

36
28j



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CON REACTIVOS
DE PALADIO Y/O PLATINO

Trabajo Monográfico de Actualización

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

Presenta:

ROBERTO SALAS ARREDONDO

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA



México, D. F.

1987



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 está 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.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
GENERALIDADES	2
OXIDACION DE OLEFINAS	4
OXIDACION DE ALCOHOLES	214
OXIDACION DE COMPUESTOS ALIFATICOS O DE CADENAS ALIFATICAS	294
OXIDACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS	298
CONCLUSIONES	307
BIBLIOGRAFIA	308

I. INTRODUCCION

Antiguamente, las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos se llevaban a cabo utilizando oxidantes tales como, ácido crómico, dicromato de potasio, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, ó ácido nítrico.

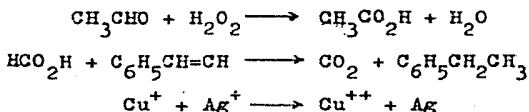
Estos reactivos limitaban el desarrollo de otros productos, debido a que por ser oxidantes fuertes no se obtenía la selectividad deseada al efectuar alguna reacción de oxidación, y el producto se encontraba bastante contaminado con los sub-productos de la reacción.

En la bibliografía se encuentran reportados, estudios acerca de la oxidación de compuestos orgánicos utilizando reactivos de Pt ó Pd, siendo el objetivo de este trabajo su recopilación y discusión.

La presente monografía pretende ser una herramienta útil para todas aquellas personas que requieran información específica sobre algún reactivo de Pt ó Pd utilizados como oxidantes de compuestos orgánicos.

II. GENERALIDADES

El término oxidación ha sido parte del lenguaje químico común, desde tiempos de Lavoisier. Durante ese período, que comprende ya casi dos siglos, se han ofrecido varias definiciones diferentes del término. Transferencia de oxígeno, transferencia de hidrógeno, transferencia de electrones, han sido los términos más comúnmente usados para describir los procesos oxidativos y reductivos. El loable deseo científico para generalizar hasta donde sea posible la terminología empleada, a dado como resultado, que en nuestros tiempos, el último de términos mencionados, sea el más favorecido; aunque cada una de las descripciones dadas, es de alguna forma más apropiada, para definir cada una de las reacciones siguientes:



El aspecto curioso de esto, es que a pesar de la diversidad química de estas reacciones, aún un químico neófito reconoce inmediatamente que cada una de ellas es un ejemplo de lo que nosotros llamamos oxidación y reducción.

Los agentes oxidantes tienen en común el hecho de que todos ellos tienden a producir la misma alteración en los compuestos de tipo opuesto, es decir aquellos que llamamos agentes reductores.

También se ha definido al proceso de la manera siguiente: una oxidación y una reducción habrán ocurrido en una reacción química si los productos difieren de los reactantes de alguna manera que no puede ser explicada por simple intercambio de protones, iones hidruro, iones haluro, iones de metales alcalinos, iones amonio, io-

nes amida, ó por lo que es equivalente, un intercambio de agua, haluro de hidrógeno, amoníaco; etcétera.

En esta definición se ajustan la transferencia de electrones, la transferencia de átomos de hidrógeno, la transferencia de iones-cloronio, y muchas otras, pero no se define el mecanismo de la reacción.

Waters, en su libro titulado: "Mechanisms of oxidation of organic compounds", ha escrito, que para propósitos prácticos los químicos orgánicos aún definen la oxidación y la reducción en términos empleados en el siglo XIX, es decir que la oxidación corresponde a la ganancia de oxígeno ó a la pérdida de hidrógeno, y que cuando consideremos compuestos orgánicos, muchas veces es útil referir el nivel de oxidación de cualquier molécula ó grupo a la etapa sucesiva de la oxidación del metano: CH_4 ; CH_3OH , CH_2O , HCO_2H , - CO_2 , Haciendo la suposición de que la hidrólisis a un centro carbonílico, o la adición o eliminación de los elementos del agua, no implican ni una oxidación ni una reducción.

III. OXIDACION DE OLEFINAS

III.1 LA OXIDACION ELECTROQUIMICA DE ETILENO; UN ESTUDIO EXPERIMENTAL¹

La investigación reportada en este artículo fue entendida por el fuerte interés en celdas combustibles. Hay una real necesidad para el desarrollo de experimentos técnicos para la investigación de reacciones electroquímicas de posible uso en celdas combustibles y para entender el mecanismo de reacción. Estudios previos de oxidación electroquímica de etileno han sido primeramente dirigidos para determinar esos parámetros de reacción los que son necesarios en diagnosticar mecanismos.

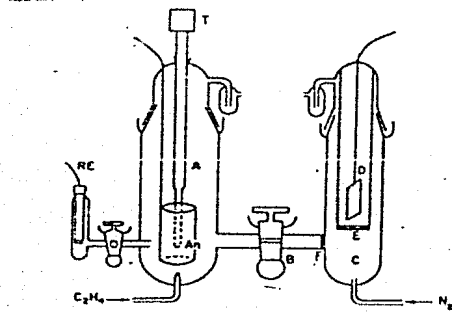


Fig.1. Arreglo esquemático de la celda de electrólisis (sin accesorios de pre-electrólisis).

EXPERIMENTAL

El electrodo investigado fue Pt(Pt)/NaOH 1M, C_2H_4 (disuelto). Las características corriente-voltaje del electrodo fueron determinadas como una función de temperatura y presión de etileno. Todo sobre la estequiometría de la reacción del electrodo fue también determinada.

PARAMETROS DE POLARIZACION

Celda electrolítica. Las corrientes de voltaje características para la oxidación anódica de etileno es la clase de celda mostrada en la figura 1. La celda fue construida de vidrio Pyrex y constituida de tres unidades básicas. En el compartimiento del ánodo A, la provisión fue hecha para introducir gas etileno y también para compartimiento del termostato para conexión de un termómetro de contacto mercurio-en-vidrio, T, con una fuerza que suple el manito calórico envuelto al rededor del compartimiento. El compartimiento del ánodo fue separado del compartimiento del cátodo, C, por medio de un fondo de vidrio de llaves de fuente, B, y un disco de vidrio pequeño, F. B y F fueron introducidos en el sistema para prevenir el transporte de hidrógeno al ánodo. El cátodo D, fue contenido en un tubo de vidrio terminado por un grueso y pequeño disco, E. El nitrógeno fue burbujeado a través de C, para después reducir la concentración del estado fijo de hidrógeno en C. El calomel saturado referente al electrodo RE, fue conectado a A, por la llave de fuente y un capilar Luggin.

Pre-electrólisis de adhesión. La influencia de impurezas (sobre y encima que ocurre por disolución del vidrio) en la reacción anódica fue estudiado por medidas características de corriente-voltaje del electrodo como una función de la más grande purificación sucesiva del electrodo. La celda mostrada en la fig.1 fue provista de una adhesión o enlace pre-electrólisis tal como se muestra en la fig. 2.

El termómetro de contacto, T, (fig.1) se descartó cuando la adhesión se uso: la temperatura fija se mantuvo por fuera del termostato. El enlace mostrado en la fig. 2 consistió de tres electrodos de gasa de Pt: el electrodo, An, fue el ánodo trabajado, el electrodo X fue el ánodo de pre-electrólisis y el electrodo Y se --

usó como el cátodo de pre-electrólisis. Cada electrodo se enlazó a una base de vidrio unida y deslizada así como pudo ser sumergida en solución o quitada en el espacio de gas arriba del líquido. El procedimiento usado se llevó primero a cabo por pre-electrólisis con el ánodo X y el electrodo D (fig. 1) catódico. X se quitó entonces de la solución y Y fue inmersa y hecha cátodo (con respecto a D). Durante la pre-electrólisis, se burbujeó continuamente nitrógeno puro en la solución para conservar la solución y concentración de oxígeno o hidrógeno tan baja como sea posible. X se quitó entonces, el nitrógeno se reemplazó por C_2H_4 y finalmente el electrodo de trabajo, An, fue inmerso en la solución.

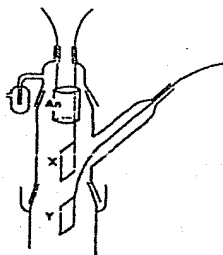


Fig.2. Accesorio de pre-electrólisis para el compartimiento del ánodo en la celda de electrólisis.

Durante el curso de este trabajo H. Wroblowa llevó a cabo una serie de experimentos en una celda de Teflón, y obtuvo el mismo resultado Tafel para la oxidación de etileno y las mismas dependencias potenciales de tiempo.

Preparación del electrodo. El ánodo (y cátodo fue una gasa de Pt, de 0.1 mm atado con delicadeza, una malla o red de medida 52, cubierta con platino negro. El procedimiento de platinización fue como sigue: La gasa se limpió con agua regia caliente por varios minutos y después se lava con agua destilada. El electrodo de platino fue entonces platinizado en una corriente de densidad de 0.05

AMP-cm⁻² (área aparente) por un período de 3 min. El electrodo con tador en éste procedimiento de platinización fue también platino. La composición de la solución de platinado fue de cloruro de platino al 3% (W/W) y 0.02% (W/W) de acetato de plomo disuelto en HCl - 0.1M. Durante la electrólisis la temperatura de la solución, fue rápidamente agitada, alcanzó a -50°C. El peso del platino depositado fue -2mg cm⁻². El electrodo fue finalmente lavado en agua destilada. Ambos electrodos, plano y cilindrico, de varias medidas fueron usados, partiendo de 20 a 120cm². El electrodo platinizado -- (cuando se empleó como un ánodo) fue activado para usarse por un impulso técnico electroquímico. El electrodo fue cursado de ánodo a cátodo, yendo de la evolución del oxígeno a la evolución del nitrógeno. el ciclo fue llevado a cabo más o menos por 3 veces y siempre terminó en la catódica del ciclo. El electrolito fue H₂SO₄/M y la electrólisis fue llevada a cabo en una corriente de densidad de 0.1 AMP-cm⁻² (área aparente).

Este proceso de activación fue llevado a cabo al principio de cada procedimiento. Se encontró para dar los más altos resultados reproducibles, obviamente la necesidad para un reciente electrodo-platinizado antes de cada procedimiento.

Gases.- El etileno usado en estos experimentos fue grado U.P. proveído por la Matheson Corporation. El análisis del gas fue: -- 99.4% C₂H₄, 0.5% de C₂H₆ y 0.1% de CH₄. Cualquiera traza de O₂ y H₂ fueron removidos pasando el gas a través de una columna de 1m de longitud de polvo de cobre activo y polvo de óxido de cobre activo a 210 °C. Se encontró que éste procedimiento de purificación no -- fue necesario y por procedimientos más tardíos fue descartado.

El nitrógeno fue de pureza 99.996% y su purificación (Cf. arriba) fue innecesaria.

