

# Preparación de un potencial inhibidor de la corrosión tipo 1,2:5,6-diisopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosil-triazol-bencilo

Mancilla Fontes Stephanie, Ramírez Domínguez Elsie\*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

\*Autor para correspondencia: elrd@azc.uam.mx

## Recibido:

30/junio/2022

## Aceptado:

28/septiembre/2022

## Palabras clave:

Glicósidos,  
triazoles,  
ciclo adición [3+2]

## Keywords:

Glycosides,  
triazoles,  
[3+2] cycloaddition

## RESUMEN

Los inhibidores orgánicos de corrosión han sido usados en la industria debido a su alta efectividad a un amplio rango de temperaturas y compatibilidad con materiales protegidos, un grupo importante en química orgánica son los 1,2,3 triazoles y pueden ser obtenidos mediante una metodología CuAAC ya sea en condiciones térmicas o bien en microondas y se han reportado en la literatura 1,2,3 triazoles como efectivos inhibidores de la corrosión. En este trabajo se preparó un 1,2,3 triazol a partir de la 3-Azida-1,2:5,6-di-O-isopropiliden- $\beta$ -D-glucofuranosa y el 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi) metil) benceno en condiciones térmicas para la obtención de un plausible inhibidor de la corrosión.

## ABSTRACT

Organic corrosion inhibitors have been used in the industry due to their high effectiveness at a wide range of temperatures and compatibility with protected materials, an important group in organic chemistry are the 1,2,3 triazoles and they can be obtained by a CuAAC methodology either under thermal or microwave conditions and 1,2,3 triazoles have been reported in the literature as effective corrosion inhibitors. In this work, a 1,2,3-triazole was prepared from 3-Azide-1,2:5,6-di-O-isopropylidene- $\beta$ -D-glucofuranose and 1,4-dimethoxy-2-((prop-2-in-1-yloxy) methyl) benzene under thermal conditions to obtain.

## Introducción

Los efectos de la corrosión en la vida diaria se vuelven tan normal y cotidianos que ya no se les da importancia, a pesar del costo que implica el mantenimiento y reposición de la infraestructura dañada. El principal impacto de la corrosión, es económico por la continua degradación de las infraestructuras metálicas, lo que obliga a elevar los costos por mantenimiento correctivo y de protección a corto plazo, o por la reposición completa de los materiales metálicos expuestos a las agresivas condiciones atmosféricas esto ocurre principalmente en el litoral del Golfo de México y algunas de sus zonas industriales (Ramírez, et al., 2011). La corrosión es un proceso electroquímico que deteriora el metal al reaccionar con el ambiente. Este proceso deteriora el hierro dentro del acero lo que implica la pérdida de sus características principales como pueden ser la dureza o resistencia. Podemos distinguir cinco factores que juegan un papel predominante y afectan a la velocidad en la que se da la corrosión en los materiales; el oxígeno, la temperatura, las sales químicas, la humedad y los contaminantes y gases (Oguzie. Et al., 2011).

Los inhibidores orgánicos de corrosión han sido ampliamente usados en la industria debido a su eficacia frente a un amplio rango de temperaturas, compatibilidad con los materiales protegidos buena solubilidad y relativamente baja toxicidad (Meng, et al., 2017).

Algunos inhibidores de corrosión eficaces pueden contener heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo) todos con un par de electrones libres y la mitad de electrones pi (anillos aromáticos y enlaces múltiples) que pueden interactuar con el orbital d libre del metal favoreciendo el proceso de adsorción. (Oguzie. E. E, 2011).

Entre los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno se encuentran los 1,2,3-triazoles que han sido aplicados como inhibidores de corrosión y han presentado actividad biológica, estos compuestos normalmente se obtienen, mediante reacciones de cicloadición entre alquinos terminales y azidas orgánicas catalizadas, por Cu(I), conocidas como CuAAC, (Meldal, 2002) y Sharpless (Sharpless, 2002). La presencia de los átomos de nitrógeno hace que los anillos triazólicos sean muy estables y difíciles de cuaternizar. (Matin et al., 2022).

En nuestro laboratorio hemos preparado inhibidores orgánicos de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en medio ácido, del tipo carbohidratos (Espinoza A. et al,

2010), y se han realizado estudios teóricos y experimentales relacionados con la inhibición de la corrosión del acero API 5L X70 (Espinoza A, et. al., 2020) y recientemente del comportamiento, como inhibidor de la corrosión de un triazol carbohidrato inmerso en una solución de NaCl/CO<sub>2</sub> (Espinoza A, et. al., 2022) y finalmente el de un inhibidor de la corrosión del bronce en un medio salino (Espinoza A, et. al., 2022).

