

Obtención de Bases de Schiff quirales a través de dos rutas de síntesis y su evaluación como inhibidores de corrosión

Cadena Franco J. H., Veloz Rodríguez M. A., Vázquez García R.A., Reyes Cruz V.E.,
Coreño A. O., Orozco Escamilla J. A.

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma,
Hgo. e-mail: jvhcf@hotmail.com, mveloz@uaeh.edu.mx

Asesores: Dra. María Aurora Veloz Rodríguez, Dra. Rosa Angeles Vázquez García.

Licenciatura

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de las bases de Schiff quirales (*S*)-(-) y (*R*)-(+)-*N*-(1-feniletil)-2-piridinimina a través de dos rutas de síntesis distintas, el método convencional (MQ) y Mecanosíntesis (MS), los compuestos fueron caracterizados a través de las técnicas de FT-IR y ¹H-RMN. La evaluación electroquímica mediante la técnica de polarización muestra que los compuestos pueden ser empleados como posibles inhibidores de corrosión.

Palabras claves: Síntesis, inhibidores de corrosión, mecano-síntesis, quirales.

INTRODUCCIÓN

Los efectos de la corrosión en metales provocan daños en diversos factores tanto ambientales, como económicos, de producción y eficiencia, por mencionar algunos. En especial para el sector industrial, debido a que la corrosión es un fenómeno natural. La industria petrolera no está excluida de estos efectos, los cuales se han tratado de disminuir desde hace mucho tiempo.

Al paso del tiempo se ha desarrollado una gran variedad de técnicas para disminuir la corrosión, como el uso de inhibidores de corrosión o la protección catódica; sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos y el gran número de inhibidores disponibles, la selección de un inhibidor de corrosión es un arduo trabajo, en donde la

elección de los compuestos dependerá del material a proteger, de la naturaleza del ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentran sometidos [1].

Un inhibidor de corrosión es cualquier sustancia que, añadida en cantidades muy pequeñas a un sistema en corrosión, disminuye los efectos dañinos al metal. De esta forma no se altera necesariamente la naturaleza ni la concentración del medio, debido a que los inhibidores actúan preferentemente sobre la superficie del metal [1].

Hoy en día se plantea el uso de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión, caracterizados por contener átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre en su estructura [2], debido a la necesidad de disminuir los efectos de la corrosión, así como el cuidado al medio ambiente, la oferta-demanda, eficiencia y calidad, requeridas en la actualidad. Lo anterior demanda la elaboración de nuevos inhibidores de la corrosión, los cuales puedan ser aplicados en diferentes condiciones de operación y que además sean amigables con el medio ambiente. Además, el método de obtención también es un factor importante que influye en las características proporcionadas a los compuestos sintetizados [3] de tal forma que actualmente se están probando nuevos métodos de síntesis [4] que lleven a obtener mayores ventajas a nivel industrial.

En este trabajo, se presenta la comparación de dos métodos de síntesis para la obtención de bases de Schiff quirales, así como los resultados preliminares de caracterización electroquímica para su evaluación como inhibidores de corrosión, aprovechando las características de dichos compuestos para formar complejos o quelatos con metales de transición [5] en donde los enlaces permiten la formación de una capa sobre la superficie del metal.

La evaluación electroquímica se llevó a cabo sobre un sistema de acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (tipo NACE TM 0177) [6], en ausencia y presencia de las bases de Schiff quirales.

MATERIALES Y METODOS

Reactivos

Los reactivos empleados para la síntesis fueron: 2-piridin-carboxaldehído, (*S*)-(-)- α -metilbencilamina y (*R*)-(-)- α -metilbencilamina. Todos los reactivos fueron marca Sigma–Aldrich y se emplearon sin una purificación posterior.

Mecanosíntesis de las bases de Schiff *S* y *R*.

En un contenedor de acero grado herramienta provisto de 5 balines con un peso de 8.3 gr cada uno se adicionaron 2.57 ml (26.89 mmol) de 2-piridin-carboxaldehido y 2 ml (15.71 mmol) de (*S*)-(-) o (*R*)-(+)- α -metilbencilamina. La mezcla se hizo reaccionar durante 1/2 hora en un molino SPEX 8000D. Al término de la reacción, se enfrió el contenedor y se siguió la evolución de la misma por cromatografía en capa fina (CPF) empleando placas de Al₂O₃. La mezcla de reacción fue extraída de los contenedores empleando cloruro de metileno y se realizaron 3 lavados con agua destilado. La fase orgánica se separó y el producto se secó por evaporación al vacío. Rendimiento 90% y 88% para *S* y *R* respectivamente. ¹H NMR (CDCl₃); δ (ppm): 8.7-7.00 (m, Ar-H); 4.6 (q, CH); 1.6 (d, CH₃); FT- IR (película): 1646 cm⁻¹ (C=N).

