

REACTIVIDAD DEL FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS DE  
NITRITO DE SODIO EN PRESENCIA DE MICELAS DE SULFATO  
DE DODECILO DE SODIO

Giuseppe L. Squadrito<sup>a, b</sup> María de Fátima Fernández<sup>a</sup> y  
William A. Pryor<sup>b</sup>

REACTIVITY OF PHENOL IN AQUEOUS SOLUTIONS OF  
SODIUM NITRITE IN THE PRESENCE OF SODIUM  
DODECYLSULFATE MICELLES

ABSTRACT

The reactivity of phenol in aqueous solutions containing sodium nitrite in the presence of sodium dodecylsulfate micelles has been studied. The reaction yields ortho- and para-nitrophenol, para-nitrosophenol and 2,4-dinitrophenol at low conversions, in yields that depend on the pH. The results have been rationalized in terms of a reaction mechanism that involves free radicals.

Continuando nuestros estudios sobre las reacciones del dióxido de nitrógeno con sistemas aromáticos [1-10], hemos investigado esta vez la reactividad del fenol en soluciones acuosas de nitrito de sodio. La reactividad de los compuestos fenólicos naturales y xenobióticos bajo estas condiciones es de gran importancia en el contexto de los estudios dedicados a la prolon-

---

a. Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Apartado 1761, Lima, Perú

b. Biodynamics Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana 70803, U.S.A.

gación de la vida debido a la posible formación de nitroso-, nitro- y polinitrofenoles, y diazoquinonas. Estos compuestos son mutagénicos y/o carcinogénicos, y en el caso de los polinitrofenoles, son potentísimos desacopladores de la fosforilación oxidativa. Asimismo, bajo estas condiciones es posible inactivación de proteínas que contienen restos tiosínicos, como es el caso del inhibidor de proteinasas pulmonar  $\alpha$ 1PI. Dicha inactivación podría estar relacionada a la etiología del cáncer pulmonar y del enfisema.

El agua potable y la precipitación pluvial son susceptibles de contaminación con nitritos. Concentraciones altas de nitritos en el agua potable pueden deberse, entre otros factores, a la contaminación por fertilizantes solubles. Este factor es especialmente importante en la contaminación del agua de pozos. Por otro lado, concentraciones altas de nitritos en el agua de lluvia se deben mayormente a las reacciones del  $\text{NO}_x$  atmosférico con el agua de lluvia.

La naturaleza del solvente tiene un marcado efecto en el mecanismo de reacción del dióxido de nitrógeno con los compuestos aromáticos [1, 2, 5]. Por este motivo hemos también estudiado los efectos que el sistema micelar de sulfato de dodecilo de sodio causa en la distribución de los productos de reacción. Asimismo, como tanto el fenol y como el nitrito son susceptibles de oxidación, también hemos estudiado los efectos que un potencial aplicado suficiente para causar la oxidación de ambos sustratos causa en la distribución de productos de reacción.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las reacciones fueron llevadas a cabo a  $25 \pm 1$  °C a concentraciones de fenol y nitrito de sodio iguales a 0.030 M y 0.50 M, respectivamente. Para investigar el efecto micelar, la concentración que se utilizó de sulfato de dodecilo de sodio (SDS) fue de 0.90 M. Para investigar el efecto que podría tener un voltaje aplicado, se aplicó un voltaje de 850 mV con un potencióstato por 1 h y 15 min, suficiente para oxidar el fenol y el nitrito, en una celda no dividida. El estudio del efecto de la variación del pH se llevó a cabo empleando soluciones buffer de acetato o de fosfato. Los productos de reacción fueron extraídos con acetato de etilo y cuantificados mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo HP 5890 equipado con una columna capilar (0.2 mm D. I.) HP-5 de 25 m y con un detector de ionización por llama.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### *Efecto Micelar*

La presencia de SDS causa un efecto dramático en la distribución de productos, como se muestra en la Tabla 1.