## Metodología

Los puntos de fusión se determinaron mediante un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se generaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz respectivamente, empleando CDCl<sub>3</sub> como disolvente.

## Síntesis de un alquino terminal

### 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi)metil)benzeno 2

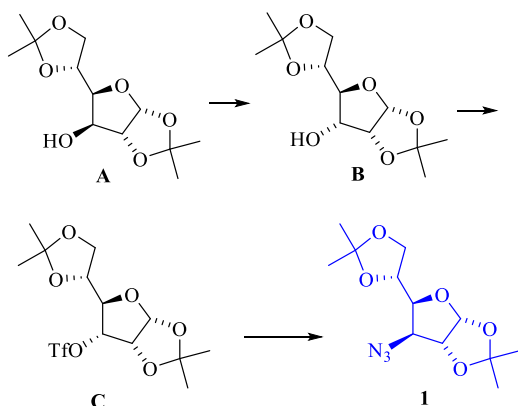
En un matraz de 50 mL provisto de un agitador magnético, se colocaron (100 mg, 0.59 mmol) del producto comercial (2,5-dimetoxifenil)metanol **1** y se disolvieron en 1.5 mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, la solución se enfrió a 0°C y se adicionó hidruro de sodio (NaH) (28 mg, 1.18 mmol), posteriormente se agregó bromuro de propargilo (0.102 ml, 1.16 mmol) y después de 10 minutos se llevó a temperatura ambiente durante 2 horas, pasado este período de tiempo a la reacción se agregó 1 mL de agua y el crudo de reacción se extrajo con acetato de etilo (15 x 3 mL), se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a sequedad bajo presión reducida. La purificación se llevó a cabo en columna cromatográfica (sílica gel; Hexano: Acetato de etilo, 15:1). El producto 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi)metil)benzeno **2** se obtuvo, como un líquido viscoso de apariencia ligeramente amarilla, en un rendimiento del 51%.

FTIR (ATR cm<sup>-1</sup>): 3286, 2835, 1498, 1387. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.49 (t, J = 4 Hz, 1H), 3.82 (d, J = 4 Hz, 6H), 4.26 (d, J = 4 Hz, 2H), 4.67 (s, 2H), 6.84 (s, 2H), 7.02 (s, 1H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 55.79, 56.04, 57.51, 66.57, 74.53, 79.89, 111.40, 113.50, 115.01, 126.74, 151.43, 153.53.

### 3-Azida-1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa 1

La síntesis de esta azida orgánica, se utilizó la metodología descrita previamente, en el proyecto de integración en Ingeniería Química (Gris, 2020), que consiste primeramente en invertir la configuración del hidroxilo beta de la 1,2:5,6-di-O-isopropiliden-α-D-

glucofuranosa, **A**, mediante su oxidación seguida de una reducción estereoselectiva formándose la 1,2:5,6-diisopropiliden- $\alpha$ -D-alofuranosa **B**, para posteriormente transformarla en el triflato **C**, el que mediante una reacción  $S_N2$  con azida de sodio forma la 3-azida-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosa **1**. Esquema 1



**Esquema 1.** Obtención del azida 1.

### Síntesis del glicoconjugado

#### 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosil-triazol-bencilo **3**

En un matraz de 100 mL con agitador magnético, se agregó el alquino terminal **2** (100 mg, 0.48mmol) y el 3- $\beta$ -azida-1,2:5,6 di-*O*-isopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosa **1** (166 mg, 0.581mmol), CuI (18mg, 0.096 mmol), DIPEA (0.03 mL, 0.193mmol) y ascorbato de sodio (9.6mg, 0.048mmol), utilizando como disolvente una mezcla 1:3 agua: etanol.

Esta reacción se llevó a cabo a 100°C por 24 horas. Transcurrido este periodo de tiempo, el crudo de reacción se filtró con celita y se eliminó el disolvente bajo presión reducida.