Síntesis convencional de la base de Schiff *S* y *R*.

En un matraz de bola de 50 ml se colocaron 24 ml de cloruro de metileno anhidro CH₂Cl₂, se añadió sulfato de sodio anhidro hasta quedar suspendido en el disolvente. Se adicionaron 2.57 ml (26.89 mmol) de 2-piridin-carboxaldehido y 3 gotas de ácido fórmico, después de 5 min se agregan 2 ml (15.71 mmol) de (*S*)-(-) o (*R*)-(+)- α -metilbencilamina. La mezcla de reacción se agitó durante 2.5 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón, la evolución de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina (CPF) empleando placas de Al₂O₃. Al término de la reacción el producto se lavó 3 veces con agua destilada y se secó por evaporación al vacío. Rendimiento 84% y 80% para *S* y *R* respectivamente.. – ¹H NMR (CDCl₃); δ (ppm): 8.7-7.00 (m, Ar-H); 4.6 (q, CH); 1.6 (d, CH₃); FT- IR (película): 1646 cm⁻¹ (C=N).

Arreglo electroquímico

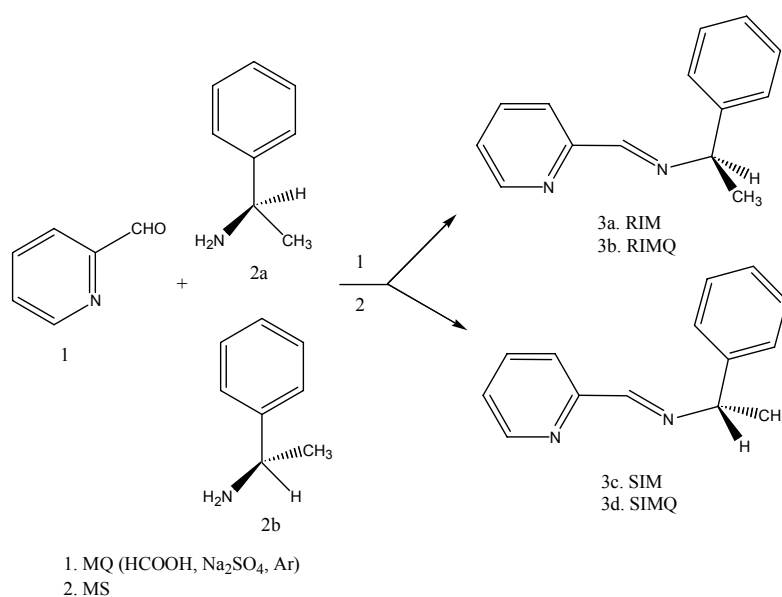
Se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos, con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), un contra electrodo de grafito y de trabajo una barra de acero SAE 1018 con área transversal de 0.7126 cm², la cual fue empotrada en un soporte de teflón, desbastándose entre cada experimento con lija de SiC grado 280. El ambiente corrosivo es tipo NACE TM 0177 [5], amortiguado a un pH de 3.5 y una composición de 5% NaCl, 0.23% C₂H₄O₂ y 0.4% NaC₂H₃O₂. Para el sistema con agitación se utilizó un electrodo de disco rotatorio a 1000 rpm.

Los compuestos propuestos como inhibidores de corrosión se adicionaron en una concentración de 50 ppm, sin y con agitación. Para las mediciones se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab mod. PGSTAT 30, aplicando la técnica de polarización en el intervalo de potenciales de ± 300 mV sobre el potencial de corrosión y a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} (para poder obtener resultados comparativos con otros estudios realizados dentro del proyecto en el que se enmarca este estudio); la temperatura de trabajo fue de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes de realizar cada experimento el electrodo de trabajo se sumergió durante 10 minutos para permitir la estabilización del potencial de corrosión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de las bases de Schiff quirales se llevó a cabo de acuerdo con el esquema 1.

