



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**“SINTESIS DE ACIDO ADIPICO A PARTIR DE
CICLOHEXANOL Y DE CICLOHEXANONA”**

T E S I S

Nombre del Sustentante:

FRANCISCO SILVA FLORES

Carrera :

Q U I M I C O

Año: 1981



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado según el tema:

Presidente	Prof.: MAURO CRUZ MORALES
Vocal	Prof.: A. JAVIER MANRIQUEZ GONZALEZ
Secretario	Prof.: JOSEFINA GALLINA ALVAREZ
1er. Suplente	Prof.: IGNACIO SANCHEZ FLORES
2do. Suplente	Prof.: SELMA SOSA SEVILLA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Experimental Aplicada
Facultad de Química

Nombre completo y firma del sustentante:

Francisco Silva Flores. 

Nombre completo y firma del asesor del tema:

M. en C. Mauro Cruz Morales..... 



A mis padres

Sr. Delfino Silva Castillo

Sra. Sofía Flores de Silva

A mis hermanos

Luis

Vicente

Norberto

Martha

Guadalupe

Fernando

Un sincero agradecimiento a mi asesor M. en C. Mauro Cruz Morales por su orientación y valiosa ayuda para la realización del presente trabajo.

Igualmente agradezco a la profesora - Q. Josefina Gallina Alvarez sus observaciones y sugerencias para la redacción - de esta tesis.

CONTENIDO.

I).- Introducción.....	1
II).- Antecedentes.....	3
1).- Parte Teórica.....	3
2).- Discusión.....	10
III).- Parte Experimental.....	12
1).- Síntesis del Acido Adípico.....	12
2).- Análisis.....	28
3).- Discusión de los Resultados y Conclusiones.....	34
IV).- Bibliografía.....	37

1).- INTRODUCCION.

El ácido adípico o ácido 1,4-butanodicarboxílico es materia prima para la producción de varios nylons, entre otros del nylon 66, el cual es uno de los de mayor importancia comercial. Hoy en día los plásticos tienen una gran variedad de usos, en cualquier sitio que nos encontremos se verá algún material plástico y entre ellos uno probablemente de -- nylon.

En nuestro país no se produce el ácido adípico. Sin embargo, se cuenta con la materia prima fundamental para la síntesis de dicho ácido, la cual es un derivado del petróleo. Siendo el petróleo un producto no renovable, sus usos deben ser específicos, probablemente el uso mas extendido que tiene el petróleo y sus derivados sea como combustible, pero existen otros no menos importantes que es en la industria petroquímica. Contemplando éste panorama se puede observar que México cuenta con la materia prima básica para la síntesis de tal ácido, y por consiguiente, de varios nylons.

En la realización de la parte experimental del presente trabajo para la síntesis del ácido adípico se partió de ciclohexanol y ciclohexanona separadamente, no mencionando -- que son materias primas, puesto que la materia prima original es el ciclohexano y aquellos son intermediarios en la oxidación de éste para obtener ácido adípico. En la elaboración de éste trabajo no se recurrió al ciclohexano como la materia prima, sobre todo por las limitaciones de equipo de un laboratorio ordinario, no obstante, el estudio bibliográfico y el trabajo experimental conducen a emplear el ciclo-

hexanol y la ciclohexanona para la síntesis de éste ácido - como una etapa de las que consiste la producción industrial de dicho ácido.

El desarrollo del trabajo experimental para la síntesis del ácido adípico está dirigido a encontrar las condiciones óptimas de operación a presión atmosférica, como lo es la temperatura, la concentración de reactantes y el tiempo de reacción que redituen en un máximo rendimiento y pureza en la obtención del citado ácido.

la razón por la cual se abordó éste tema como trabajo de tesis es hacer patente la necesidad de que en México se --- aprovechen los recursos naturales y de que se cuente con -- una tecnología propia. Por tal motivo, la realización del - presente trabajo no resuelve, definitivamente, el empleo de una técnica para la producción de éste ácido, pero si se es pera que contribuya en una mínima parte en la solución para encontrar el procedimiento adecuado para la síntesis del á- cido adípico, y por consiguiente, al problema de la busque- da de una tecnología para la industria mexicana.

II).- ANTECEDENTES.

1).- PARTE TEORICA.

El ácido adípico o ácido 1,4-butanodicarboxílico de fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. d_4^{25} 1.39, P.f. 152°C , P.eb. 337.5°C , $K_1(25^\circ\text{C})= 3.90 \times 10^{-5}$; $K_2(25^\circ\text{C})= 5.29 \times 10^{-6}$. Soluble en metanol, etanol, acetona. Muy poco soluble en agua y practicamente insoluble en éter, benceno, éter de petróleo.

El ácido adípico ha sido sintetizado de diversas sustancias, como lo son ciclohexano, ciclohexeno, ciclohexanol y ciclohexanona entre otras.

En la oxidación de estas sustancias hasta ácido adípico, generalmente se emplea ácido nítrico acuoso; oxígeno o aire enriquecido con oxígeno y ácido nítrico acuoso como los agentes oxidantes a escala industrial, con catalizador o en ausencia del mismo, a nivel de laboratorio se obtiene con otros agentes oxidantes tales como permanganato de potasio, hipobromito de sodio u otros, cuando se trata de ciclohexanol, ciclohexeno o ciclohexanona.

Concluida la revisión bibliográfica, la información recabada de mayor utilidad para el propósito que se persigue es la siguiente:

Oxidación de Ciclohexano.

¹Por oxidación y nitración simultánea del ciclohexano con ácido nítrico a una concentración de 45-75%, con temperatura de 100 a 200°C y de 2 a 10 atmósferas de presión, se obtuvo ácido adípico en mayor proporción con pequeñas cantidades de otros ácidos dicarboxílicos, tales como succínico y glutárico. El ácido adípico se recuperó de la fase acuosa

y el nitrociclohexano de la capa no acuosa.

2,3 El ácido adípico se sintetizó por la oxidación con aire, removiendo el hidrocarburo que no reaccionó y tratando los productos de oxidación con ácido nítrico acuoso.

Oxidación de Ciclohexeno.

4 El ciclohexeno se calienta hasta 85-100°C y se agrega a la solución al 10% de permanganato de potasio, concluida la reacción da 55% de ácido adípico.

5 El ácido adípico es preparado de la oxidación del ciclohexeno con ácido nítrico acuoso al 60% en presencia de sales u óxidos de vanadio y cobre, a una temperatura de 40-45°C.

6,7 El ciclohexeno fue hidratado con ácido sulfúrico al 50%, el producto se oxidó con ácido nítrico para dar 92% de ácido adípico y 3% de ácido glutárico.