Presión parcial del etileno.- En la mayoría de los procedimientos llevados a cabo en el trabajo reportado aquí la presión del

etileno arriba del electrolito fue 1 atm . Sin embargo, se deseó encontrar el efecto de concentración más baja en la solución de etileno. En el electrodo en proceso. Las concentraciones bajas de la solución de etileno fueron afectadas mezclando etileno con nitrógeno y pasando la mezcla del gas através del electrolito a una presión total de una atm . El etileno y nitrógeno fueron medidos por un fluorómetro calibrado propio y de ésta manera la presión parcial del etileno pudo ser controlada de 10^{-2} a 1 atm .

Electrolito.- El agua usada en preparar la solución de hidróxido de sodio fue agua conductiva preparada por destilación y teniendo una resistencia específica en exceso de $2 \times 10^{-3} \text{ OHM-CM}$. El NaOH usado fue de grado material J.P. (Baker, Analizado).

Accesorios Eléctricos.- Las curvas de corriente voltaje para la oxidación anódica de etileno fueron estudiados usando métodos - potencioestáticos y galvanostáticos. Fue usado un potencióstato electrónico "Wenking". El potencióstato tuvo un rendimiento máximo de corriente 200 ma , su resistencia interna fue de 0.01 OHM y el tiempo de respuesta del potencióstato fue $2 \times 10^{-6} \text{ SEG}$. El circuito galvanostático consistió de un alto voltaje usual, estabilizado con una fuerza suplidada D-C conectada en serie a una gran resistencia variable. El potencial del ánodo fue medido usando un tubo de vacío D-C como voltímetro (a más o menos 10^7 OHM de imperancia). El tiempo de corriente y las variaciones tiempo- voltaje fueron registrados en indicadores mecánicos de tiempo de respuesta de cae si 1 seg .

APARATOS COLOUMETRICOS.

Los aparatos mostrados en la fig. 3, fueron hechos para determinar la cantidad de etileno consumido durante la electrólisis para una cantidad conocida de electricidad.

La celda, construida de vidrio Pyrex, consistió basicamente de tres camaras: una camara para el anodo A, bureta con gas, B; --

una cámara para el cátodo, C; y , depósito, R.

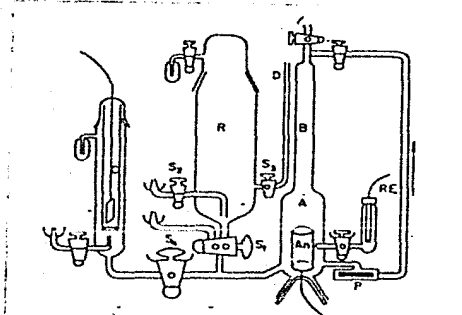


Fig. 3 Aparatos para la investigación coulométrica de la oxidación electroquímica de etileno.

El líquido circuló en la cámara del ánodo por medio de una bomba centrífuga operada magnéticamente, P. El electrolito fue inicialmente contenido en el depósito R. Mientras en R el electrolito fue saturado, por la llave de paso S_2 , con gas etileno a una temperatura ambiente de casi una atm de presión. Al mismo tiempo el resto de los aparatos fue barrido con escobillas y dejado sin aire y después llenado con gas etileno. la llave de paso S, fue abierta, y el etileno saturado con solución de Na OH permitió llenar los compartimientos A y C. El compartimiento A fue llenado por arriba con la bureta B, dejando cerca de 25 ml. de etileno en el espacio del gas. La presión del etileno en B fue la presión atmosférica -- prevalecida más la presión hidrostática de la solución correspondiente a la diferencia en niveles del líquido entre los compartimientos B y R. La diferencia del nivel del líquido entre B y el lado D fue medido después de abrir la llave de paso S_3 . En éste punto el volumen de gas del etileno en B fue anotado. Con el líquido y el gas en A y B eliminado del resto del sistema, el compartimiento --

del ánodo fue llevado a 70°C y la bomba P cambiada. La electrólisis fue empezada, siendo la conductividad eléctrica adecuada a través del cierre pero húmeda la llave de paso S4. El ánodo An, en A, fue una gasa de platino cilíndrica preparada como se indicó arriba. La electrólisis fue llevada galvanostáticamente y el potencial de An fue mecánicamente registrado. A casi cada 15 min. durante la electrólisis, la llave de paso S, fue abierta por un corto tiempo para admitir etileno saturado como electrolito A para compensar la disminución en el volumen de etileno gaseoso en B. Al final de varias horas de electrólisis, se nota el número de coulombs pasados, el compartimiento del ánodo se enfrió a temperatura ambiente. La llave de paso S1 fue entonces abierta y la cantidad de etileno en B determinada como se indica al principio de ésta descripción.

RESULTADOS

Curvas de corriente-voltaje y estado-fijo. Los resultados de extensión pre-electrólisis en la corriente-voltaje fueron negativas. Como se mencionó en estudios a cabo por Wroblowa en una celda de teflón muestra cualquier efecto significativo en las características del electrodo por la disolución de vidrio. La única influencia de purificación notada fue que la alineación tafel de curvas corriente-voltaje se extendió a corriente algo baja. Las medidas del sobrepotencial de electrodo fueron encontradas por ser tiempo-diferente, aproximado, después de un tiempo, un estado fijo. El estado fijo es arbitrariamente definido como el valor de potencial (cuando se usa un arreglo galvanostático) que cambia a menos que 10% /Hr.

El subrepotencial del ánodo Pt (Pt)/NaOH 1*M*, C_2H_4 a 1 atm (70°C), obedece a la relación tafel sobre paso de potencial -400 mv a 0 mv [escala normal del electrodo de hidrógeno (NHE)]. La figura 4 muestra el estado fijo de curvas de corriente-voltaje tomadas a intervalos (tiempo medido desde el principio de la electrólisis).

sis) antes del estado fijo (ver fig 10). La curva 1 se obtuvo usando un arreglo potenciostático, por intervalos de puntos de 5 min. de una serie de curvas corriente-tiempo. Las curvas 2,3 y 4 corresponden a puntos de 10, 30, y 60 min. respectivamente y la curva 5

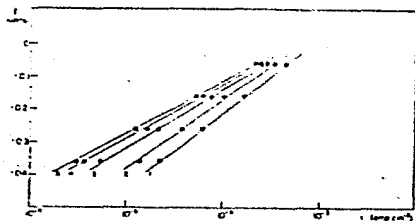


Fig. 4 Dependencia de la pendiente "Tafel" sobre el grado de acercamiento al estado constante. Tiempo pasado para el comienzo de la electrólisis: (1): 5 min; (2): 10 min; (3): 30 min; (4): 60 min; (5): 120 min. Circuito potenciostático usado. Área del electrodo 40 cm^2 . Temperatura, 70°C . Presión del etileno, 1 atm. - potencial dados en escala NHE, densidades de corriente en amp-cm^2 .

corresponde al estado fijo obtenido después de 2 Hrs. Idénticas (i.e., $\pm 10 \text{ mV}$) resultan (Fig. 4, curva 5) para delinear la curva-Tafel obtenida del estado fijo de medidas galvanostáticas. Puede verse que el sesgo Tafel va desde 300 mV (por década) a 155 mV . Esto es notado una vez que la curva corriente-tiempo (i-t) o curva tiempo-voltaje (E-t) alcanzando la condición que se refiere al estado fijo, que la inclinación Tafel no cambia tanto como el punto colocado de i (o E), son valores tomados del mismo valor correspondiente de t. Así, en la fig. 4, curvas 4 (t=60 min.) y 5 (t=120 min.) se da esencialmente la misma inclinación Tafel, aunque el cambio de corriente extrapolado sería diferente. En proceso electroquímico a 300 mV no es inclinación racional, así que 155 mV , --

que corresponde a más o menos $(2.303) 2RT/F$ (en el límite de $\pm 20\%$) es un valor común fácilmente explicado en cinética de electrodo. - El argumento avanzado se toma como justificación para nuestra selección del estado fijo como condición con medios para análisis mecánicos.

Potencial en reposo y el límite más bajo de la curva Tafel. - A 70°C en ausencia de etileno y con un electrodo de reciente actividad de potencial en reposo de un electrodo fue $+50\text{ mV}$, con la introducción de etileno el electrodo rápidamente ($< 1\text{ min}$) ganó un potencial en reposo de -560 mV (NHE). Si el electrodo no fue recientemente activado, el tiempo requerido para responder a la introducción de etileno fue más largo, $\sim 5\text{ min}$. Si el electrodo conservó potenciostáticamente el potencial correspondiente a la pasivación -- del electrodo, i.e., a $+240\text{ mV}$ (NHE), y subsecuentemente permitió la caída al abrir el circuito potencial, se encontró que el proceso es lento como se muestra en la fig. 5. Si lo mismo se repite, - pero con nitrógeno, más bien que con etileno, entonces no hay gofeo significativo en potencial cuando el circuito es abierto.

La preelectrólisis no afecta el valor del potencial en reposo pero afecta la forma de la curva corriente-voltaje en la proximidad del potencial en reposo. Esto se muestra en la fig. 6.

La temperatura de la solución es importante al determinar la velocidad a la cual el potencial en reposo se establece cuando el etileno se introduce recientemente en el compartimiento del ánodo, el tiempo necesario para establecer el aumento de potencial cuando la temperatura disminuye. A la temperatura ambiente -- el etileno no tuvo influencia en el potencial del electrodo.

El límite más alto de la curva Tafel. Dependiendo de las condiciones experimentales, hay una o dos razones para el límite más alto de la inclinación Tafel. La causa más importante para el límite es que a casi 0 mV (NHE) el electrodo de platino se pasiva: Esto se muestra en el potenciostato con la curva corriente-voltaje,

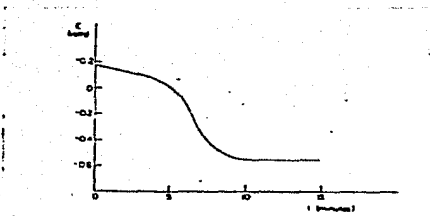


Fig. 5. Decaimiento del potencial a circuito abierto después de la pasivación del electrodo. Electrodo guardado potenciostáticamente a $+0.2$ V (NHE) por 5 min con tiempo $t=0$ el circuito potenciostático se interrumpió. Área del electrodo, 25 cm². Temperatura 70 °C. Presión del etileno 1 atm.

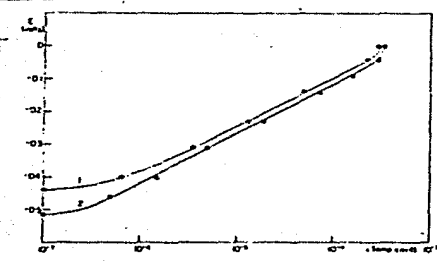


Fig. 6. Efecto de pre-electrólisis en la pendiente de la curva Tafel. Curva 1, sin pre-electrólisis; curva 2, después de pre-electrólisis. Circuito galvanostático, condiciones del estudio de la constante. Pre-electrólisis: 8 hr catódicamente, 8 hr anódicamente, con densidad de corriente de 3 ma-cm². Otras condiciones como para la fig. 4.