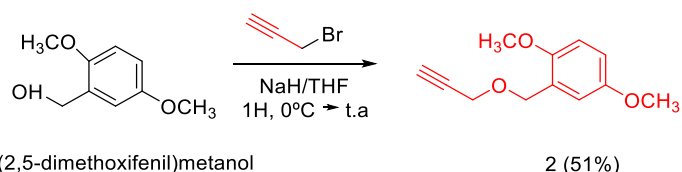
La purificación se llevó a cabo mediante una columna cromatográfica de gel de sílice en un sistema 8:1, Hexano: acetato de etilo.

El producto **3** se obtuvo como un sólido ligeramente amarillo de punto de fusión de 75°C, con un rendimiento del 81%. FTIR (ATR  $cm^{-1}$ ): 2835, 1499, 1372. RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.19 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 3.13 (m, 1H), 3.78 (s, 6H), 3.94 (d,  $J = 4$  Hz, 1H), 4.32 (dd,  $J = 4, 8$  Hz, 1H), 4.61 (s, 2H), 4.75 (s, 2H), 5.01 (d,  $J = 4$  Hz, 1H), 5.17 (d,  $J = 4$  Hz, 1H), 6.25 (d,  $J = 4$  Hz, 1H), 6.79 (s, 2H), 6.98 (s, 1H), 7.73 (s, 1H). RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 24.94, 26.19, 26.76, 26.98, 55.77, 55.92, 63.90, 65.65, 67.17, 67.50, 72.26, 80.53, 83.40,

106.31, 109.76, 111.22, 112.52, 113.03, 114.97, 124.55, 127.26, 145.11, 151.126, 153.55.

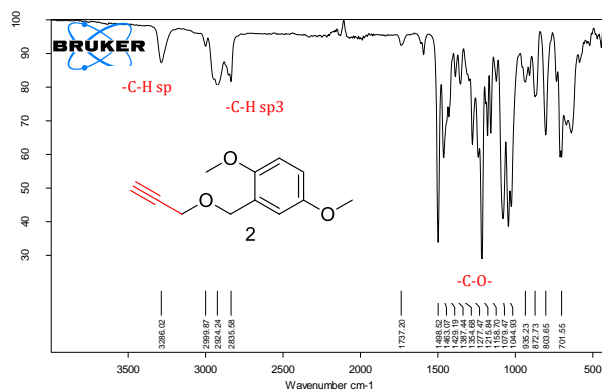
### Resultados y discusión

Para la preparación del glicoconjugado **3**, mediante una reacción de CuAAC fue necesario primero llevar a cabo la formación del alquino terminal 1,4-dimetoxi-2-((prop-2-in-1-iloxi)metil)benceno **2**, el que se obtuvo mediante una sustitución nucleofílica del bromuro de propargilo con (2,5-dimetoxifenil)metanol, usando como base al NaH en THF seco obteniéndose **2** en un rendimiento moderado del 51%. Esquema 2.



**Esquema 2.** Síntesis del fragmento propargilado **2**.

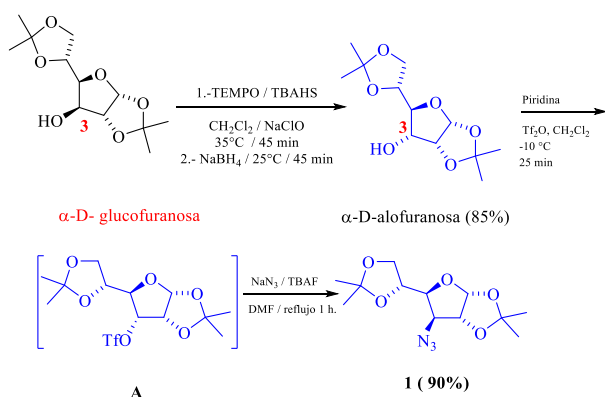
La elucidación del alquino terminal **2** se realizó mediante espectroscopia de IR donde se observó una banda ancha en  $3286\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la vibración  $\equiv\text{C}-\text{H}$  sp-s y otra en  $2100\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración  $\text{C}\equiv\text{C}$  sp-sp así como una banda en  $1352\text{ cm}^{-1}$  característica de una vibración C-O perteneciente a los éteres del compuesto **2**. Figura 1.