Los compuestos obtenidos por la ruta mecanoquímica presentaron mayores rendimientos y su purificación fue más simple.



Esquema 1. Síntesis de las bases de Schiff quirales **RIMQ** y **SIMQ** a través del método Convencional MQ y de **RIM** y **SIM** mediante Mecanosíntesis

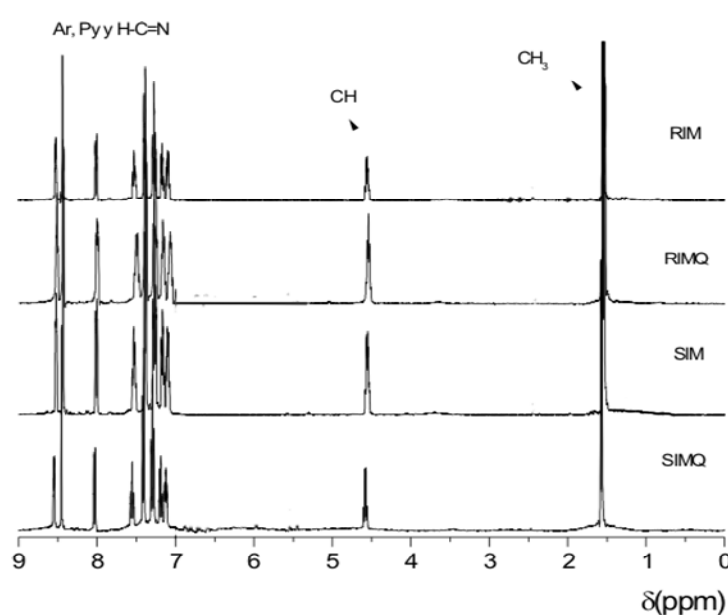


Fig. 1. Espectros de ^1H -RMN de los compuestos **RIM**, **SIM**, **RIMQ** y **SIMQ** obtenidos en CDCl_3 a 400 MHz.

Los espectros de FT-IR de los productos **RIM**, **SIM**, **RIMQ** y **SIMQ** son idénticos para los 4 compuestos y muestran una banda de vibración a 1646 cm^{-1} que corresponde al estiramiento $\text{C}=\text{N}$ del grupo imino.

Los espectros de RMN de ^1H (figura 1), para **RIM**, **SIM**, **RIMQ** y **SIMQ** muestran las mismas señales para los 4 compuestos, independientemente.

te del método de síntesis, en la región de 8.6 a 7 ppm se encuentran los protones correspondientes a los grupos aromáticos y piridínicos, además en esta región se encuentran traslapados los protones imino, dando una integración total de 10 protones, en la región de 4.6 ppm se observa una señal cuádruple que integra para 1 protón que corresponde al protón del carbono quiral y en 1.6 ppm se observa una señal doble que integra para 3 protones y corresponde a los protones del grupo metilo.

En la figura 2 se muestran las curvas de polarización típicas obtenidas para el sistema en ausencia de compuestos orgánicos (blanco); así como en presencia de 50 ppm de la *S* imina o *R* imina sintetizadas, sin agitación (figura 1a) y con agitación a 1000 rpm (1b). En ella se observa que el tipo de síntesis ofrece una clara diferencia en el desempeño electroquímico de los compuestos sintetizados.

En el caso de los compuestos sintetizados vía **MQ** se observa que el comportamiento es muy similar para ambos compuestos tanto sin agitación (en figura 2a)

como con agitación (en figura 2b), mostrándose un aumento más marcado en las corrientes de reducción para el sistema sin agitación. Lo cual podría estar relacionado con la formación de complejos solubles que se dispersan con el efecto de la agitación o con la gran actividad de los compuestos sobre la superficie metálica, ya que a sobrepotenciales mayores de 150 mV se tiene prácticamente el mismo comportamiento que para el blanco.