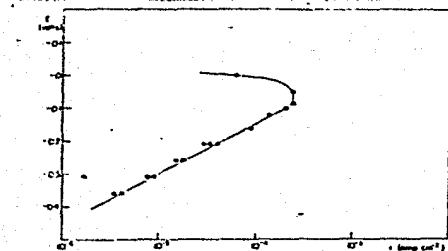


Fig. 7a. Límite superior de la curva-pasivación Tafel del electrodo. Circuito potenciostático, condiciones de estudio de la constante. Área del electrodo, 25 cm². Otras condiciones para la fig. 4.

fig. 7a. La otra causa para un límite más alto es la limitación de corriente asociada con el transporte del etileno al electrodo. En el caso posterior a la corriente limitada es dependiente de la agitación y de la presión parcial del etileno (ver fig. 7b).

Presión del etileno. No hay una influencia significativa de la presión parcial del etileno en el valor de la inclinación Tafel ó

En el cambio de corriente extrapolada: Esto se muestra en la fig. 7b y fig. 8. La fig. 8 muestra el efecto del ciclo de la presión parcial del etileno entre un décimo y 1 atm. Puede verse efecto-pasajero de cambio de presión de un décimo a 1 atm disminuye con el tiempo; Además no hay efecto pasajero al ir de una presión alta a una baja.

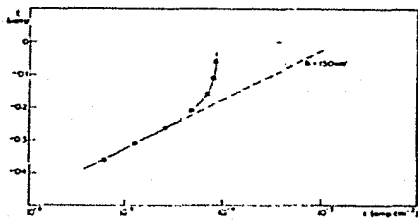


Fig. 7b. Límite superior del control Tafel. Pendiente-difusión. Presión del etileno 0.05 atm, otras condiciones para la fig. 7a.

Efecto de la temperatura. La temperatura dependiendo de la corriente fue estudiada bajo condiciones potencioestáticas a $E = -160$ mV (NHE). La fig. 9 muestra la dependencia del estado fijo de la corriente (Después de 2 hr.) en temperatura.

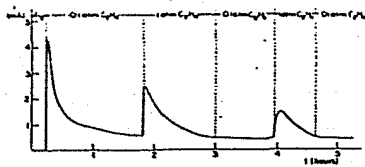


Fig. 9. Presión dependiente de la corriente. Circuito potencioestático, $E = -260$ mV (NHE), Electrodo, 40 cm^2 (área geom.). Temperatura, 70°C . Presión de etileno ciclada entre 0.1 y 1 atm. corriente total dada en ma.

Efecto del tiempo.- Una curva típica $i-t$ (tomada bajo condiciones potencioestáticas) se muestra en la fig. 10. La curva se obtuvo cuando el electrodo, el cual había sido expuesto al etileno,

y era en el potencial en reposo, fue rápidamente polarizada a un positivo mayor. La corriente inicial, arriba de ~1 min, se debe a la capacidad de carga, y el resto de la curva asociada con la parte del farádico de la reacción electroquímica. No hay una función-matemática simple la cual describa exactamente la disminución de la corriente, sin embargo en un rango moderado de la curva (aproximadamente 10-200 min) se puede describir como una parábola.

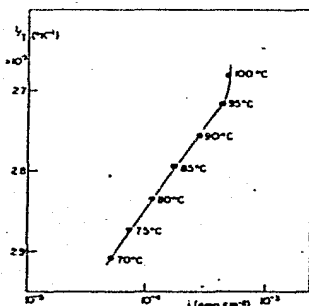


Fig. 9 Temperatura de la corriente.- Circuito potenciostático, $E = -160$ mV (NHE). Condiciones de estudio de la constante. Rango de temperatura, 70-100°C. Otras condiciones para la --- fig. 7a.

La disminución de la curva depende de la historia previa del electrodo en la siguiente manera. Si el electrodo, con etileno en solución, se polariza primero a un potencial alto (más positivo), i.e., debajo del potencial pasivo y manteniéndolo hasta que alcance el estado fijo, entonces como el potencial se reduce a un paso discreto de intervalos grandes, a una serie de curvas $i-t$ son obtenidas como muestra la fig. 11. Sin embargo si el electrodo se polariza primero a un potencial bajo y el potencial alcanza en una serie de pasos entonces resulta una curva como se muestra en fig. 12.

Cuando el electrodo es traido primero al potencial pasivo y entonces regresa potenciostáticamente a un potencial más negativo el electrodo es completamente reactivado, i.e., La corriente inicial, en una inclinación $i-t$, es alta y es idéntica en conducta con la curva mostrada en la fig.10.

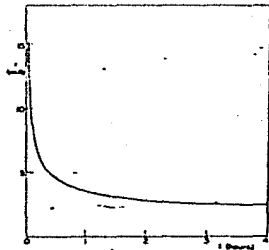


Fig. 10. Curva corriente-tiempo. Circuito potenciostático, $E = -160$ mV (NHE). Otras condiciones para la fig.4 corriente total en mA.

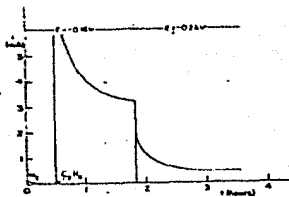


Fig. 11 Transitorio de alta a bajo sobrevoltaje. Circuito potenciostático, potenciales $E_1 = -160$ mV y $E_2 = -260$ mV (NHE). Otras condiciones para la fig. 10.

Se estableció arriba que sola la parte inicial de una curva $i-t$ se asociará con capacidad de carga. Esto se demostró de la siguiente manera. El electrodo fue mantenido a -160 mV (NHE) en una atmósfera de nitrógeno con esto la carga es de doble caída. Cuando

la corriente era firme, i.e. La carga fue completa, el etileno se burbujea en el sistema, y la curva $i-t$ disminuyó marcada. Si se toma en cuenta el tiempo requerido para saturar la solución (~5min) entonces se encuentra que la curva $i-t$ es aquí la misma que la curva $i-t$ obtenida empezando con etileno. Esto saca el punto que la mayor parte del tiempo de disminución del proceso es farádico.

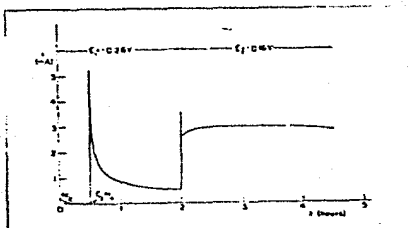


Fig. 12. Transitorio de bajo a alto sobre-voltaje. Circuito potenciostático potenciales $E_1 = -260$ mV y $E_2 = -160$ mV (NHE). Otras condiciones para la fig.10

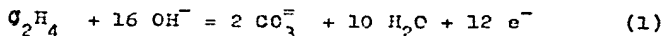
Medidas coulométricas. El resultado de 4 medidas coulométricas se da en la tabla 1. Como puede verse los resultados son, dentro del error experimental de $\pm 5\%$ equivalente al valor racional de 12 electrones por molécula de etileno. Esto apunta a la oxidación completa de etileno. Una áspera confirmación de éste resultado fue obtenida por titulación del carbonato formado como resultado de la oxidación del etileno. Tres procedimientos independientes dieron la proporción de carbonato en solución a moles de etileno consumidas como 2.2, 2.4, y 2.3. El valor esperado es 2, sin embargo es difícil conservar una solución de Na OH concentrado libre de carbonato.

DISCUSION

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Uno de los objetivos de ésta investigación fue determinar los parámetros del estado fijo de la oxidación electroquímica de etileno importante para el análisis mecanístico. En ésta conexión

hay tres resultados de importancia. (a) Toda la estequiometría de la reacción anódica puede ser representada por la ecuación

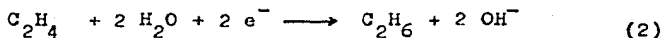


(b) La inclinación Tafel es esencialmente $2RT/F$. (c) El efecto de la presión cero, i.e., $(\partial \ln i / \partial \ln P \text{ del } \text{C}_2\text{H}_4)_E=0$.

Tabla I. Estequiometría de la reacción anódica de etileno.
Etileno consumido vs. coulombs pasados

Experimento número	1	2	3	4
Potencial (mv (NHE))	-160	-110	-80	-60
Cantidad de C_2H_4 consumido (milimoles)	0.63	1.08	1.24	1.20
Coulombs pasados	816	1260	1464	1360
Núm. de faradios por mol de C_2H_4	13.5	12.1	12.2	11.8

Está claro que de los resultados experimentales el electrodo de etileno es siempre más positivo que el hipotético electrodo reversible de etileno (calculado como -0.85 v). El potencial en reposo de -0.56 v encontrado en ésta investigación puede ser entendido en términos de dos reacciones electroquímicas competitivas. Las dos reacciones son el proceso anódico dado en la ecuación (1) y el proceso catódico



el potencial termodinámico estandar reversible para la ecuación (2) es -0.31 v . Hay amplia evidencia experimental para que ocurra esta reacción.

Si la inclinación Tafel para la reacción anódica es extrapolada a -0.85 v el resultado aparente de cambio de corriente (usando el área geométrica) del electrodo es $5 \times 10^{-9} \text{ amp-cm}^2$. Para obtener un real cambio de corriente es necesario saber el factor de aspereza, B, del electrodo platinizado. Varios valores de B han sido determinados. Así comparando las velocidades de la oxidación de etileno en platino platinizado y platino brillante dió

~100. Carga capacitativa dió B~200, y adsorción de C^{14} señalado con tioures dió 250. B es entonces Δ espera entre 100 y 300 dados a razón de i_0 de cerca de 5×10^{-11} amp-cm $^{-2}$ a 10^{-12} amp-cm $^{-2}$.

Reacciones cinéticas.

El detalle del mecanismo de la reacción electroquímica de etileno es obviamente más compleja, y no es objeto de ésta discusión postular ajustes específicos completos de reacción en secuencia. Aquí nos damos cuenta con el examen del estado fijo simplificado la reacción en secuencia con una vista a la interpretación del dato experimental de la reacción anódica de etileno en términos del concepto de la velocidad del paso determinado.

Proposiciones tomadas sin prueba. Cuando se considera el proceso de electrodo se hace la siguiente simplificación de proposiciones.

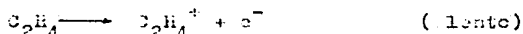
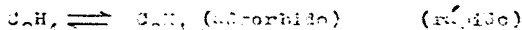
Ningún proceso de transferencia multi-electrón son admitidos como posibles en un paso sencillo. La cubierta fraccional del electrodo (o esa parte activa del electrodo en electrólisis) con especies reactantes se lleva a un límite bajo, menos que 1/10 cubierto, o la cubierta tiende a 1 en una especie solamente, todas las otras cubiertas omiten bajas cubiertas. Todos los pasos se llevan a cabo en activación controlada, i.e., no hay limitación debida a la difusión. El coeficiente electroquímico transferido, α , es llevado a ser 1/2.

