10. Esquema de la obtención química de compuestos nitroso aromáticos.

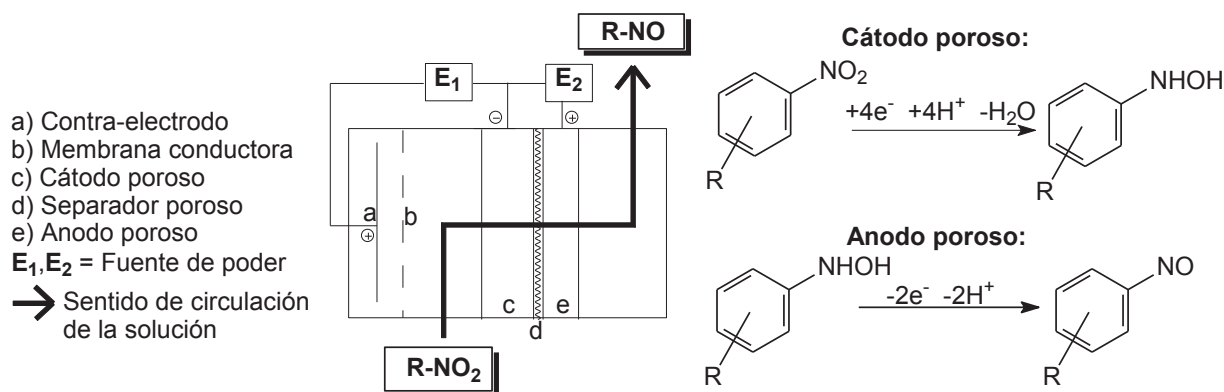
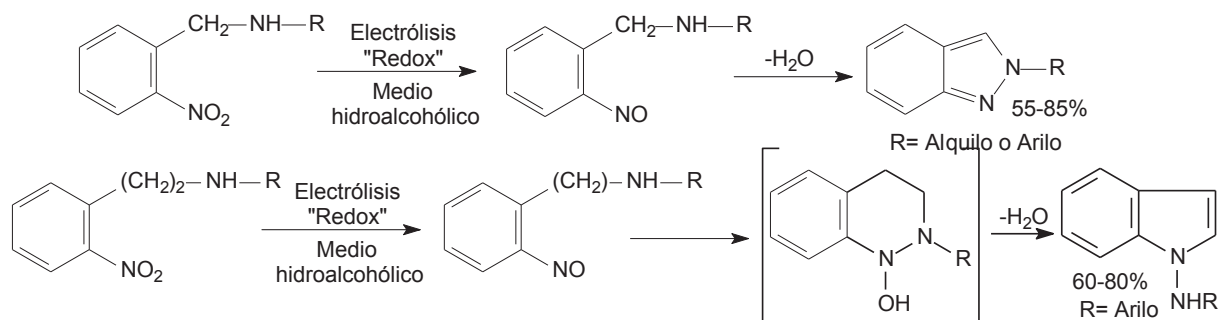


Figura 11. Esquema de la síntesis electroquímica de compuestos nitroso en celda de flujo redox

Con esta técnica se obtienen en un solo paso por la celda de la solución electrolítica que contiene el nitrobencono de partida, los nitrosobencenos en rendimientos superiores al 90% evitando los compuestos azoxy. La versión de planta piloto de esta celda permite obtener aproxima-

damente 10 Kg por hora de producto electrolizado. Esta es hoy en día la mejor técnica para obtener al Ph-NO a partir del Ph-NO<sub>2</sub>. Con esta técnica se han podido sintetizar eficientemente compuestos heterocíclicos nitrogenados como los que se ejemplifican en la Figura 12.



**Figura 12.** Aplicación de la celda de flujo redox a la electrosíntesis de compuestos heterocíclicos

#### 4. Conclusión

En estos tiempos de búsqueda de reacciones ecológicas para la transformación de compuestos orgánicos, la electroquímica presenta un gran potencial de aplicación. Los problemas a que se había enfrentado el electroquímico orgánico están siendo resueltos gracias a la interacción de diversas áreas como la de los materiales, la química teórica y la electrónica. Las diversas

aplicaciones industriales que han sido desarrolladas por las empresas han dado pie a un mayor número de investigaciones en esta área. Los dos ejemplos aquí expuestos nos permiten darnos una idea del valor de esta técnica, la cual es muy poco conocida por el químico orgánico sintético. Espero que esta pequeña introducción despierte la curiosidad de estos científicos y que descubran el potencial que tiene en su trabajo.

#### Referencias

- Steckhan E., et-al. (2001) Environmental protection and economization of resources by electroorganic and electroenzymatic synthesis. *Chemosphere* 43, 63-73.
- Volke J., Liska F. (1994) *Electrochemistry in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin.
- Shono T. (1991) *Electroorganic Synthesis*, Academic Press, New York.
- Baizer M. M., Lund H. Eds. (1991) *Organic Electrochemistry*, 3a ed. Dekker, New York.
- Tallec A. (1985) *Electrochimie organique, Synthèses et mécanismes*, Masson, Paris.
- Coeuret F. (1992) *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*. Reverté, Barcelona.
- Innovation Awards BASF awarded in 1999 for the simultaneous electrosynthesis of phthalide and TBA.
- Ohno, H., Ed. (2005) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley Interscience, Hoboken, NJ.
- Frontana-Uribe B. A., Moinet C. (1998) 2-Substituted Indazoles From Electrogenerated Ortho-nitrosobenzylamines. *Tetrahedron* 54, 3197-3206.
- Frontana-Uribe B. A., Moinet C., Toupet L. (1999) N-Substituted-1-Aminoindoles From Electrogenerated N-Substituted-2-(Ortho-Nitrosophenyl)-Ethylamines. *European Journal of Organic Chemistry*, 419-430.
- Nieto-Mendoza E., Guevara Salazar J. A., Ramírez-Apan M. T., Frontana-Uribe B. A., Cogordan J. A., Cárdenas J. (2005) Electro-oxidative Transformation of Hispanolone and Anti-inflammatory Activity of the Obtained Derivatives. *Journal of Organic Chemistry* 70, 4538-4541.
- Palma A., Frontana-Uribe B. A., Cárdenas J. (2009) Comparative study of the N-isobutyl-(2E,6Z)-dodecadienamide chemical and electrochemical synthesis. *Green Chemistry* 11, 283-293.
- Frontana-Uribe B. A., Little, R. D., Ibanez J. G., Palma A., Vasquez-Medrano R. (2010) Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. *Green Chemistry* 12, 2099-2119.
- Waldvogel S. R., Elsler B. (2012) Electrochemical synthesis on boron-doped diamond. *Electrochimica Acta* 82, 434-443.
- Espinoza-Montero P. J., Vasquez-Medrano R., Ibanez J. G., Frontana-Uribe B. A. (2013) Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at BDD Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 160, G3171-G3177.