**Figura 1.** IR del alquino terminal **2**.

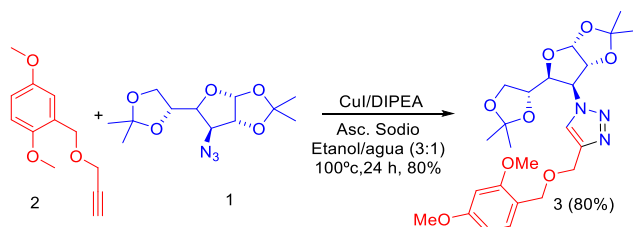
La síntesis del precursor azida orgánica **1** se preparó a partir del producto comercial 1,2:5,6-diisopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosa **A** en 1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden- $\alpha$ -D-alofuranosa **B**, por inversión de la configuración de su grupo hidroxilo beta y posterior formación en su triflato **C** el que mediante una reacción  $S_N2$  con azida de sodio dio origen a la 3-azida-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosa **3**, como un líquido incoloro, empleando una metodología descrita previamente (Gris, 2020) el

producto se obtiene con muy buenos rendimientos. Esquema 3.



Esquema 3. Preparación de la azida orgánica 3.

Una vez sintetizados los fragmentos 1 y 2, se procedió a realizar la reacción cicloadición con CuAAC en condiciones termicas para la obtencion del glicoconjugado 3 en 80% de rendimiento. Esquema 4.



Esquema 4. Reaccion CuAAC para la obtencion de 3.

La caracterización del triazol objetivo 3 se realizó primero mediante espectroscopia de Infrarojo en donde se observó la desaparición de la banda característica de la vibración C-H sp en 3286  $\text{cm}^{-1}$ , así también la banda de azida ( $\text{N}_3$ ) en 2109  $\text{cm}^{-1}$  y se siguen conservando las vibraciones en 1499 de ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) y ( $-\text{C}-\text{O}-$ ) en 1372  $\text{cm}^{-1}$  que forman parte del compuesto 3 (Figura 2).

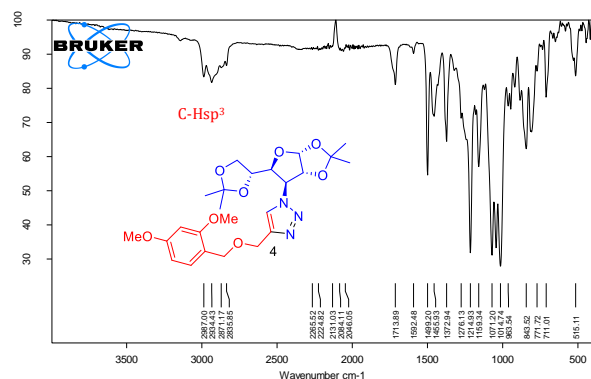


Figura 2. Espectro de infrarrojo del triazol 4.

La estructura de 3 también fue corroborada mediante RMN de hidrogeno donde se pudo observar una señal simple en 7.73 ppm, que integra para 1 hidrogeno ( $\text{H}_v$ ) perteneciente al hidrogeno vinilico del anillo triazolico formado, y en un desplazamiento de 6.25 partes por millon una señal doble perteneciente al hidrogeno anomérico del carbohidrato ( $\text{H}_1$ ).

Las dos señales dobles en 5.0 y 5.17 ppm correspondientes a los hidrogenos bencilicos ( $\text{H}_a, \text{H}_a'$ ), de la misma forma se observan los hidrogenos alilicos ( $\text{H}_b, \text{H}_b'$ ) en 4.61 y 4.73 ppm, de igual forma se logro determinar la presencia 24 señales de carbono mediante  $^{13}\text{C}$ RMN. Figuras 3 y 4.

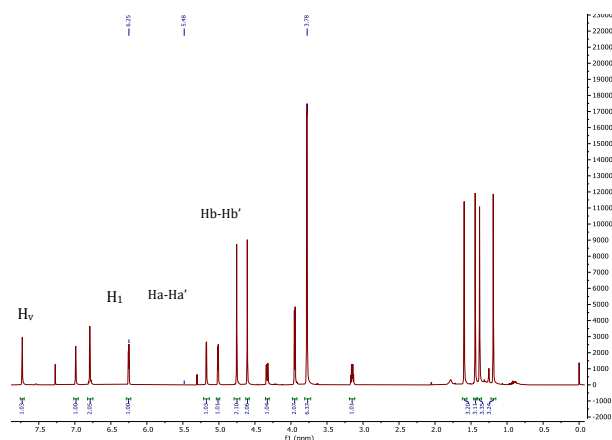


Figura 3. Espectro de resonancia magnetica nuclear de hidrogeno del triazol 3.