En la cinética de secuencia de reacción abierta simplificada cada paso de la reacción es simple y de primer orden con respecto a especies intermedias. Todos los pasos que anteceden al de velocidad determinada (r.d.s.) son tratados en equilibrio. Los pasos posteriores al r.d.s. necesitan no estar en equilibrio sino más allá del espacio de pasos subsecuentes los que deben compararse rápidamente con el r.d.s.

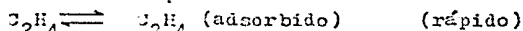
La reacción de etileno.- La inclinación Tafel. La inclinación Tafel para la reacción anódica de etileno se encontró esencial

mente como $2RT/F$. De un análisis de secuencia en reacción de celda abierta existen las siguientes posibilidades para una inclinación de $2RT/F$.

(a).- Para superficie de cubierta baja, el primer electrón - transfiere el paso que pudiera ser el r.d.s., e.g.



(b).- Para una cubierta baja y alta, la velocidad determinada de descarga CH^- puede ser $b = 2RT/F$, e.g.



(c).- Para la cubierta alta del intermediario en el paso siguiente de un electrón transferido r.d.s., el cual puede ser cualquier etapa en la secuencia, obtenemos $b = 2RT/F$.

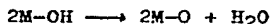
La velocidad de reacción se encontró que es independiente de la presión del etileno, está claro que el esquema de reacción (a), no puede aplicarse a nuestro sistema. Los esquemas de reacción (b) y (c) mostraron no tener dependencia de la presión de etileno en el estado fijo y ambos son admisibles. Posteriores análisis del mecanismo de reacción requieren que apelenos a otras formas de estudio experimental de oxidación anódica de etileno.

Pasivación del electrodo.- La pasivación del electrodo a potenciales positivos a sido anotado en artículos previos. Este fenómeno es atribuido a la formación de una capa de óxido en la cual la velocidad de oxidación del etileno es insignificamente baja.

El ataque de la formación de una película de óxido sobre el platino a 0v (NHE) en solución alcalina es soportada por varios estudios.

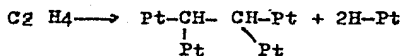
La formación de una película de óxido en solución alcalina es tomada ^{como} fuerte evidencia para que ocurran descargas de CH^- . Así,

se postula que cuando la concentración en la superficie de radicales hidroxil lleva a cabo una suficientemente alta superficie-de concentración así que la reacción.



puede ocurrir, que la formación de óxido comience. Hay evidencia por descarga extensiva de QH^- cerca de 0v (NHE) parece razonable para asumir que descargas de OH^- también ocurren en la mayoría - de potenciales negativos.

Efectos del tiempo.- La desactivación y activación de electrodos de platino reportados pueden entenderse en términos de superficie cubierta alta de especies orgánicas intermedias. Desde luego recientes experimentos llevados a cabo en la oxidación electroquímica de C^{14} etileno en electrodos de platino en solución alcalina a $70^\circ C$ han mostrado que la actividad de los electrodos decrece y se asocia con incrementos de electrodos cubierto con C^{14} conteniendo material y que la activación del electrodo es asociada con cambios de C^{14} conteniendo especies removidas. La alta actividad inicial de un electrodo puede quizá ser asociada con la quimoadsorción ó asociativa de etileno de acuerdo al esquema



entonces el hidrógeno formado sera rápidamente oxidado. Sin embargo un fragmento >CH-CH< sería menos susceptible de oxidarse y desde luego su concentración en la superficie se haría en un tiempo más alto, puede decrecer la actividad de la superficie, y cambiar el mecanismo.

En la fig. 12 se demostró que al ir de los potenciales más negativos a los más positivos, la corriente aumentó a un valor de estado fijo, en vez de disminuir. Cuando acoplamos ésta observación con la que corresponde al aumento en potencial se asocia-

con una disminución en la superficie cubierta en especies conteniendo carbón (C^{14} trabajo), concluimos que el esquema (C) es inverosímil. Esto es que el esquema (C) requiere que la velocidad de reacción sea una función lineal de la superficie cubierta de especies orgánicas las cuales aparecen en el r.d.s.

Se notará aquí que $0 \rightarrow 1$ necesita no corresponder al uso de cada superficie del átomo de platino. Así, si dos puntos en el proceso de adhesión son envueltos en la quimioadsorción de una molécula orgánica a la máxima superficie cubierta será del 92%. Para cuatro puntos de adhesión el número de hoyos en una monocapa sería aun más grande que 8%. Si la superficie se estira demasiado se envuelve en la configuración de las especies adsorbidas serán solo ciertos sitios protegidos geoméricamente los cuales acomodarán dos puntos en superficies de adhesión. Esto pudiera conducir a la saturación de superficies, i.e., $0 \rightarrow 1$, el cual corresponde a la superficie cubierta actual la cual está bajo una monocapa, basada en una cantidad de átomos de platino en la superficie. Este es de hecho la manera de estabilizar el concepto de centros activos.

Puntualizamos que la cubierta de electrodo "alta" con especies orgánicas es verosímil, pero que la transferencia directa del electrón de la cual las especies en la velocidad del paso determinado puede ser excluida. Partimos del esquema (b). Así, como previamente se puntualizó, la velocidad determinada de la descarga del hidroxilo marcaría la inclinación Tafel de $2RT/P$, en condiciones extremas de especies intermedias cubiertas. Además la conexión del comportamiento transitorio con especies de C^{14} carbón cubiertas, mencionadas arriba, pueden ser entendidas cuando se realiza éste fenómeno (mostrado en la fig. 12) ocurre solo a cerca de -150 mV (i.e., cerca de -150 mV del potencial de pasivación). Aquí la descarga de OH^- llega a compararse en velocidad a-

la velocidad de construcción de especies orgánicas oxidables, de donde la reacción de radicales OH^- con el material orgánico en el electrodo resulta en una disminución en especies organizadas en la concentración de la superficie, y un correspondiente incremento en área avalada por descarga de OH^- . El resultado de descarga más extensiva de OH^- , llega finalmente a la superficie en la formación y pasivación de óxido como se discutió arriba.

Se notará que mientras las conclusiones son más consistentes con los datos, trabajo experimental mejor elaborado se requiere para probar la completa verdad de nuestras conclusiones.

III.2. La Actividad Electroquímica Relativa de Metales Nobles en la Oxidación de Etileno²

Han surgido recientes estudios en la electro-oxidación de hidrocarburos por su posible uso en conversión de energía electroquímica. Varias de estas investigaciones conciernen a más o menos aspectos tecnológicos, los resultados son usualmente también complejos para permitir el análisis cinético del electrodo. Los aspectos fundamentales de unos cuantos sistemas orgánicos han sido estudiados, pero casi exclusivamente en platino. Solo unos cuantos intentos han sido hechos para estudiar la función del metal en electro-oxidación orgánica. Pero, insuficientes datos han existido para formar las bases de un primer concepto de actividad catalítica y su dependencia sobre el metal por electro-oxidación. Un paralelismo de revelantes consideraciones para catalizar la interface metal-gas no puede esperar a ser cerrado. El campo eléctrico a través de la zona de reacción y la estructura de la doble capa son factores en electrocatalisis la cual no tiene analogía con la interface metal-gas. Además, la reacción de productos del solvente (e.g., óxidos metálicos en soluciones acuosas) puede tener parte en la secuencia de reacción.

Aquí, un estudio de la electro-oxidación de etileno en electrodos de metal noble brillante (Au, Ir, Pd, Pt, Rh) en solución acuosa de ácido sulfúrico es reportada.

EXPERIMENTACION

Celda.- La celda se muestra en la fig. 1. Las celdas de este tipo han sido usadas extensivamente en estudios cinéticos de electrodos en sistemas orgánicos, pero raramente en electro-oxidación. El electrodo, E, puede ser tratado en el hornillo, F, en una atmósfera inerte y puede entonces ser introducido en la celda a través de la llave de paso, A, sin contacto con el aire. El compartimiento del electrodo contador (gasa de platino platinizada /H₂) es separado por una llave de paso. Para evitar cualquier difusión

de hidrógeno a otras partes de la celda, el electrodo se separa por un pequeño vidrio sobre el cual el nitrógeno pasa continuamente. La temperatura en el compartimiento del electrodo de trabajo-

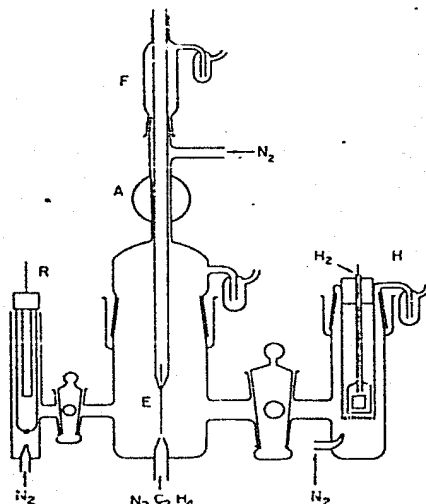


Fig. 1. Celda para pre-tratamiento de metales y estudios cinéticos del electrodo. F, superficie eléctrica; A, llave de paso; R, electrodo de referencia; E, electrodo de trabajo; H, electrodo de hidrógeno usado como electrodo contador.

está controlada por un termómetro de contacto a $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ en conexión con una tapa de calentamiento eléctrico entrando al rededor de la celda. El potencial del electrodo de trabajo es medido contra un electrodo de calomel saturado en otro compartimiento separado por una llave de paso. El electrodo de referencia fue conservado a temperatura ambiente.

Circuito.- El potencial fue aplicado de una batería ácida - de plomo sobre un potenciómetro entre el electrodo de trabajo E y el electrodo contador de hidrógeno H. La resistencia relativa del potencial divisor y el circuito que contiene la celda permite este arreglo para aplicar un potencial constante entre el cátodo y el ánodo. El área relativa grande del cátodo al ánodo hizo un arreglo de un potenciostato para el ánodo. El circuito que contenía un micrómetro electrónico (Gota de voltaje a través del instrumento.

1mv). Un registrador fue enlazado al micrómetro. Un milivoltímetro tubo-vacío de alta imperancia fue usado para medir el potencial entre el ánodo de trabajo y el electrodo calomel de referencia

El circuito para registrar en un osciloscopio galvanostato - transitorio (Determinación de la cubierta de óxido) ha sido descrito.

Electrodos. Estos fueron alambres de 0.5 mm de diámetro sellados en vidrio (vástago de union) expuesto en área geométrica de 1 cm². La pureza fue mayor que 99.9% para todos los metales.

Los electrodos fueron pre-tratados de dos maneras:

(A). Los electrodos fueron introducidos en el hornillo y calentados en una atmósfera de nitrógeno pre-purificado por 1 hr. a temperatura correspondiente a la mitad de su punto de fusión (en grados Kelvin, e.g., Au 400°C, Pt 750°C, Etc.). Los electrodos se enfriaron abajo del hornillo a temperatura ambiente durante 20-30min. Fueron entonces bajados a través de la llave de paso y sumergidos en solución bajo en potencial dado.