Oxidación de Ciclohexanol.

8,9,10 Se efectua con ácido nítrico cuya concentración --aproximadamente es del 50% y vanadato de amonio como catalizador, la temperatura de la mezcla de reacción se ajusta entre 55-60°C, agregar el ciclohexanol poco a poco, terminada la adición conservar la temperatura por una hora. Enfriar la mezcla, filtrar, lavar el sólido con agua helada y dejar lo secar. El rendimiento del ácido adípico crudo es de 58-60% de la cantidad teórica, funde a 146-149°C. Cuando se emplea catalizador la temperatura es mantenida a 85-90°C.

9 Un mejor rendimiento se obtuvo cuando:

Se usó ácido nítrico y como catalizador vanadato de amo-

nio a 50-60°C, reaccionan con ciclohexanol comercial durante 6-8 horas, da 72% de ácido adípico crudo.

¹¹A una mezcla a 60-90°C de ciclohexanol al 96% en ácido acético y ácido nítrico al 40-60% se burbujea aire, para dar 80% de ácido adípico.

Oxidación de Ciclohexanona.

¹⁰Las condiciones óptimas para la preparación de ácido adípico por la oxidación del ciclohexanol y de ciclohexanona con ácido nítrico y por la oxidación catalítica de ciclohexanona con aire se estudiaron. Las condiciones adecuadas para el primer caso son: dejar reaccionar 4 partes en peso de ácido nítrico al 61.3%, una parte de ciclohexanol a 55-60°C, lo cual da 83% de ácido adípico. La ciclohexanona requiere de una temperatura superior para la reacción (85-90°C), con un rendimiento de 67-73%. La adición de varias sales como catalizador no mostró efecto especial favorable sobre el resultado. En el caso de la oxidación catalítica con aire, 150 litros de aire se pasaron por 5 horas a una mezcla a 80-85°C sobre ciclohexanona y ácido acético glacial a la cual se adicionó acetato de manganeso como catalizador. El proceso se repitió cuatro veces, removiendo el ácido adípico producido cada vez, el rendimiento fue de 42-46%.

¹²En la oxidación no catalítica de ciclohexanona con ácido nítrico, en el intervalo de presiones de 1-10 atmósferas, el rendimiento de ácido adípico alcanzó un máximo de 0.75 moles/mol de ciclohexanona a dos atmósferas, el rendimiento de dióxido de carbono y ácido glutárico fue prácticamente constante (0.085 y 0.087 moles/mol de ciclohexanona,

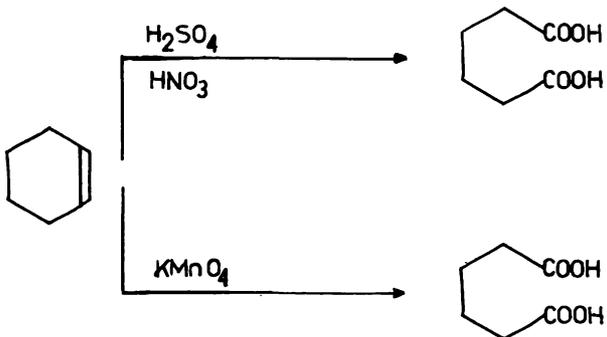
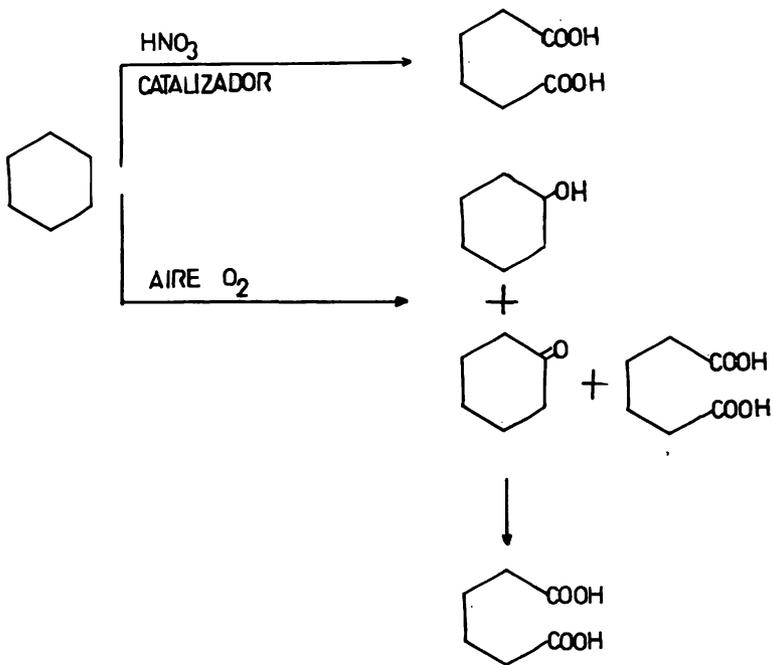
respectivamente), el rendimiento de los ácidos succínico y oxálico aumento linealmente con la presión, de 0.035 y 0.07 respectivamente a una atmósfera, hasta 0.10 y 0.15 moles/ - mol de ciclohexanona a 10 atmósferas. Estos rendimientos -- fueron obtenidos a 80°C, con ácido nítrico al 60% con una -- relación molar 6 : 1 de ácido nítrico-ciclohexanona.

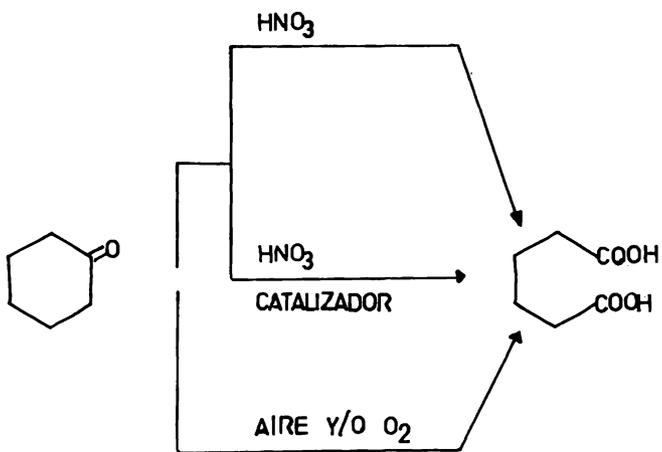
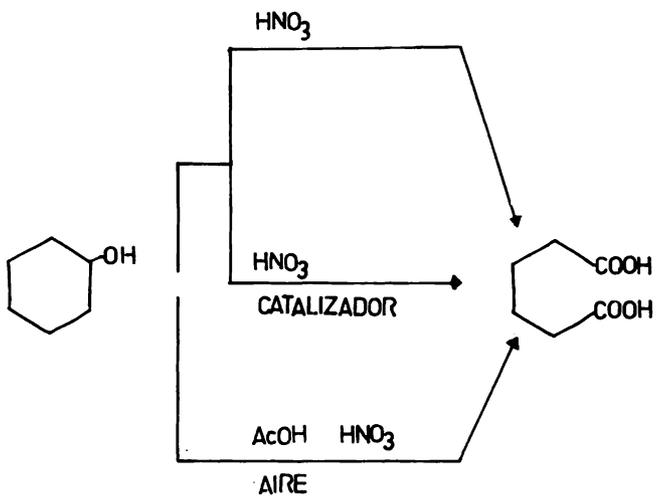
Oxidación de Ciclohexanona con Permanganato de Potasio.