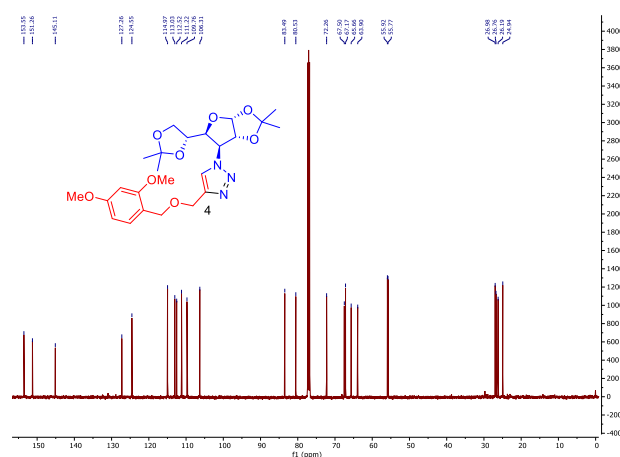


Figura 4. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto 3.

## Conclusiones

En el presente trabajo se llevó a cabo la obtención de un nuevo glicoconjugado **3** en alta pureza y buen rendimiento, que se obtiene mediante una reacción de cicloadición catalizada por Cu(I) entre un alquino terminal bencílico **2** y la azida orgánica 3-azida-1,2:5,6-di-*O*-isopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosa **1**, cuyas características estructurales lo definen como un promisorio inhibidor de la corrosión de metales y aleaciones, en medios ácidos o salinos.

## Agradecimientos

Este proyecto contó con recursos provenientes del proyecto de investigación divisional CB012-19 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. MFS agradece al CONACYT por su beca de ayudante de investigación SNI. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 se realizaron en los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A, UAM-I y BUAP.

## Referencias

- Ramírez J., Pereyra D, García. N, Valencia L, Juárez V. (2011). La corrosión atmosférica y su impacto en la economía veracruzana. *Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad de Veracruz*, 24.
- Oguzie E. E., Li Y, Wang S. G., Wang F. (2011). Understanding corrosion inhibition mechanisms, Experimental and theoretical approach. *RSC Advances*, 1(5):866
- Espinoza V. A., González-Olvera R, Moreno C. D., Negrón S. G. E, I. Figueroa A., Rodríguez G. F. Castro J. M., A. Huerta L. M., (2021). Inhibition of acid corrosion in API 5L X52 steel with 1,2,3-triazole derivatized from benzyl alcohol: Experimental and Theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1242, 130731.
- Espinoza V. A., Cervantes R. M. A., Negrón S. G. E., Rodríguez G. F. J., Palomar P. M., Lomas R. L., Beltrán A. D., Martínez P. D. (2010). Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid. *Int. J. Electrochem. Sci*, 14, 9206–9220.
- Espinoza V. A., Mena A., Rodríguez F., Vergara A. B. I., Negrón S. G. E., Lomas R. L., Orozco C. R., Galván M. R. (2022). API 5L X52 Steel Corrosion Inhibition in 3% NaCl Saturated with CO<sub>2</sub> by Bis Triazole Carbohydrate. *ECS Transactions*, 106 (1) 71-77
- Sosa von Putlitz. G., Espinoza V. A, Rodríguez. G. F. J, Negrón-Silva G. E, Figueroa I. A. R, Orozco A. M, Castro M. (2022). Corrosion inhibition of 1-Benzyl-4-((benzyloxy)methyl)-1*H*-1,2,3-triazole (BBT) for C844 bronze in saline medium and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*. 1267, 133590.
- Gris Fox A., E. (2020). Actividad catalítica de CuI, en la síntesis de heterociclos derivados de glucofuranosa y 2-mercaptobenzimidazol. (Proyecto de Integración en ingeniería química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco).
- Meng Y, Ning W, Xu B, Yang W, Zhang K, Chen Y. (2017). Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: a comparative study of experimental and theoretical results. *Royal society of chemistry*, 68, 43014-43015.
- Matin M. M., Matin P, Rezaur R., Hadda, Faisal A. Almalki, Mahmud S., Ghoneim M. M., Alruwaily M., Alshehri S. (2022). Triazoles and their derivatives: chemistry, synthesis and therapeutic applications. *Frontiers in molecular biosciences*, 9, 1-3.
- Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B. (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalysed regioselective 'ligation' of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem.* 114, 2708–2711.
- Tornøe C. W., Christensen C., Meldal M. J. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *Org. Chem.* 67, 3057–3062.