(B). Los electrodos fueron sumergidos en una solución muy limpia de H₂ SO₄ concentrado y ácido nítrico (1:1) por cerca de 30seg. Fueron luego traídos en contacto con agua de conductividad por varios minutos. Los electrodos fueron introducidos en la celda y polarizados a evolución de hidrógeno por 5 min para reducir los óxidos (excepto para Pd los cuales fueron conservados a un poten-

cial de + 150mV contra el electrodo de hidrógeno). Los electrodos fueron llevados a + 0.4 V (escala de hidrógeno fue limpiada con N_2 antes de empezar las medidas).

Preparación de la solución. Las soluciones fueron preparadas de la conductividad del agua y ácido sulfúrico concentrado A. R. El nitrógeno pre-purificado fue pasado a través de la solución para limpiarlo de otros gases. El gas etileno fue luego pasado a través de la solución y burbujeadó a través del experimento. El etileno tuvo pureza mínima de 99.5% (El análisis de impurezas indicaron, etano, propano, propileno, butano, butileno, hidrógeno, NO). Concentraciones más bajas de etileno fueron obtenidas por mezclado con nitrógeno pre-purificado en proporciones controladas y usando fluorómetros calibrados.

Procedimiento.- Las medidas de la velocidad de la reacción como una función del potencial, pH, y concentración de etileno.- El electrodo (Pretratamiento, visto arriba) fue inmerso en ácido sulfúrico con nitrógeno pre-purificado pasado por el sistema. Las corrientes residuales debidas a las impurezas y corrosión de Pd fueron registradas. Luego, el etileno se pasó a través de la solución mientras el electrodo se conservó en el potencial menor en el que se apreciaba el comienzo de la formación de óxido (ver abajo). Estos potenciales fueron: para Pt, + 850 mV NHE, Au, + 950 mV NHE; Pd, + 700 mV NHE; Ir y Rh. + 600 mV NHE). Después de cierto tiempo para permitir la concentración de etileno para alcanzar el valor de equilibrio (Ca 30 Min.) las medidas fueron empezadas. El potencial fue cambiado y la corriente fue registrada en cada potencial-fijo. Después de algunos 15 seg, la variación de corriente con el tiempo en los proximos 20 min. fue 10%. El criterio para el establecimiento de potencial fijo fue que las mismas corrientes se obtuvieron \pm 10% cuando la relación corriente-potencial fue registrada con disminución e incremento del potencial de electrodo (ver fig. 2).

Determinación de todas las reacciones. Los electrodos de área más grande fueron necesarios para detectar y determinar cualitativamente los productos de reacción. Para metal brillante Au, Pt, y Pd en láminas y gasas pudieron ser usados (áreas 40-500 cm²). para Ir y Ph, suficientes corrientes (5-40 ma) pudieron ser obtenidas solo si las superficies del electrodo consistieran de electrodépósitos negros (altas superficies ásperas).

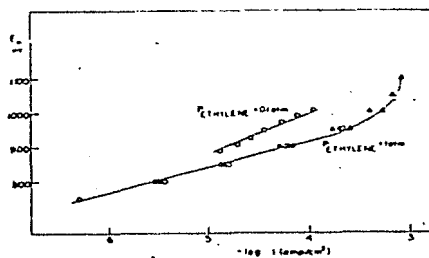


Fig. 2. Dependencia corriente-potencial del electrodo Au/H₂SO₄ 1M, etileno 80°. ●, Disminución del potencial, valor medido después de 15 seg.; ▲, aumento del potencial, valor medido después de 15 seg.; ○, disminución del potencial, valor medido después de 3 min; △, disminución del potencial, valor medido después de 3 min.

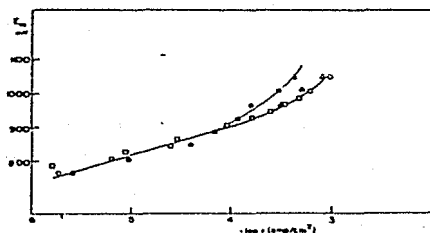


Fig. 3. Dependencia corriente-potencial del electrodo Au/Na₂SO₄ 1N, x, H₂SO₄ M, etileno 80°; □, x=2M; ○, x=1M; △, x=0.6M; ●, x=0.1M.

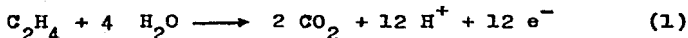
Una corriente constante fue pasada a través de la

celda con el potencial del electrodo teniendo un valor que estuvo siempre en la parte lineal de la inclinación Tafel correspondiente. El etileno fue constantemente burbujeado a través de la celda. Los gases resultantes pasaron primero a través de una trampa llenada con solución saturada de hidróxido de bario. El dióxido de carbono que se produjo en cierto tiempo a corriente constante se determinó con titulación con HCl 0.05 M. Precauciones apropiadas fueron tomadas para excluir CO₂ extraños. Para otro período de tiempo los productos de la reacción fueron seleccionados en una trampa fría a -- 80°C y luego analizados por cromatógrafo de gases. Después del procedimiento una muestra de la solución electrolítica fue también analizada por cromatografía de gas.

Resultados

Toda reacción.- Los resultados analíticos se dan en la tabla I.

Sin embargo, la trampa fría de la determinación de CO₂ por Ir y Rh fue solamente $\pm 20 \%$, la conversión puede ser considerada como cuantitativa ya que ningún otro producto de reacción pudo ser determinado. De aquí que, toda la reacción para Ir y Rh es idéntica a la dada para Pt como



los productos de la misma reacción en Au y Pd son aldehídos y cetonas. Así, el número en promedio de electrones por molécula de etileno es cerca de $n=2$.

La velocidad de reacción como una función de potencial, pH y concentración de etileno.- Oro.- La relación corriente-potencial se dió en forma de inclinación Tafel (fig. 2). Note que la medida de $P_{\text{etileno}} = 0.1 \text{ atm}$ fue registrada en el límite de la región de corriente. Los dos puntos a densidades más bajas de corriente están fuera de ésta región.

La corriente muestra un cambio no apreciado con la concentración de hidrógeno en la región Tafel (fig. 3). La corriente se da

como una función de la presión parcial de etileno en la solución a potencial constante (fig. 4).

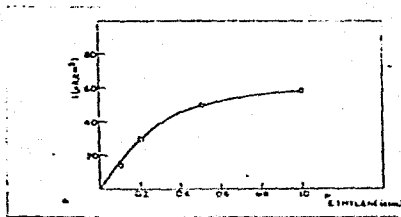


Fig. 4. Corrientes-presión parcial de etileno sobre Au/H₂SO₄ 1M, etileno (80°C) a potencial constante $E_H = +0.900v$.

Paladio.- La inclinación Tafel a diferente concentración de ion hidrógeno se dan en la fig. 5. La concentración de ion hidrógeno no tiene influencia en la región Tafel. La corriente como una función de la presión parcial de etileno esta delineado en la figura 6.

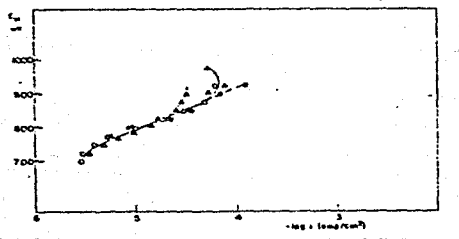


Fig. 5. Dependencia corriente-voltaje del electrodo Pd/Na₂SO₄ 1N, x, H₂SO₄ M, etileno (80°C). o, x= 1M, el potencial disminuye; Δ, x= 1M, el potencial aumenta; ●, x= 2M; ▲, x= 0.1M.

Platino.- Las inclinaciones Tafel en concentraciones ácidas de 0.01 M a 1.0 M se dan en la fig. 7.

Iridio.- Debido a las bajas densidades de corriente, las medi

Tabla I. Productos de oxidación de la electro-oxidación de etileno (H_2SO_4 1M, $80^\circ C$).

	Conversión a CO_2	Productos de reacción en fase gas diferentes que CO_2	Productos de reacción en solución de electrolito
Pt	completa	-	-
Ir	completa+	-	-
Rh	completa+	-	-
Au	5 %	acetaldehído, acetona, propionaldehído	propionaldehído, acetona, acetaldehído
Pd	5 %	acetaldehído, propionaldehído	propionaldehído, acetona, acetaldehído

& Para platino platinizado (exactamente + 1 %); el resultado fue confirmado sobre platino brillante.

+ Exactamente + 20 %.

das sobre electrodos lisos pueden ser llevadas a cabo solamente a altos potenciales anódicos. Las medidas fueron extendidas a potenciales más bajos usando superficies de iridio negro. Per compara-

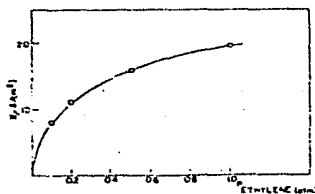


Fig. 6. Corriente-presión parcial de etileno sobre Pd/ H_2SO_4 1M, etileno ($80^\circ C$) a potencial constante: $E_H = 20.830v$.

ción las corrientes obtenidas sobre electrodos lisos y negros al mismo (alto) potencial anódico, el área de superficie efectiva del electrodo negro se pudo obtener. La densidad de corriente dada en la fig. 8 corresponde a esos electrodos lisos.

Radio.- La técnica usada aquí fue la misma que se aplicó al iridio (fig. 9).

Velocidades de reacción como una función del pretratamiento -

del electrodo.- La influencia del pretratamiento (A y B) fue estudiada en los metales que mostraron una suficientemente alta densidad de corriente para trabajar con electrodos lisos de 1 cm^2 . El resultado se muestra en la tabla II.

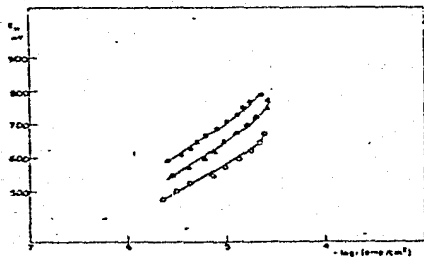


Fig. 7. Corriente-potencial dependencia del electrodo Pt/ Na_2SO_4 1N, x, H_2SO_4 M, etileno (80°C); - ○, x= 0.01M; Δ, x= 0.1 M; ◻, x= 1.0 M.

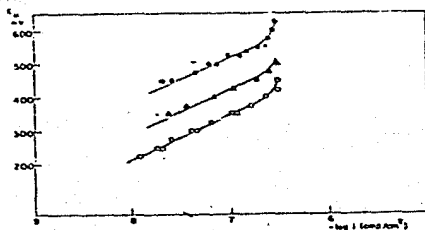


Fig. 8. Corriente-potencial dependencia del electrodo Ir/ Na_2SO_4 1 N, x, H_2SO_4 M, Etileno (80°C); ○, x= 0.01 M; Δ, x= 0.1M; ◻, x= 1.0M; x, x=1.0M (electrodo liso).