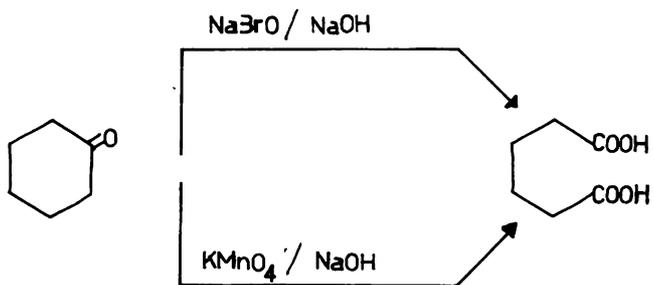
¹³ Mezclar la ciclohexanona con la solución de permanganato de potasio, ajustar la temperatura a 30°C y agregar la -- solución de hidróxido de sodio al 10% poco a poco, de mane- ra que la temperatura no exceda 45°C, terminada la adición calentar para completar la oxidación, filtrar y lavar el -- precipitado con agua, concentrar el filtrado, acidular la -- solución caliente con ácido clorhídrico caliente hasta p^H de 1 a 2, dejar reposar. El rendimiento de ácido adípico -- fue del 46% y funde a 152-153°C.

Oxidación de Ciclohexanona con Hipobromito de Sodio.

¹⁴ A una solución de hipobromito de sodio¹⁵ a 20°C con a- gitación, agregar la ciclohexanona en un período de 15 minu- tos, conservar la temperatura a 20-25°C, agitar por dos ho- ras mas a temperatura ambiente. Acidular la mezcla con áci- do clorhídrico concentrado, el ácido adípico precipita. En-- friar, lavar el ácido adípico con agua fría y secarlo a 75- 80°C. El rendimiento fue de 82%, funde a 150-152°C.







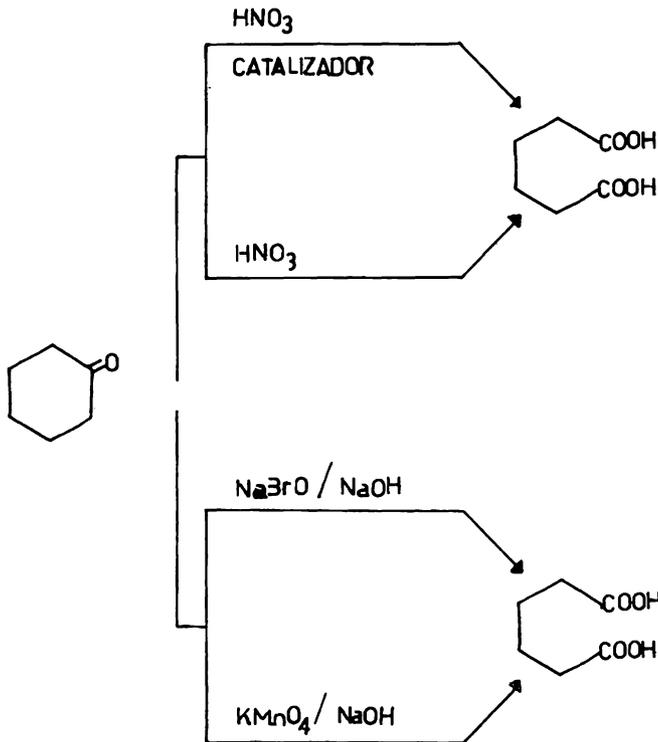
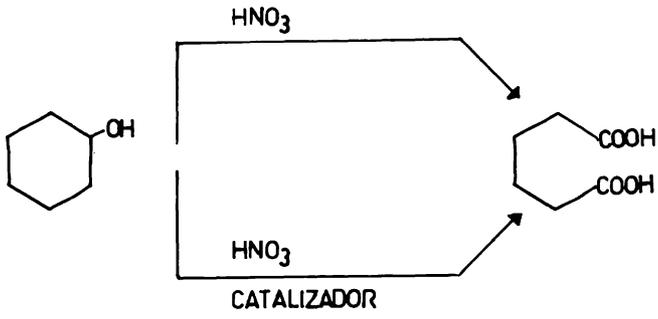
2).- DISCUSION.

El ácido adípico se ha sintetizado de ciclohexano, ciclohexeno, ciclohexanol, ciclohexanona y de otras sustancias, benceno, fenol, etcétera.

Al analizar la estructura de estas sustancias se puede observar que poseen un esqueleto en común, que es un ciclo de seis miembros y que corresponde al hidrocarburo saturado, el ciclohexano. Si éste se deshidrogena se oxida o por las reacciones apropiadas se obtendrían las diferentes sustancias: ciclohexeno, ciclohexanol, ciclohexanona, etcétera

Analizando los productos de la oxidación del ciclohexano por ejemplo, con ácido nítrico a cierta concentración y presiones altas, se observará que son: ácido adípico en una pequeña proporción, ciclohexanol, ciclohexanona e incluso nitrociclohexano en mayor porcentaje. Si se determinan los estados de oxidación del ciclohexanol y de la ciclohexanona son aquellos por los cuales el ciclohexano pasa para llegar hasta ácido adípico, máximo estado de oxidación del carbono que forma el carbonilo. Con estos antecedentes es posible oxidar el ciclohexanol, la ciclohexanona u otros derivados del ciclohexano hasta ácido adípico, para determinar el rendimiento de éste último en cada caso y compararlos con aquellos que se obtuvieron a partir del ciclohexano, así como establecer las ventajas o desventajas en costos, equipo, condiciones de reacción y rendimientos.

Los agentes oxidantes son variados y dependen, de la materia prima que se empleará, del nivel o escala a la que se efectuará el proceso y de los costos de producción.



III).- PARTE EXPERIMENTAL.