**TABLA 1:** Distribución de productos de la reacción del fenol con el nitrato de sodio

SDS	pH	2-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>	4-NO	2,4-diNO <sub>2</sub>	conv	rend
—	5.0	11	38	51	—	56	76
+	5.1	10	17	46	27	52	87
—	5.3	20	61	20	—	46	67
+	5.3	8	16	44	31	38	96
—	6.0	39	48	13	—	27	71
+	6.0	34	39	—	28	38	76
—	6.7	35	65	—	—	15	26
+	6.7	17	20	—	64	22	81
—	7.2	—	—	—	—	12	—
+	7.2	5	28	—	66	18	43

(-) Sin SDS; (+) con SDS; 2-NO<sub>2</sub> = o-nitrofenol; 4-NO<sub>2</sub> = p-nitrofenol; 4-NO = p-nitrosfenol; 2,4-diNO<sub>2</sub> = 2,4-dinitrofenol; conv = conversión; rend = rendimiento. Los valores numéricos indican porcentajes.

El 2,4-dinitrofenol es producido solamente en presencia del sistema micelar en el rango de pH indicado. El balance de material es superior en todos los casos en que se usó SDS, indicando que la reacción es más limpia en presencia de SDS. Este efecto sugiere que el reducido volumen micelar dificultaría la formación de productos poliméricos. Los valores de conversión son similares en ambos casos.

Se observa que el rendimiento de 4-nitrosfenol disminuye al aumentar el pH, no siendo este producto detectado a valores de pH superiores a 6.

### *Efecto del potencial aplicado*

Los resultados obtenidos al aplicar un voltaje de 850 mV a la mezcla de reacción a diferentes valores de pH por 1h 15 min se muestran en la Tabla 2, pudiéndose observar un comportamiento similar al de la reacción térmica en ausencia del potencial aplicado.

**TABLA 2:** Distribución de productos de la reacción del fenol con el nitrito de sodio en presencia de un potencial aplicado de 850 mV.

SDS	pH	2-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>	4-NO	2,4-diNO <sub>2</sub>	conv	rend	Ii	If
—	5.0	12	29	59	—	51	63	740	100
+	5.0	17	38	15	30	56	100	890	160
—	5.3	14	27	60	—	40	66	800	120
+	5.2	19	37	—	44	40	80	750	130
—	5.9	43	41	6	—	43	58	720	210
+	5.9	30	34	—	36	29	100	400	86
—	6.7	46	54	—	—	23	31	680	180
+	6.7	27	28	—	45	36	54	560	82
—	7.3	35	65	—	—	18	24	800	135
+	7.4	34	38	—	28	19	63	750	170

Ii, If = intensidad de corriente inicial o final en miliamperios.

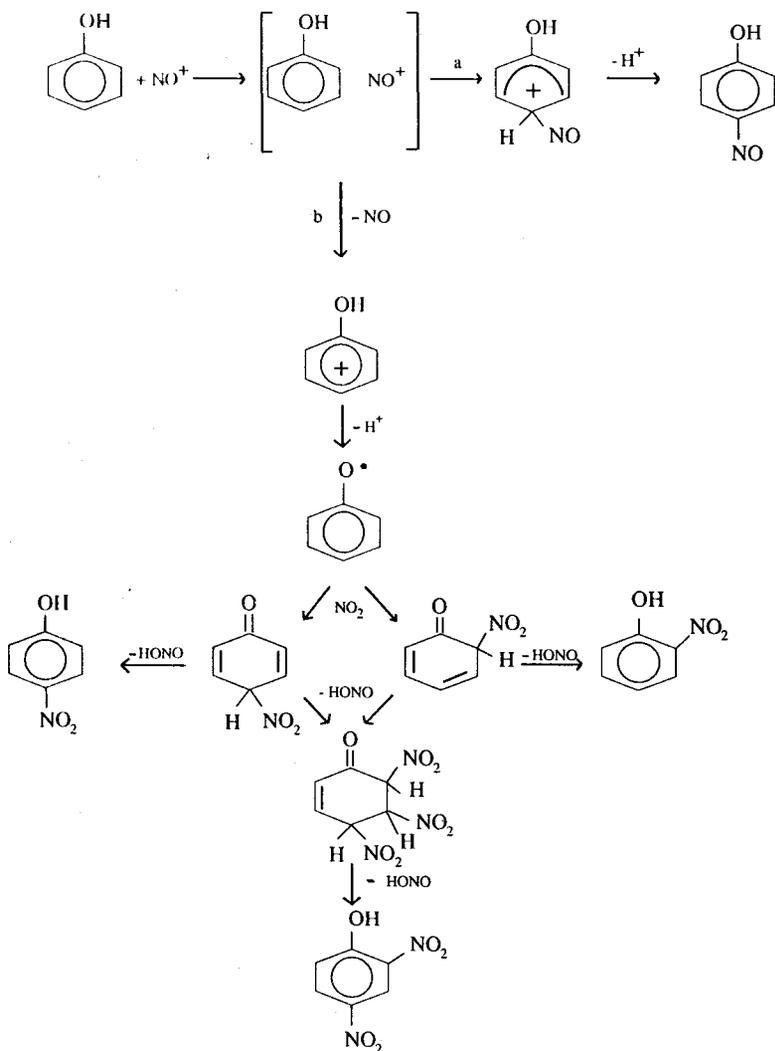
La reacción del fenol con el nitrito en sistemas acuosos micelares de SDS presenta dos características notables:

- 1) La formación del 2,4-dinitrofenol en el entorno lipofílico proporcionado por el sistema micelar de SDS.
- 2) La formación de 2,4-dinitrofenol a bajas conversiones de fenol.

Estas características han sido interpretadas previamente como pertinentes a reacciones que involucran la participación de radicales libres. Las reacciones que involucran la participación de radicales libres se ven favorecidas ya que especies cargadas no son solvatadas eficientemente en el medio no

polar. En el Esquema I se muestra mecanismo de reacción simplificado (no se han incluido los tautómeros enólicos) que podría explicar la formación de 2,4-dinitrofenol bajo estas condiciones de reacción [10]:

### ESQUEMA 1



La similitud de las distribuciones de productos de las reacciones térmicas y electroquímicas sugieren que la especie reactiva es el radical fenoxilo y no el fenol mismo. La eliminación de HONO del intermediario de reacción que conduciría al 2,4-dinitrofenol podría ser regioselectiva probablemente debido a la mayor acidez del protón en C(2) o al debilitamiento rápido del enlace C(3)-NO<sub>2</sub> ya que la eliminación de HONO de intermediarios de reacción del tipo polinitro-polihidro no parece estar bajo el control de la estabilidad termodinámica de los productos finales [1, 3, 5].

### *Implicancias en Toxicología*

La producción del 2,4-dinitrofenol bajo estas condiciones de reacción está directamente relacionada con la toxicidad de aguas potables que contienen nitritos disueltos ya que el entorno lipofílico necesario para la producción de este compuesto puede ser proporcionado por sistemas de membranas celulares, lipoproteínas, y otros agregados moleculares presentes en sistemas biológicos.

### AGRADECIMIENTOS

Quisiéramos agradecer a los profesores María Isabel Díaz y Fritz Räuchle y al Químico Alberto Ugaz del Laboratorio de Corrosión de la PUCP por su buena disposición en facilitarnos el empleo de equipos, así como por sugerencias importantes; a las Químicas Nadia Gamboa y Morayma Molina de la Sección Química de la PUCP por la obtención de espectros de infrarrojo y cromatogramas de gases, respectivamente. También quisiéramos agradecer al Ing. Marcus Nauman y al Dr. David Vargas del Chemistry NMR Facility of LSU por la obtención de espectros de resonancia magnética nuclear.

### BIBLIOGRAFIA

1. Squadrito, G.L., Church, D.F., Pryor, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 6535-6537.
2. Squadrito, G.L., Fronczek, F.R., Church, D.F., Pryor, W.A. *J. Org. Chem.* 1989, **54**, 548-552.
3. Squadrito, G.L., Pryor, W.A. *Revista de Química*, PUCP, 1989 (1), 21-27.

4. Fernández, M., Squadrito, G.L., Pryor, W. A. *Revista de Química*, PUCP, 1989 (2), 193-199.
5. Squadrito, G.L., Fronczek, F.R., Church, D.F., Pryor, W.A., *J. Org. Chem.* 1990, **55**, 2616-2621.
6. Squadrito, G.L., Shane, B.S., Church, D.F., Pryor, W.A. *Chem. Res. Toxicol.* 1990, **3**, 231-235.
7. Cuyubamba, O., Pryor, W.A., Shane, B.S., Squadrito, G.L. *Revista de Química*, PUCP, 1990 (2), 175-183.
8. Shane, B.S., Squadrito, G.L., Fronczek, F.R., Church, D.F., Pryor, W. A. aceptado para publicarse en *Environmental and Molecular Mutagenesis*.
9. Squadrito, G.L., Fronczek, F.R., Watkins, S.F., Church, D.F., Pryor, W.A. *J. Org. Chem.* 1990, **55**, 4322-4326.
10. Fernández, M., Tesis de Bachiller en Química, PUCP, 1990.