La cubierta de oxígeno.- La cantidad de carga requerida para reducir el óxido (fig. 10) fue convertida en cubierta usando el máximo de cubiertas obtenidas en Tabla III. El número de átomos del metal que están situados en la superficie está calculado del volumen molar. Tomando un átomo de oxígeno por un átomo de metal en la superficie obtenemos la carga para formar o reducir una mono

capa. Este valor tiene que ser multiplicado por el valor de aspe-
reza (obtenido de las curvas de carga).

Tabla II. Efecto de pretratamiento de la superficie
sobre la velocidad de reacción.

	A-electrodos		B-electrodos	
	i ($\mu\text{a}/\text{cm}^2$)	pendiente Tafel (mv)	i ($\mu\text{a}/\text{cm}^2$)	pendiente Tafel (mv)
Au&	270	80	540	70
Pd+	84	130	99	125
Pt++	18.6	170	26.5	170

& Au a $E_H = 1000$ mv, H_2SO_4 1M (80°C), etileno a 1 atm.

+ Pd a $E_H = 850$ mv, H_2SO_4 1M (80°C), etileno a 1 atm.

++ Pt a $E_H = 700$ mv, H_2SO_4 0.1M, Na_2SO_4 1N (80°C), etileno 1 atm.

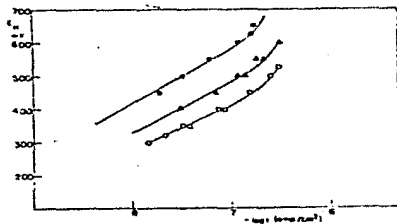


Fig. 9. Corriente-potencial dependencia del electrodo Rh/ Na_2SO_4 1N, x, H_2SO_4 , etileno (80°C); o, x = 0.01M; Δ , x = 0.1M; \square , x = 1.0M.

Las cubiertas dadas en la fig. 11 se obtuvieron por referencia de valores determinados experimentalmente, para el máximo de cargas calculadas en la Tabla III. El cálculo de las cubiertas - envuelve dos suposiciones: (A) la reducción de oxígeno es completa. Muestra, sin embargo, un número de metales que la carga q_a requerida para formar una capa de oxígeno difiere de la carga requerida para reducir esta capa q_c ($q_a > q_c$). (B) la proporción átomo oxígeno-superficie es 1:1. En ciertos casos, sin embargo, se encontró que ésta proporción es diferente. Estas condiciones no afec-

Tabla III. Cálculo máximo de la cubierta de oxígeno

Volúmen molar cm^3	Átomos en la superficie por cm^2	Q, carga para la monocapa por cm^2 $\mu\text{coulomb}$	R, factor de aspereza ⁺	Carga para la monocapa por cm^2 aparente $Q \cdot R, \mu\text{coulomb}$
Pt 9.12	1.63×10^{15}	523	1.2	630
Pd 8.77	1.67×10^{15}	534	2.0	1060
Rh 8.27	1.74×10^{15}	557	1.5	840
Ir 8.57	1.70×10^{15}	544	1.5	810
Au 10.20	1.53×10^{15}	490	1.2	590

+ Obtenidas de curvas galvanostáticas cargadas teniendo la capacidad de electrodo $C = 16 \text{ Fd/cm}^2$ para $R = 1$.

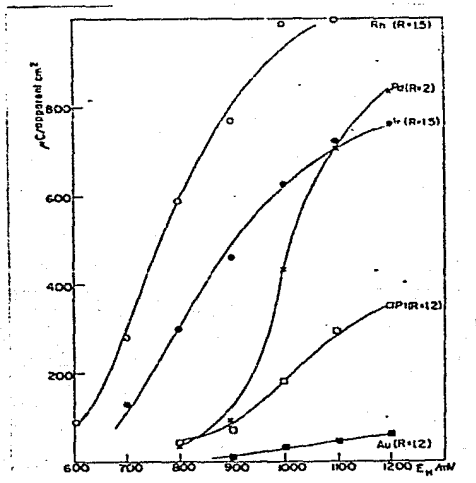


Fig. 10. Carga requerida para la reducción anódica de óxido sobre Au, Pt, Ir, Pd, Rh en dependencia del potencial. Solución: H_2SO_4 1M, atmósfera de N_2 (R = Factor de rugosidad).

están esencialmente la relación entre oxígeno cubierto y la velocidad de la reacción del etileno la cual está considerada abajo.

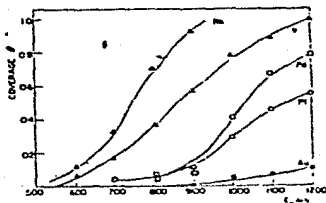


Fig. 11. Cubierto de oxígeno en términos de ϕ calculados de la fig. 10.

Discusión

Consideraciones generales

Termodinámicas de la reacción.- El potencial de equilibrio - puede ser fácilmente calculado de los datos termodinámicos de los productos de la reacción. Por la reacción (1) este valor se encontró que es $E_0 = 0.08$ a 80°C (escala de hidrógeno).

El potencial en reposo del sistema Me/etileno parece ser una mezcla de potencial.

La velocidad "química" constante.- La velocidad de una reacción activación-controlada en un electrodo se da por

$$i = nFkc \exp \left[\frac{-nF(\Delta\zeta + \phi_M - a)}{RT} \right] \quad [2]$$

si no hay baja de potencial en la doble capa difusa y la velocidad de la reacción reversible se omite; (n es el número de electrones, F faradios, k velocidad constante, α coeficiente de transferencia, $\Delta\zeta$ potencial de electrodo contra un electrodo estandar - de hidrógeno, ϕ_M función de trabajo electrónico en ev, "a" una constante).

Para encontrar la actividad "química" catalítica de los diferentes metales tenemos que eliminar la influencia del campo eléctrico aplicado. El campo eléctrico a través de la interfase puede escribirse como

$$\Delta\zeta = \Delta\phi + \Delta x$$

[3]

donde $\Delta\psi$ es diferencia de potencial contra un electrodo estandar - (e.g., electrodo de hidrógeno), $\Delta\psi$ diferencia de potencial debido a exceso de carga del metal, $\Delta\chi$ diferencia de potencial debido a orientación de dipolos.

Aparece usualmente para definir la velocidad "química" como la velocidad de reacción a $\psi = 0$, i.e., al potencial de carga cero $\Delta\psi = \Delta\psi_{p.z.c.}$. Como puede verse en la ecuación (3), el potencial de carga cero contiene un dipolo término. Este término puede ser debido a (a) la orientación de los dipolos del agua en la interfase, y (b) la adsorción del reactante y de los productos de reacción intermediarios en el electrodo. La orientación de los dipolos del agua no aparecen para diferir al potencial de carga cero grandemente del metal al metal, ya que Frumkin encontró la relación aproximada

$$\phi_{M_1} - \phi_{M_2} = \Delta\psi_{M_1} - \Delta\psi_{M_2} \quad [4]$$

donde ϕ_M es función de trabajo electrónico, $\Delta\psi^0$ potencial de carga cero.

El cambio de potencial $\Delta\chi$ con adsorción del reactante y de los intermediarios puede ser estimado del cambio de potencial de carga cero en mercurio con la adsorción de especies orgánicas neutras y cargadas: Valores típicos de este cambio por cubierta completa del electrodo con especies neutras son 0.1-0.2 v. Las especies cargadas pudieran causar los cambios más altos, si presentan suficientes concentraciones (e.g., $\theta > 0.1$), lo cual es improbable en el presente sistema. De Aquí, el dipolo término en la ecuación (4) pudiera causar un error de 0.1-0.2 v, el cual lleva a un máximo cambio de una fuerza de 10 en la velocidad química constante de la ecuación (3) (∞ tomada = 0.5).

La definición de la velocidad química a $\Delta\psi = 0$ puede ser tomada como indicativo (dentro de estos límites) de la velocidad de reacción en diversas superficies libres de los efectos de la do--

ble capa.

Los factores que determinan la velocidad "química" constante en la interfase metal/gas son bien conocidas, e.g., ellos conciernen: (a) factores geométricos a los cuales afecta la energía -- de activación de reactantes; (b) la función de trabajo electrónico, el cual afecta el calentamiento de adsorción; (c) la estructura d-banda influencia el calentamiento de adsorción (e.g., en la adsorción de hidrógeno y etileno).

Por catálisis en la interfase metal-electrolito, uno tiene -- que tomar en cuenta estos factores; recordando que ambos pueden -- actuar en el soluto reactante y también en el solvente reactante; por ejemplo, los óxidos se forman y pueden actuar directamente -- uno u otro, o como inhibidores, en la velocidad determinante de -- la reacción.

El efecto en el campo de la aplicación.-- Un cambio en el campo a través de la doble capa tendrá principalmente dos efectos: -- Cambiarán (a) la velocidad de cualquier paso envuelto en la reacción con transferencia de carga, y (b) cambio de la energía de adsorción de los reactantes, i.e., varían de concentración en la zona de reacción.

La concentración en la superficie del reactante orgánico depende de la aplicación en el campo eléctrico. Análoga a la adsorción sobre mercurio, se ha encontrado que hay un potencial que -- parte de 0.2-0.4 v en ambos lados del potencial de carga cero, -- donde hay adsorción significativa en la interfase. Asperamente, la relación adsorción-potencial es parabólica. Generalmente, hay una relación entre el potencial de carga cero y el potencial de máxima adsorción (cf. adsorción sobre electrodos de oro y otros metales), pero ocurren excepciones en ciertos metales.

En resumen, la actividad catalítica sobre un electrodo es un resultado de los efectos de la velocidad química constante y en -- el campo del efecto de la doble capa, el grado del efecto del --

cual es una función del coeficiente de transferencia, α . De aquí, una baja velocidad química constante en un metal puede ser com-
pensado con un mas alto α en otro.

Aplicación a la Presente Reacción

Fenomenología.- (i) La reacción sobre todo. Los productos de la reacción sobre-todo estan dados en la tabla IV.

(ii). La velocidad "química" constante.- Estas están dadas en la tabla IV. El potencial de carga cero en los cuales se basa-
ron los cálculos fueron determinados experimentalmente solo para Rt, Au y Pd. Los valores correspondientes para Ir y Rh fueron --
calculados de la relación empírica entre las funciones del traba-
electrónico y el potencial de carga cero.

(iii). El efecto del campo aplicado. El efecto del Campo -
aplicado sobre la velocidad de reacción es dado en la tabla IV.

(iv). El efecto del pretratamiento.- Los dos métodos de pre-
tratamiento del electrodo no causa esenciales diferencias en las
velocidades de reacción (tabla II).

El ligero (arriba de los pliegues) cambio en la velocidad-
constante (pero no en el mecanismo) es probablemente debido a -
factores de efecto ásperos.