1).- SINTESIS DEL ACIDO ADIPICO.

1.1).- SINTESIS A PARTIR DE CICLOHEXANOL.

Para determinar las condiciones de reacción adecuadas en la oxidación del ciclohexanol con ácido nítrico, se hizo variando un parámetro y conservando constantes los demas, de esta manera se hicieron experimentos modificando la temperatura, la concentración del ácido nítrico y su relación molar respecto al ciclohexanol.

1.1.1).- OXIDACION DE CICLOHEXANOL CON ACIDO NITRICO.

El ácido nítrico se calienta hasta 55-57°C con agitación se adiciona el ciclohexanol gota a gota con el objeto de -- controlar la temperatura entre 65-70°C y evitar que la reacción sea violenta, agregar el restante a una velocidad tal que la temperatura se mantenga entre los límites especificados. Concluída la adición la temperatura debe conservarse a 70°C por 30 minutos para completar la oxidación. La mezcla fría se filtra, se lava el sólido con ácido nítrico acuoso 2:1 y después con agua helada, quedando un sólido blanco. - Determinar el rendimiento del producto crudo y el punto de fusión, por cromatografía en capa fina se detecta que es ácido adípico.

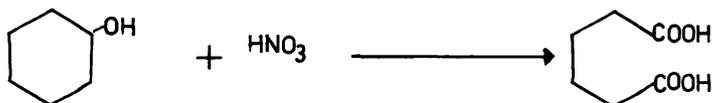
Recristalizar el producto crudo de ácido nítrico, resulta un sólido blanco. Ver nota de pie de página.

NOTA: en toda ocasión en la que menciona que el producto se recristaliza de ácido nítrico, se usó ácido nítrico acuso 2:1, el producto ya purificado se lava con agua helada.

Obtener el rendimiento del producto recristalizado y su punto de fusión, la cromatografía en capa fina revela que es ácido adípico.

El agua de los lavados y las aguas madres se juntan, con centrar la nueva solución, dejarla enfriar y recristalizar el sólido de ácido nítrico, formando el producto recuperado. Se determina el rendimiento de éste producto y su punto de fusión, por cromatografía en capa fina se comprueba que es ácido adípico.

Datos y resultados en el cuadro I.



CUADRO I.

Exp.	<chem>C1CCCCC1O</chem>			Rel. Molar <chem>C1CCCCC1O</chem> : <chem>HNO3</chem>	Temp. (°C)	Rendimiento, % en peso ^a			
	moles	moles ^b	% peso			Crudo	Recrist.	Recup.	Total ^c
1	0.0481	0.1567	41.42	1 : 3.26	80	44.13	38.45	2.35	40.8
2	"	0.1566	53.77	1 : 3.26	40-70	----	50.74	1.46	52.2
3	"	"	"	"	55-60	50.54	45.70	3.80	49.5
4	"	"	"	"	60-70	53.90	49.60	3.50	53.1
5	"	0.2238	53.79	1 : 4.645	65-70	63.20	53.10	3.40	56.5
6	"	"	"	"	"	65.30	57.10	11.80	68.9
7	"	0.2238	55.03	1 : 4.65	30-70	29.30	24.40	7.00	31.4
8	"	0.2460	57.78	1 : 5.11	65-70	65.00	56.20	9.00	65.2
9	"	"	"	"	"	66.50	59.20	5.00	64.2
10	"	0.2462	59.25	1 : 5.12	65-70	73.43	62.35	7.65	70.0
11	"	"	"	"	"	76.80	69.40	2.80	72.2
12 ^d	"	"	"	"	"	75.00	----	----	75.0
13	"	0.2686	63.28	1 : 5.58	65-70	71.30	62.10	5.00	67.1
14	"	"	"	"	"	70.70	67.90	8.00	75.9
15	"	0.2908	67.12	1 : 6.05	65-70	74.40	68.00	3.40	71.4
16	"	"	"	"	"	75.40	71.00	2.70	73.7

^aInformado como porcentaje en peso de ácido adípico.

^bReferido en moles de HNO_3 al 100%.

^cSuma de los porcentajes de ácido adípico procedente del producto recristalizado y del producto recuperado.

^dLote de producto crudo.

1.1.2).- OXIDACIÓN DE CICLOHEXANOL CON ACIDO NITRICO Y CATALIZADOR.

El procedimiento es igual al empleado en la oxidación -- del ciclohexanol sin catalizador. Para este caso, inicialmente el metavanadato de amonio, NH_4VO_3 , se mezcla con el ácido nítrico, la mezcla de reacción se calienta hasta 40 - °C, durante la oxidación la temperatura es controlada en el intervalo de 45-50°C.

Datos y resultados en el cuadro II.



CUADRO II.

Exp.	 moles	HNO ₃		Rel. Molar  : HNO ₃	Temp. (°C)	Rendimiento, % en peso ^a			
		moles ^b	% peso			Crudo	Recrist.	Recup.	Total ^c
17	0.0481	0.1566	53.77	1 : 3.25	30-80	----	33.20	----	33.2
18	0.0240	0.1231	59.25	1 : 5.12	35-40	58.84	53.94	10.66	64.6
19	"	"	"	"	40-45	76.90	72.70	6.10	78.8
20	"	"	"	"	45-50	76.40	71.70	3.10	74.8
21	"	"	"	"	"	79.10	73.80	3.40	77.2
22	"	"	"	"	"	80.11	76.00	2.60	78.6
23 ^d	0.0481	0.2462	59.25	1 : 5.12	45-50	79.80	----	----	79.8
24	0.0240	0.1231	59.25	1 : 5.12	50-55	77.66	72.60	5.20	77.8

Las notas a, b, c, d se especifican en la página 12.

1.2).- SINTESIS A PARTIR DE CICLOHEXANONA.

Para conocer las condiciones óptimas de reacción para la oxidación de la ciclohexanona con ácido nítrico que generen los rendimientos más altos y la mayor pureza de ácido adípico, se variaron apropiadamente los parámetros: temperatura, concentración del ácido nítrico y su relación molar respecto a la ciclohexanona.

1.2.1).- OXIDACION DE CICLOHEXANONA CON ACIDO NITRICO Y CATALIZADOR.

Mezclar el metavanadato de amonio, NH_4VO_3 , con ácido nítrico, la mezcla se calienta hasta 75°C con agitación, se adiciona la ciclohexanona gota a gota para controlar la temperatura entre $75-80^\circ\text{C}$ y evitar que la reacción sea violenta, a lo largo de la oxidación la ciclohexanona se agrega a tal velocidad que la temperatura se conserve entre los límites mencionados. La mezcla de reacción se mantiene entre $75-80^\circ\text{C}$ aproximadamente 30 minutos para completar la oxidación. En la solución cristaliza un sólido, filtrar, lavar el sólido con ácido nítrico acuoso 2:1 frío y después con agua helada, quedando un sólido blanco. La cromatografía en capa fina muestra que es ácido adípico, se determina el rendimiento del producto crudo y el punto de fusión.