Por otro lado, los compuestos sintetizados por vía **M** presentan una diferencia en el comportamiento tanto del efecto de la agitación, como por la quiralidad de los compuestos; siendo el compuesto **SIM** el que presenta mayor efecto de inhibición hacia la rama anódica

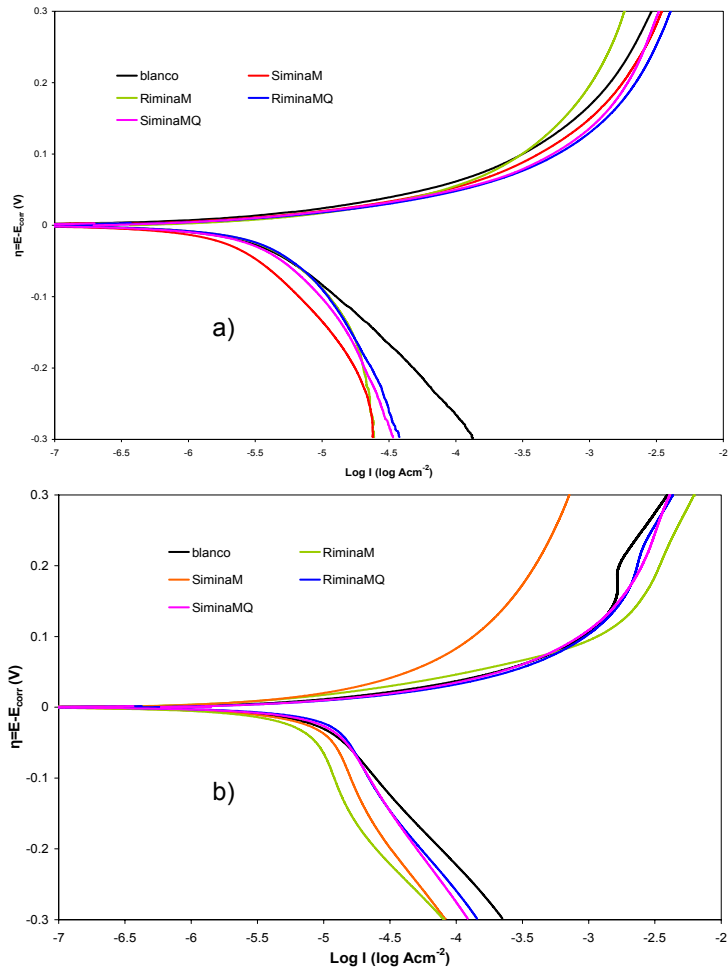


Figura 2. Curvas de polarización típicas para el sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución tipo NACE TM 0177 en presencia de 50ppm de los compuestos sintetizados por a) sin agitación (b) Con agitación.

cuando hay agitación en el sistema indicando la formación de una capa de productos de corrosión estables sobre la superficie del metal, ya que a sobrepotenciales mayores a 50 mV las corrientes son menores que para el blanco en medio orden de magnitud.

CONCLUSIONES

Las bases de Schiff pueden ser sintetizadas mediante el método de Mecanosíntesis con mayores rendimientos, en menor tiempo y en ausencia de catalizadores y reactivos en comparación con el método tradicional de síntesis. La estructura de los compuestos no es afectada ya que los espectros de FT-IR y ¹H-RMN son idénticos para los 4 compuestos. Sin embargo los resultados de la evaluación electroquímica mostraron que el método de síntesis de los compuestos que se utilizan como inhibidores de corrosión es fundamental en el desempeño de los mismos. Las diferentes conformaciones presentes en los compuestos podrían tener efectos en los valores de resistencia a la polarización afectando con ello la eficiencia de inhibición determinada para los mismos. La quiralidad será evaluada en trabajos posteriores para saber si esta influye en la biodegradabilidad de los compuestos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto de SEP-CONACyT (proyecto CB 023889)

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. A. Veloz, “*Mecanismo de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S. Modificación por la presencia de inhibidores de corrosión*”. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, 2003.
- [2] R. Gutierrez, R. A. Vázquez, S. Bernes. *Rev. Iationamer. Quim*, 28-43 (2000).
- [3] N. V. Likhanova, M. A. Veloz, H. Höpfl, D. J. Matias, V. E. Reyes-Cruz, O. Olivares, R. Martínez-Palou; *J. Heterocyclic Chem.*, Vol. 44, pp. 145-153 (2007)
- [4] C. Suryanayana, E. Ivanov, V.V. Blbdyrev; *The Science and technology of mechanical alloying, Materials Science and engineering*, USA and Russia, 151-158 (2001).
- [5] H-W. Frühauf, P. P. M. de Lange, M. J. A. Kraakman, M. van Wijnkoop, M. Kranenburg, A. J. Groot, K. Vrieze, *Organometallics*. 12, 417 (1993).
- [6] Método estándar NACE TM 0177, NACE (1996).