(V) El efecto de cubierta de oxígeno en la velocidad de la
reacción.- La cubierta de óxido afecta la velocidad de reacción-
para todos los metales en la misma manera: El potencial de elec-
trodo en el cual la cubierta de óxido excede al valor de cerca -
de 0.1 - 0.2 (fig. 11) corresponde al potencial (fig. 12) en la-
cual la línea Tafel va dentro una región limitada. El hecho que-
una cubierta de óxido de 0.1 - 0.2 causa una corriente que dismi-
nuye por un factor de 2 (comparada a la línea Tafel extrapolada)
puede ser relacionado a: (a) factores geométricos en la adsorción
competetiva de óxido y la especie orgánica. Ya que el C_2H_4 necesi-
ta 4 puntos de enlace en la superficie para efectos de bloqueo

Tabla IV. Oxidación de etileno y propiedades características de los metales

Productos de reacción	Velocidad de reacción química a P.Z.C. $\frac{dE}{d\text{pH}}$ amp/cm ²	Dependencia del pH $\left(\frac{dE}{d\text{pH}}\right)_i$	Pendiente Tafel $\left(\frac{dE}{2.3d\log i}\right)_{\text{pH}}$ mv	Parámetros de reja Q A de ref. (36)	Potencial de carga cero P.E.C., escala de -- hidrógeno	Orbitales d li-bros por átomo, para ref. (37)	Carga de sublimación L _s , kcal/mol ⁻¹ para ref. (25)
Pt CO ₂	1x10 ⁻⁷	70	160	c.f.c. 3.914	+0.30(32,33)	0.55	135
Ir CO ₂	1x10 ⁻¹¹	75	132	c.f.c. 3.823	+0.05±0.1#	1.5	165
Rh CO ₂	5x10 ⁻¹¹	70	155	c.f.c. 3.794	0.05±0.1#	1.5	138
Au No CO ₂ , aldehídos	1x10 ⁻¹¹	0	72	c.f.c. 4.070	+0.30(34,35)	0	84
Pd No CO ₂ , aldehídos	7x10 ⁻¹⁰	0	80-110	c.f.c. 3.879	+0.25(33)	0.55	91

* Potencial de carga cero

Equilibrio calculado ⁴ usando funciones de trabajo electrónico (36)

Tabla IV. Oxidación de etileno y propiedades características de los metales

Productos de reacción	Velocidad de reacción química a P.z.C. amp/cm ²	Dependencia del pH $\left(\frac{dE}{d\text{pH}}\right)_i$	Pendiente del potencial $\left(\frac{dE}{2.303 \log i}\right)_{\text{pH}}$, mv	Temperatura de referencia Q A de ref. (36)	Parámetros de carga cero p.g.c., escala de -- hidrógeno	Potencial de carga cero p.g.c., escala de -- hidrógeno	Orbitales d libres por átomo, para ref. (37)	Carga de sublimación L _s , kcal-mol ⁻¹ para ref. (25)
Pt CO ₂	1x10 ⁻⁷	70	160	c.f.c. 3.914	+0.30(32,33)	0.55	135	
Ir CO ₂	1x10 ⁻¹¹	75	132	c.f.c. 3.823	+0.05±0.1#	1.5	165	
Rh CO ₂	5x10 ⁻¹¹	70	155	c.f.c. 3.794	0.05±0.1#	1.5	138	
Au No CO ₂ , aldehídos	1x10 ⁻¹¹	0	72	c.f.c. 4.070	+0.30(34,35)	0	84	
Pd No CO ₂ , aldehídos	7x10 ⁻¹⁰	0	80-110	c.f.c. 3.879	+0.25(33)	0.55	91	

* Potencial de carga cero

Equilibrio calculado 4 usando funciones de trabajo electrónico (36)

de una pequeña cubierta de óxido que será grande. (b) El potencial χ enlaza por el óxido. El potencial del dipolo debido a la cubierta de óxido disminuirá la carga en el metal y, de aquí, la más baja velocidad de reacción.

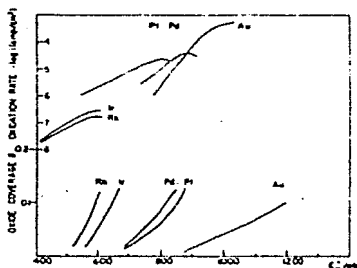


Fig. 12. Comparación de la cubierta de oxígeno y líneas Tafel de la oxidación anódica de etileno en H_2SO_4 1.0M sobre Rh, Ir, Pd, Pt, Au.

Consideraciones Mecánisticas.— Ya que la oxidación completa de etileno mezcla la transferencia de 12 electrones considerables— más tarde es necesario el trabajo para establecer el mecanismo — con certeza. En vista de ésta situación, será notorio que nuestra discusión de los factores que determinan la velocidad de reacción aplicados al mismo tipo general de secuencia de la reacción representada por el mecanismo dado abajo.

Comparación de Metales.— Los metales (tabla IV) caen en dos grupos de actividad electrocatalítica: Grupo I (Pt, Ir, Rh) oxidan los reactantes cuantitativamente a CO_2 , muestran aproximadamente — una inclinación Tafel idéntica a (135-160 mv), y tienen la misma dependencia de pH (~ 70 mv/pH). Grupo II (Au, Pd) revelan oxidación incompleta, tienen más baja inclinación Tafel, y no dependen del pH. Además la velocidad química constante del grupo I (Pt, Ir, Rh) metales que tienden a ser más altos.

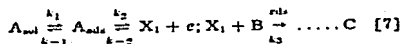
El calor de sublimación muestra una clara diferencia para los metales Pt, Ir, Rh; y Au, Pd. respectivamente. De acuerdo a la ecuación de Pauling's, la fuerza de la ligadura para una ligadura parcialmente covalente de un metal con una especie orgánica es

$$D(\text{org-M}) = \frac{1}{2} [D(\text{M-M}) + D(\text{org-org})] + 23.06 (X_{\text{org}} - X_{\text{M}})^2 \quad [6]$$

Donde D es la energía de ligadura entre las especies reactivas en KCAL/MOL, X la electronegatividad de la ligadura en unidades Pauling. Así, para una especie orgánica dada la fuerza de la ligadura con metales del grupo I (Pt, Ir, Rh) es más alto por casi 20 KCAL que la fuerza de la ligadura con metales del grupo II (Au, Pd).

La electronegatividad de los metales (Pd 2.0, Rh 2.1, Ir, 2.1, Pt, 2.1 Au 2.3) varía por 0.3 unidades. Tomando la electronegatividad de las especies orgánicas como 2.5 (Valor para C). El término electronegativamente cambia por menos que 5 KCAL/MOL para los metales examinados. Así, la fuerza de la ligadura entre metales del grupo I y metales del grupo II difiere por casi 20 + 5 KCAL/ MOL. Consecuentemente, la ligadura metal-intermediario orgánico puede ser rota más fácilmente con los metales Au y Pd: Una reacción incompleta sería factible por ésta razón, porque los productos de oxidación intermediarios tienen una más alta velocidad de desorción.

Oro y Paladio.- Considerando el efecto de la presión parcial del etileno sobre la velocidad de reacción (fig. 4,6) y la dependencia del potencial de corriente en la región de la línea Tafel (fig. 2,5) el esquema de reacción puede ser dado por.

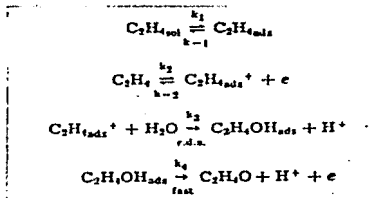


donde A_{sol} , A_{ads} , B representan especies químicas estables en la solución (excluyendo iones de agua) y en el electrodo, X , representa un intermediario. La corriente puede ser escrita como

$$i = nFk_1 \frac{K_1 P_e}{1 + K_1 P_e} \cdot K_2 e^{V/RT} \quad [8]$$

donde n es el número de electrones transferidos, $K_1 = K_1/K_{-1}$, $K_2 = K_2/K_{-2}$, P_e es presión del etileno, V potencial de electrodo.

Este esquema da un ascenso al valor $-b$ en la ecuación Tafel de RT/F , el efecto de pH es cero y (cualitativamente, dependiendo de la aplicación notérmica) y la dependencia de la presión experimentalmente observada (fig. 4,6; tabla IV). sugerir un esquema-específico se hace difícil por el hecho de que la reacción va a los mínimos tres productos, en los cuales dominan los aldehídos. Es difícil encontrar una secuencia de reacción la cual va de acuerdo con los hechos de la tabla IV. El siguiente tipo de mecanismo obedece al criterio que enlaza la proporción de un $C_2H_4^+$ intermedio. Se evidencia que la reacción con éste radical puede ser lenta partir de su estabilización por solvatación.



Entonces, la relativamente grande velocidad "Química" constante en el Pd más que en Au puede ser ásperamente interpretada así: En la reacción velocidad-determinada, el calor de activación será determinado primeramente por el calor de adsorción de $C_2H_4^+$ y $C_2H_4 \ominus H$, como también por la función de trabajo termoionice del metal. Otros factores los cuales determinan el calor de activación a el potencial de carga cero son, por ejemplo, el calor de hidra-

tación del protón y otros factores los cuales son independientes de la catálisis. Muy áspidamente, uno puede seponer que el calor de adsorción de $C_2H_4^+$ y el CH_3CHO no difieren grandemente; por ello serán hechos mayormente de la energía de dos enlaces M-C. - Así, la mayor diferenciación ocurrirá en el metal el cual tiene la más alta función de trabajo, y la proporción esperada de la velocidad química constante será

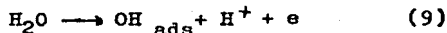
$$\frac{i_{Pd}}{i_{Au}} = e^{(E_{Au} - E_{Pd})/RT}$$

Los datos de la función de trabajo para Pd y Au son dispersos. - Las más probables son: Pd 4.9; Au 4.7. Si éstos valores son aceptados; la diferencia de velocidades está justamente de acuerdo con lo que observamos (expt.: $i_{Pd}/i_{Au} = 70$; teórico: $i_{Pd}/i_{Au} = 10^3$).

Similares observaciones se aplicarían a cualquier mecanismo de la oxidación de etileno en el cual una especie química estable está en equilibrio con una inestable a través de una reacción de transferencia de carga; y después la especie inestable va a una estable por una reacción química (no por pura transferencia de carga).

Paladio Iridio, Rodio. - Para el platino un estudio sustancial del mecanismo de oxidación de etileno ha sido hecho por Weber y Green (solución alcalina) y Wroblowa, Piersma, y Bockris (soluciones ácidas alcalinas). Ya que la inclinación Tafel, dependencia del pH, y productos de reacción en Ir y Rh son idénticos a los del platino (tabla IV), éstas consideraciones aplicadas a éstos metales.

La velocidad-determinada de descarga de agua se deduce por el rango total de pH. Todas las siguientes reacciones están en equilibrio y no afectan sobre-toda la velocidad de reacción. De aquí, que la fuerza catalítica relativa depende de factores los cuales determinan la velocidad de



de éstos, la función del trabajo y el calor de adsorción de reagentes y productos depende del catalizador.