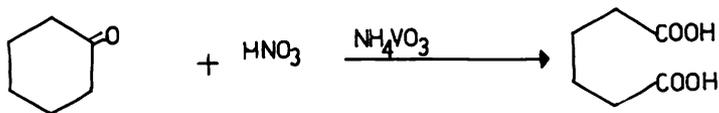
Recristalizar el producto crudo de ácido nítrico, obteniendo los cristales blancos. Obtener el rendimiento del producto recristalizado y el punto de fusión, por cromatografía en capa fina se detecta que es ácido adípico.

Las aguas madres y las de los lavados se juntan y se concentran, enfriar, filtrar y el sólido resultante se re-

cristaliza de ácido nítrico, formando el producto recuperado. Se determina el rendimiento del producto recuperado y - el punto de fusión, la cromatografía en capa fina indica -- que es ácido adípico.

La recristalización de los productos se detalla en la nota de la página 12.

Datos y resultados en el cuadro III.



CUADRO III.

Exp.		HNO ₃		Rel. Molar  : HNO ₃	Temp. (°C)	Rendimiento, % en peso ^a			
		moles	moles ^b			% peso	Crudo	Recrist.	Recup.
25	0.0051	0.0127	30.88	1 : 2.49	45-60	42.10	21.10	7.50	28.6
26	"	"	"	"	55	32.80	18.80	8.60	27.4
27	0.0102	0.0318	34.61	1 : 3.10	58-62	36.72	25.30	6.60	31.9
28	0.0204	0.0636	34.61	1 : 3.10	63-65	40.60	37.30	2.80	40.1
29	"	"	"	"	75-80	54.00	48.60	4.00	52.6
30	0.0102	0.0397	41.52	1 : 3.89	60-62	30.67	20.50	8.40	28.9
31	0.0204	0.0475	26.72	1 : 2.32	75-80	55.70	50.00	2.50	52.5
32	"	"	"	"	"	60.40	54.00	2.00	56.0
33 ^d	"	"	"	"	"	51.60	----	----	51.6
34 ^e	0.0408	0.0950	"	"	"	58.90	----	----	58.9
35	0.0204	0.0555	30.74	1 : 2.72	"	53.00	46.00	3.30	49.3
36	"	0.0794	41.52	1 : 3.89	"	46.95	33.50	5.40	38.9
37	"	"	"	"	"	52.69	46.10	1.70	47.8

^aInformado como por ciento en peso de ácido adípico.

^bReferido en moles de HNO_3 al 100%.

^cSuma de los porcentajes de ácido adípico proveniente -- del producto recristalizado y del producto recuperado.

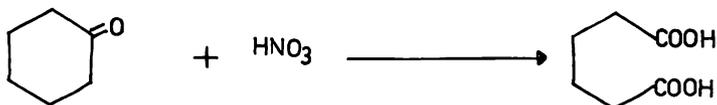
^dComo catalizador se empleó pentóxido de vanadio, V_2O_5 .

^eLote de producto crudo.

1.2.2).- OXIDACION DE CICLOHEXANONA CON ACIDO NITRICO.

El procedimiento es el mismo que el utilizado en la oxidación con catalizador de la ciclohexanona. Para éste caso, inicialmente el ácido nítrico se calienta hasta $83-85^\circ\text{C}$ y - durante la reacción la temperatura es controlada entre $85-90^\circ\text{C}$.

Datos y resultados en el cuadro IV.



CUADRO IV.

Exp.		HNO ₃		Rel. Molar	Temp.	Rendimiento, % en peso ^a			
No.	moles	moles ^b	% peso	 : HNO ₃	(°C)	Crudo	Recrist.	Recup.	Total ^c
38	0.0483	0.1344	46.02	1 : 2.78	55-80	14.00	5.10	----	5.1
39	"	"	"	"	62-66	5.60	3.50	----	3.5
40	"	0.0753	28.07	1 : 1.56	62-68	23.37	18.30	1.80	20.1
41	0.0204	0.0475	26.72	1 : 1.32	83-88	44.40	38.30	3.50	41.8
42	"	"	"	"	83-90	47.81	41.20	4.90	46.1
43	"	"	"	"	85-90	42.17	35.50	7.10	42.6
44	"	"	"	"	83-90	47.17	40.90	2.20	43.1
45 ^d	0.0408	0.0950	"	"	"	47.20	----	----	47.2

^aInformado como por ciento de ácido adípico.

^bReferido en moles de HNO₃ al 100%.

^cSuma de los porcentajes de ácido adípico procedente del producto recristalizado y del producto recuperado.

^dLote de producto crudo.

1.3).- OXIDACION DE CICLOHEXANONA CON HIPOBROMITO
DE SODIO Y CON PERMANGANATO DE POTASIO.

Son dos procedimientos para oxidar la ciclohexanona hasta ácido adípico, de cuyos resultados respecto a rendimiento y pureza se pretende compararlos con los obtenidos en la oxidación de aquella con ácido nítrico y determinar que procedimiento es el adecuado para la síntesis del ácido adípico.

Para encontrar las condiciones apropiadas de reacción, - se analizan los resultados de rendimientos del ácido adípico obtenido en cada experimento, haciendo entonces las modificaciones pertinentes en las siguientes reacciones con el fin de aumentar rendimiento y pureza del producto.

1.3.1).- OXIDACION DE CICLOHEXANONA CON HIPOBROMITO
DE SODIO.

La solución de hipobromito de sodio al 14.42% (otros datos se especifican en el cuadro V), es enfriada a 10°C con agitación, adicionar la ciclohexanona poco a poco para controlar la temperatura en el intervalo de 10-13°C, la restante se añade tan rápidamente como lo permita la temperatura. Concluida la adición la mezcla de reacción se deja una hora a la temperatura ambiente.

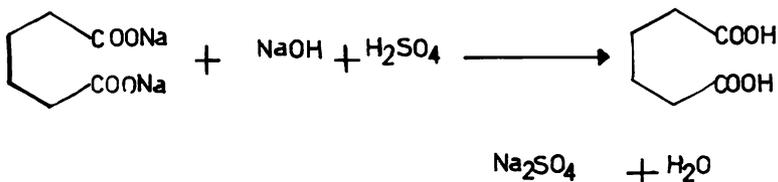
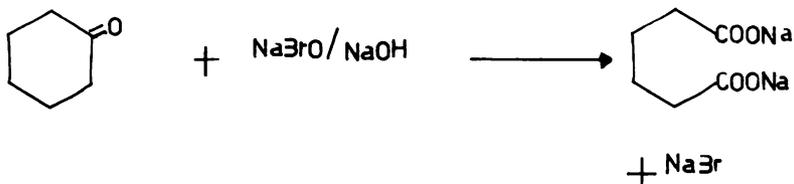
Acidular la mezcla con ácido sulfúrico acuoso 2:1 hasta p^H de 3 aproximadamente, calentar y agitar por una hora, dejar enfriar y filtrar, quedando un sólido en el embudo. Empleando un soxhlet y acetona como disolvente del sólido, se extrae aquello que sea soluble, la fracción insoluble presenta propiedades de sales inorgánicas. Del filtrado se des

tila el disolvente, quedando un sólido blanco al que se le determina rendimiento y punto de fusión, la cromatografía - en capa fina demuestra que es ácido adípico.

El producto crudo se recristaliza de ácido nítrico (ver nota en la página 12), obtener rendimiento y punto de fusión del producto recristalizado, por cromatografía en capa fina éste presenta el R._f del ácido adípico.

La fase acuosa resultante de la hidrólisis se concentra, enfriar y filtrar, el sólido se extrae en soxhlet, en este caso no hubo producto recuperado, la fracción insoluble --- que ha quedado en el soxhlet presenta propiedades de sales inorgánicas.

Datos y resultados en el cuadro V.



CUADRO V.

Exp.		NaBrO ^a	Rel. Molar	Temp.	Rendimiento, % en peso ^c			
	moles	moles ^b	 : NaBrO	(°C)	Crudo	Recrist.	Recup.	Total ^d
46	0.0193	0.0666	1 : 3.44	10-13	47.57	34.10	----	34.1
47	"	"	"	20-24	27.55	24.30	----	24.3
48	"	"	"	"	----	23.60	----	23.6

^aPreparación del hipobromito de sodio¹⁵.

^bTitulación del hipobromito de sodio^{16,17}.

^cInformado como porcentaje de ácido adípico.

^dCorresponde al porcentaje de ácido adípico del producto recristalizado.

1.3.2).- OXIDACION DE CICLOHEXANONA CON PERMANGANATO DE POTASIO.

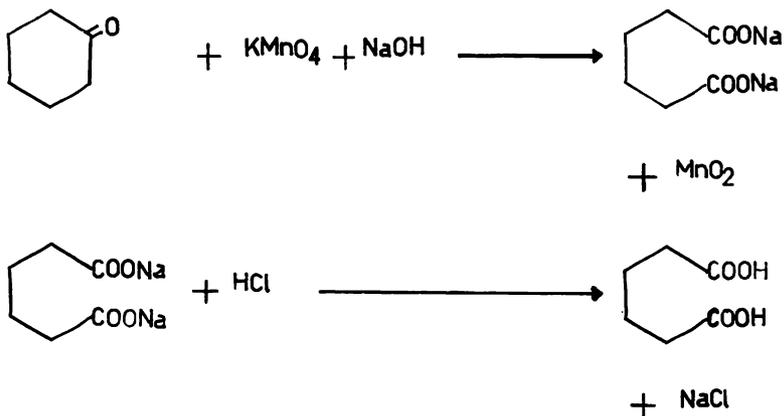
Mezclar la solución de permanganato de potasio al 6% aproximadamente, (en el cuadro VII se dan otros datos,) con la ciclohexanona e iniciar la agitación, la temperatura es ajustada a 30°C, adicionar la solución de hidróxido de sodio en pequeñas porciones para controlar la temperatura entre 40 a 47°C y evitar que sobrepase los 50°C, ya que la reacción se hace violenta. Al terminar la adición continuar el calentamiento por una hora de 45 a 47°C y checar que el permanganato de potasio se encuentre en exceso. Calentar la mezcla de reacción hasta ebullición suave, si aún existe permanganato de potasio agregar bisulfito de sodio, filtrar y lavar el dióxido de manganeso con agua caliente, el filtrado se calienta y acidula con ácido clorhídrico hasta pH de 1 a 2. Concentrar la solución, dejarla enfriar, el filtrado acuoso se guarda para recuperar producto si es que lo hay, al sólido seco se le determina rendimiento y punto de fusión, la cromatografía en capa fina indica que es ácido adípico.

Disolver el producto crudo en acetona, agitar y filtrar, la fracción insoluble por sus características resulta ser sales inorgánicas, del filtrado destilar el disolvente, que da un sólido blanco al que se le obtiene rendimiento y punto de fusión, por cromatografía en capa fina se detecta que es ácido adípico.

Concentrar el filtrado acuoso, dejarlo enfriar, filtrar y desechar la fase acuosa, el sólido ya seco se agita con acetona, filtrar, la fracción insoluble presenta propieda--

des de sales inorgánicas, del filtrado destilar el disolvente, obteniendo un sólido blanco al que se le determina rendimiento y punto de fusión, la cromatografía en capa fina muestra que es ácido adípico.

Datos y resultados en los cuadros VI y VII.



CUADRO VI.

Orden de la adición de los reactantes.

Experimento. No.	Secuencia.		
	1	2	3
49, 50, 51 ^a	KMnO ₄		NaOH
52, 53, 54, 55	KMnO ₄	NaOH	
56		NaOH	KMnO ₄

^aEs igual a la secuencia de adición de los reactantes que la informada¹³.

CUADRO VII.

Exp.	 moles	KMnO ₄ moles	Rel. Molar  : KMnO ₄	NaOH ^a		Temp. (°C)	Rendimiento, % en peso ^b			
				ml.	al %		Crudo	Purif.	Recup.	Total ^c
49	0.0204	0.0231	1 : 1.13	1.4	10	20-25	25.31	22.40	2.00	24.4
50	"	0.0204	1 : 1	5.0	10	30-45	32.58	29.50	3.20	32.7
51	"	0.0503	1 : 2.6	10.0	50	43-45	69.74	48.90	7.40	56.3
52	"	0.0204	1 : 1	5.0	10	30-45	21.71	19.20	4.20	23.4
53	"	0.0306	1 : 1.5	5.0	10	43-45	53.10	43.35	1.05	44.4
54	"	0.0612	1 : 3	10.0	50	"	77.20	39.60	16.90	56.5
55	"	0.0714	1 : 3.5	10.0	50	"	80.76	46.10	7.80	53.9
56	"	0.0490	1 : 2.4	10.0	50	43.45	39.40	20.50	1.50	22.0

^aInformado como peso de soluto/100 ml. de disolvente.

^bReferido como por ciento de ácido adípico.

^cSuma de los porcentajes de ácido adípico proveniente del producto purificado y del producto recuperado.

2).- ANALISIS.

El análisis del ácido adípico consistió de dos aspectos, el primero está relacionado con su caracterización mediante propiedades físicas y espectroscopía, el segundo aspecto corresponde al análisis cuantitativo de dicho ácido y de los subproductos probables de formación en la obtención del ácido adípico, así como su identificación.

2.1).- CARACTERIZACION.

En la caracterización del ácido adípico se recurrió a la temperatura de fusión, a la cromatografía en capa fina y a los espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear.

Las temperaturas de fusión para todas las muestras del ácido adípico recristalizado siempre estuvieron en el intervalo de 149 a 152°C, que concuerda con el valor informado en la literatura. Cuando se trata de las muestras del producto crudo o recuperado proveniente de cualquier experimento, generalmente el valor era diferente en $\pm 2^\circ\text{C}$ aproximadamente, salvo en aquellos casos en que la muestra procedía de reacciones realizadas con las condiciones adecuadas para cuyos productos el punto de fusión era de 149 a 152°C.

En todas las muestras de ácido adípico, éste fue identificado por cromatografía en capa fina. En los productos crudo, recristalizado o recuperado, generalmente no se observaron subproductos, excepto en algunos casos en que los productos crudo y recuperado procedían de muestras cuando la ciclohexanona fue oxidada con permanganato de potasio o con hipobromito de sodio.

Para los espectros de infrarojo y resonancia magnética nuclear se empleó una muestra de ácido adípico recristalizada en la forma ya descrita, éste se recristalizó una vez -- mas de agua y se secó perfectamente a 90°C. Los espectros de infrarojo y de resonancia magnética nuclear indican que se trata de ácido adípico puro, los resultados fueron los siguientes:

Espectro de Infrarojo.

Muestra en pastilla.

- Banda en 3300-3000 cm^{-1} ancha (O-H, de $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$).
- Banda en 2980-2960 cm^{-1} aguda y pequeña (C-H, de $-\text{CH}_2-$).
- Banda en 1720-1690 cm^{-1} angosta e intensa ($\text{C}=\text{O}$, de $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$).
- Banda en 1460 cm^{-1} aguda y angosta (C-H, de $-\text{CH}_2-$).
- Banda en 1300-1280 cm^{-1} angosta e intensa ($\text{C}=\text{O}$, de $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$).
- Banda en 1200-1190 cm^{-1} angosta e intensa (C-O, de $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$).

Espectro de Resonancia magnética Nuclear.

60 Mc, CDCl_3 + DMSO, TMS.

- Señal multiple centrada en 1.6 ppm: 4H (H de $-\text{CH}_2-$ en posición 2 y 3).
- Señal multiple centrada en 2.3 ppm: 4H (H de $-\text{CH}_2-$ en posición 1 y 4).
- Señal a campo bajo: ancha, 2H (H de $-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{O}$ en posición 1 y 4), desapareció ésta al intercambiar con D_2O .

2.2).- ANALISIS CUANTITATIVO.

Para conocer la pureza y la cantidad real de ácido adípico, las muestras de interés resultantes de la síntesis de éste ácido se metilaron y los correspondientes diesteres -- fueron analizados por cromatografía de gases,

2.2.1).- METILACION DEL ACIDO ADIPICO.

Se metilaron algunas muestras de ácido adípico crudo, re cristalizado y recuperado.

Disolver la muestra de ácido adípico en suficiente acetona anhidra, agregar el carbonato de potasio, sulfato de dimetilo, en una relación molar respecto a la materia prima - de 1:2.2:2.2, refluja por un tiempo promedio de 38 horas, el avance de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina.

Filtrar la mezcla y lavar la sal inorgánica varias veces con acetona anhidra. Del filtrado destilar el disolvente, - el producto resultante disolverlo en cloroformo, el cual se lava varias veces con solución saturada de cloruro de sodio, separar la fase orgánica y secarla con sulfato de so--

dio anhidro, filtrar y destilar el disolvente, el producto o productos metilados son analizados por cromatografía de gases.

Resultados de la cromatografía de gases en el cuadro VIII.

CUADRO VIII.

Exp.	Rendimiento, % en peso ^b			Grudo ^c			Recristalizado ^d			Recuperado ^e		
No.	ADM	GDM	SDM	ADM	GDM	SDM	ADM	GDM	SDM	ADM	GDM	SDM
1	----	----	----	100	----	----	35.52	1.33	63.15			
10	----	----	----	95.05	----	4.95	85.08	7.97	6.94			
11	----	----	----	93.40	----	6.60	86.25	5.70	8.05			
12	100	----	----	----	----	----	----	----	----			
15	----	----	----	100	----	----	95.77	----	4.23			
16	----	----	----	100	----	----	----	----	----			
18	----	----	----	100	----	----	100	----	----			
20	----	----	----	100	----	----	100	----	----			
21	----	----	----	100	----	----	----	----	----			
22	----	----	----	100	----	----	100	----	----			
23	100	----	----	----	----	----	----	----	----			
31	----	----	----	100	----	----	93.95	2.43	3.62			
32	----	----	----	100	----	----	100	----	----			
34	98.50	----	1.50	----	----	----	----	----	----			

CUADRO VIII. CONTINUACION.

Exp.	Rendimiento, % en peso ^b								
	Crudo ^c			Recristalizado ^d			Recuperado ^e		
No.	ADM	GDM	SDM	ADM	GDM	SDM	ADM	GDM	SDM
40	----	----	----	100	----	----	100	----	----
42	----	----	----	100	----	----	33.08	----	66.92
43	----	----	----	100	----	----	46.72	0.65	52.63
45	98.40	----	1.60	----	----	----	----	----	----
53	----	----	----	100	----	----	----	----	----

^aDiesteres metílicos de las muestras de ácidos dicarboxílicos de los experimentos correspondientes.

^bDe cada diester metílico encontrado en cada muestra.

^{c, d, e}Diesteres metílicos provenientes de la correspondiente muestra de ácido adípico crudo, recristalizado y recuperado respectivamente

NOTA: en ningún caso se detectó el oxalato de dimetilo.

ADM: Adipato de dimetilo.

GDM: Glutarato de dimetilo.

SDM: Succinato de dimetilo.

3).- DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

La oxidación de ciclohexanona con hipobromito de sodio - en medio alcalino para obtener ácido adípico requiere de -- condiciones de reacción apropiadas, siendo importante la -- concentración del hipobromito de sodio y la temperatura de reacción, la cual debe ser inferior a la ambiente, lo que - se determina a partir de los resultados respecto a rendi--- mientos de ácido adípico en los experimentos 46, 47 y 48 en el cuadro V, el rendimiento informado¹⁴ es del 82%.

Las condiciones de oxidación de la ciclohexanona con per manganato de potasio en medio alcalino, también deben ser - definidas, teniendo un papel importante la concentración -- del permanganato de potasio, hidróxido de sodio y la tempe- ratura, la cual debe conservarse entre 43 a 50°C, como lo - indican los resultados de los experimentos 53, 54 y 55 en - el cuadro VII. Un exceso de hidróxido de sodio favorece los rendimientos altos de ácido adípico, sin embargo, tiene el inconveniente de formarse abundantes sales inorgánicas. El rendimiento informado¹³ para el ácido adípico es del 46.3% y el máximo rendimiento obtenido en el experimento 54 fue del 56.5%, ver cuadro VII.

De acuerdo a los propósitos del presente trabajo, los -- rendimientos de ácido adípico por estos dos procedimientos son inferiores a los resultados de la oxidación del ciclo-- hexanol o la ciclohexanona con ácido nítrico acuoso, razón por la cual no se realizaron otros experimentos, ni tampoco se hizo el análisis cuantitativo por cromatografía de gases

De acuerdo a los experimentos, las condiciones de reac-- ción óptimas para la oxidación del ciclohexanol con ácido -

nítrico hasta ácido adípico en ausencia o en presencia de catalizador, son aquellas registradas en los experimentos 10, 11 y 20, 21, 22 respectivamente, analizar cuadros I y II. Para la oxidación de la ciclohexanona con ácido nítrico en presencia o en ausencia de catalizador, las condiciones de reacción adecuadas son las enlistadas en los experimentos 31, 32 y 41, 42 respectivamente, ver cuadros III y IV. En los experimentos restantes para cada concentración de ácido nítrico mayor o menor a la óptima corresponden temperaturas diferentes y los rendimientos, generalmente, son bajos, observar cuadros I, II, III y IV.

En aquellas reacciones en las que se empleó catalizador para la obtención del ácido adípico, los rendimientos son, en general, superiores en un 5% a los obtenidos en las reacciones en ausencia de catalizador, lo cual se aprecia claramente al comparar los rendimientos de los experimentos 10 - al 12 y 20 al 23 cuando la materia prima es ciclohexano (analizar los cuadros I y II), y en los rendimientos de los experimentos 31 al 34 y 41 al 45 cuando la materia prima es ciclohexanona (ver cuadros III y IV).

Los resultados de la cromatografía de gases de los diésteres metílicos de los correspondientes ácidos dicarboxílicos confirman las anteriores afirmaciones. Para los diésteres metílicos, del ácido adípico recristalizado procedente de los experimentos 10, 11 y 20, 21, 22 se determina una pureza del 95% y 100% respectivamente, ver resultados en el cuadro VIII. Lo propio se observa en los diésteres metílicos, del ácido adípico recristalizado proveniente de los experimentos 31, 32, 34 y 42, 43, 44 para los que se determi-

na una pureza del 100%, analizar resultados en el cuadro -- VIII.

No obstante, que la pureza de los diesteres metílicos de las muestras de ácido es del 100%, y por consiguiente, también para el ácido adípico, en los experimentos 15, 16, y 35, 36, 37 procedente de la oxidación con ácido nítrico de ciclohexanol y de ciclohexanona respectivamente, presenta - el inconveniente de que la temperatura de reacción es incontrolable para concentraciones superiores a la óptima para - la obtención del ácido adípico.

Los diesteres metílicos son más puros cuando el ácido adípico se sintetiza por la oxidación del ciclohexanol o de la ciclohexanona con ácido nítrico en presencia de catalizador que cuando éste se omite, tal afirmación se determina - comparando los resultados de la cromatografía de gases de - los diesteres metílicos correspondientes, comparar resultados en el cuadro VIII.

De los datos y resultados expuestos en los cuadros I, II III, IV y VIII se concluye que la oxidación con ácido nítrico del ciclohexanol o de la ciclohexanona, en presencia o en ausencia de catalizador, para obtener ácido adípico -- con mayores rendimientos y pureza, se necesitan condiciones de reacción óptimas, es decir, la temperatura, la concentración del ácido nítrico y su relación molar respecto a la materia prima deben ser las apropiadas, sí uno de estos parámetros es alterado, su efecto se reflejará negativamente en el rendimiento y pureza del ácido adípico.

IV).- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Robert M. Cavanavgh and Wesley M. Nagle.
Chem. Abst. 38, P2971³(1944).
- 2.- G.T. Austin.
Chem. Eng. 81(2), 127-132(1974).
- 3.- Tanaka, Kiugo.
Hydrocarbon Process, 52(11), 114-120(1974).
- 4.- V.P. Golendeev.
Chem. Abst. 52, 16274e(1958).
- 5.- Milford. G.R. Carter, Randal G.A. New and Philip V.Y.
Chem. Abst. 67, P73158a(1967).
- 6.- Ida Kenzaburo and Shibai Yoshiro.
Chem. Abst. 71, 12576w(1969).
- 7.- Amagasa Masataya, Saito Yoshio, et. al.
Chem. Abst. 74, 75976j(1971).
- 8.- J.F. Thorpe and G.A.R. Kon.
Organic Syntheses.
Vol. V, pags. 9-11.
- 9.- Organic Syntheses Collective.
Vol. I, pags. 18-20.
- 10.- Kichinosuke Ohashi and Kyuichi Mizutani.
Chem. Abst. 42, 2235f(1948).
- 11.- Sylwester Chybowsky and Aleksander Erikson.
Chem. Abst. 58, P3319f(1963).
- 12.- I.Va. Lubyantiski, G.I. Kostylev and M.S. Furman.
Chem. Abst. 55, 13309h(1961).
- 13.- L.F. Fieser.
Experiments in Organic Chemistry.

- D.C. Heath and Company.
3ht. ed.
(1955).
pags. 94-96.
- 14.- M.W. Farrar.
j. Org. Chem. 22, 1708(1957).
- 15.- R. Levine and J.R. Stephens
J. Am. Chem. Soc. 72, 1642-1644(1950).
- 16.- Kalthoff and Sandell.
Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.
The Macmillman Company.
New York, (1946).
pags. 587, 622, 623.
- 17.- Orozco, Fernando D.
Análisis Cuantitativo.
8° ed.
Porrúa, S.A.
México, (1975).
pags. 341-345, 358-359.