Es difícil hacer una estimación tocante a la diferencia en el calor adsorbido. Si el agua es quimoadsorbida, entonces el ligamento está probablemente entre el metal y los dos orbitales de oxígeno, i.e., hay probablemente una considerable compensación de cualquier diferencia como ambos M-OH (en el estado final) y M-OH₂ (en el estado inicial cambiarían en la misma dirección). De aquí, que el poder catalítico relativo es mayor en términos de la función de trabajo, i. e.:

$$\frac{K_{\text{Quim, Pt}}}{K_{\text{Quim, Rh}}} \approx \frac{e^{-(\phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{Rh}})} e^{-\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}}{e^{-\phi_{\text{Rh}}}} \quad [10]$$

Una relación análoga se deducirá para Ir. Los datos para función de trabajo están recientemente publicados. Tomando el mayor valor probable para Pt (5.3 e.) y Rh (4.9-5.1 ev) e Ir (4.9-5.0 ev) una obtiene la ecuación (10) $K_{\text{Quim, Pt}} \approx 10^3 K_{\text{Quim, Rh}} = 10^3 K_{\text{Quim, Ir}}$. Los valores experimentales dados a un factor de $K_{\text{Quim, Pt}} = 2 \cdot 10^3 K_{\text{Quim, Rh}} = 10^4 K_{\text{Quim, Ir}}$.

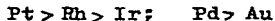
Conclusiones.- En suma, el modelo que parte de aquí es que en la electrocatalisis sobre un metal noble hay un rango de potencial en el cual el C₂ H₄ es adsorbido y su velocidad en la reacción subsecuente depende primeramente de la relación del potencial para el rango de adsorción del potencial termodinámico reversible para una reacción dada. Si dos posibilidades están cerca, e.g., C₂ H₄ → CO₂ y C₂ H₄ → CH₃ CHO, entonces, cual ocurre depende de la unión relativa de los radicales intermediarios: El más pequeño éste es, el menos probable que la reacción es para complemento. El producto final, y el paso de reacción han sido establecidos por los factores mencionados, la velocidad (a campo estandarizado cero) "Química" constante es efectada por una o dos propiedades relativamente simples tales como función de trabajo y calor de adsorción de reac-

tantes y productos. Para los estudios electrocatalíticos, aquí - éstas aproximaciones son consistentes con los hechos.

R E S U M E N

La cinética del electrodo de la oxidación de etileno ha - sido examinada con especial referencia de su dependencia del catalizador usado. Aspectos experimentalmente determinados la dependencia de la corriente sobre el potencial, PH y presión parcial del etileno, los catalizados Au, Ir, Pd, Pt, y Rh en solución de - ácido sulfúrico.

Los resultados experimentales muestran que los catalizadores Pt, Rh, Ir originan un paso ocurrir (producto final: CO_2) mientras sobre Pd y Au otro toma lugar (productos final: Aldehídos). Cuando dentro de éstos grupos las velocidades relativas son expresadas, así que el efecto del campo eléctrico diferencial es eliminado, - la secuencia es



un factor importante el cual determina la electrocatalisis es la coincidencia del rango de potencial (generalmente 0.2-0.4 V) en el cual ocurre la adsorción y el potencial calculado termodinámicamente una reacción sobre-todo dada. Diferencias entre el catalizador y la interfase metal/gas y la interfase metal/electrolito - en solución concierne a la dependencia del potencial de la concentración de reactantes en el electrodo, el hecho de qué un solvente está siempre presente el cual con frecuencia participa en la - reacción, y el efecto de aceleramiento del campo eléctrico interfacial. Específicas interpretaciones envueltas en los siguientes datos indican que la velocidad relativa constante entre los dos - grupos (Pt, Rh, Ir; Pd, Au) dependen grandemente de la función de trabajo relativa. La velocidad en la cual la reacción de oxidación puede ocurrir está limitada primeramente por una reacción - que compete a la formación de óxido, la cual se vuelve apreciable en el alto potencial amódico en el orden del Rh, Ir < Pt; Pd < Au.

III.3. OXIDACION DE ETILENO EN UN ELECTRODO DE PLATINO³

Experimentación Celdas

Se utilizaron dos celdas de vidrio en forma de H con capacidad de anólito de 40 y 500 cm³ respectivamente, teniendo compartimento separado para el anólito y el católito por un vidrio sinterizado. - Los potenciales de electrodo fueron medidos por un capilar Luggin - proveniente del centro del ánodo y conectado via una sal puente a - un electrodo de referencia de calomel saturado. Los gases fueron in-
troducidos en el anólito por medio de un vidrio fino. La temperatu-
ra se mantuvo a 80±0.5 °C, el electrodo de referencia existente se
mantuvo a 25 °C. Ambas celdas tenían electrodos de platino.

La más pequeña de las dos celdas fue usada (obtener datos de po-
larización. Tenían unos pocos cm² de paladio (99.99 %), con 0.007 -
pulgadas de grueso, como ánodo, el cual fue unido a un alambre de -
platino de longitud mínima por medio de un perno P.T.F.E. El ane-
lito se agitó magnéticamente.

Pruebas preparativas se llevaron a cabo en la celda grande. En
éste caso el ánodo se dobló en forma de W para tener una área de su-
perficie más grande. El anólito se agitó por medio de un gas burbu-
jeado.

Oxidación de etileno

Materiales

Etileno B.O.C. grado comercial conteniendo trazas de éter. y
bajas cantidades de gases de hidrocarburos y dióxido de carbono. --
El dióxido de carbono se quitó pasando el etileno a través de una -
columna de sosa-asbesto. El resto de las impurezas se minimizaron -
pasando el etileno a través de una trampa fría a -80 °C y por medio
de un cambio de calor previo a la entrada en la celda.

Nitrógeno B.O.C.; Acido Sulfúrico B.D.R. grado A.R.

Instrumentos

Los experimentos fueron hechos usando un potenciómetro químico electrónico de 1.6 A. Las pruebas de polarización fueron hechas utilizando una unidad de barrido químico electrónico, y anotando en una gráfica Bryans 21000 x-y.

Análisis

Productos en la corriente del gas de salida. La corriente de gas emergido de la celda es directamente pasado a una trampa fría a -80°C y subsecuentemente directo a una serie de lavados en botellas conteniendo solución de hidróxido de bario estandarizado. El etileno emergido de la última botella de lavado no mostró compuestos adicionales cuando se analizó por G.L.S. Los productos en la trampa fría se analizaron por dos cromatógrafos F.I.D. para las determinaciones cualitativa y cuantitativa en los productos orgánicos. Las unidades usadas fueron unos modelos F y M 810 con una columna de 10 ft de carbowax 15% 20M en Chromosorb W (no acidulado) y un Perkin Elmer modelo F 11 con una columna de 6 ft de Apiezon L al 20 % en Chromosorb G. El CO_2 es evaluado por titulación del hidróxido de bario en las botellas con soluciones de ácido estandar.

Productos en el electrolito. Se consideró imprudente inyectar muestras de electrolito directamente en una columna cromatográfica. En orden evitar procesos de extracción, productos orgánicos en la fase del electrolito fueron determinados por un método gravimétrico. La destilación cuidadosa de las muestras del electrolito no revelaron algunos productos orgánicos adicionales.

El paladio metálico precipitado es determinado por filtración, secado a 80°C , y después encendido en un crisol cerrado a peso constante.

Límites de exactitud: Acetaldehído $\pm 3\%$ relativo; CO_2 $\pm 20\%$ relativo; paladio metálico precipitado $\pm 2\%$ relativo.

Procedimiento

Pretratamiento de electrodos. Antes de cada experimento los electrodos fueron lavados con agua destilada y tratados con una mezcla 1:1 de ácido nítrico y sulfúrico, seguido por lavados adicionales de agua destilada.

Celda de operación. Los datos de polarización fueron determinados en dos vías, la primera por un método manual estudio-estado donde los valores conocidos cambian por lo menos un 5% superior a un período de 3 min. La segunda, por una técnica de barrido automático donde las velocidades de barrido fueron suficientemente bajas para que los valores de la corriente anotados, no difieran significativamente de aquellos obtenidos por el método estudio-estado. En vista de lo empinado de partes de la curva de polarización, la técnica de barrido facilita obtener un detalle fino el cual fácilmente sería error en la operación manual. A principio de cada experimento el nitrógeno fue pasado directo al anolito hasta que la temperatura requerida es alcanzada. El valor de electrodo es entonces un valor por debajo de $0.75V E_H$. Para pruebas en ausencia de etileno, el nitrógeno fue continuamente burbujeado directamente al anolito. Por 1/2 hora mínimo es dejado éste a bajo potencial por el electrolito para alcanzar una saturación con respecto al etileno antes de comenzar cada polarización o producción del experimento.

Resultados

Datos de polarización

En ausencia de etileno. La fig. 1 muestra una curva de polarización en estado cuasi-constante para laminillas de paladio brillante en ácido sulfúrico 2N. La curva representa una típica corriente de corrosión (potencial del pico 1.025 V) y está en buen acuerdo en un diagrama por Vatter ambos con respecto a forma y potencial. Si en lugar de usar laminillas de paladio brillante, variando cantidad de paladio negro son primero depositadas en situ en un electrolito conteniendo sulfato de bario, se obtienen las curvas de polariza---

ción mostradas en la fig. 2 donde la carga inicial de paladio negro

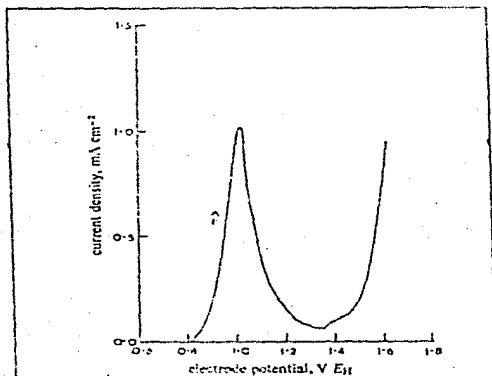


Fig. 1. Polarización de un electrodo de platino brillante en ácido sulfúrico 2N a 80 °C en ausencia de etileno; potencial de velocidad de barrido 100 mV min⁻¹.

es en el orden de $a < b < c$. Es difícil obtener los dos picos distintos mostrados en la fig. 2b, la forma más usual exhibe un borde como aparece en 2a y 2c. La fig. 3 muestra las pendientes Tafel para la fig. 1 y 2c. Ambas dan una pendiente de casi 60 mV (58 y 68 respectivamente).

En presencia de etileno. La fig. 4 muestra las curvas de polarización típicas para etileno en ácido sulfúrico 2N. Los resultados parecen caer en dos grupos distintos, alta c.d. (A) y baja c.d. (B) aunque las reacciones en la forma de las curvas parecen ser idénticas. Es probable que ésta diferencia en comportamiento está relacionada a la historia previa del electrodo particular y no solo definir la corriente establecida. Los picos de caída de potencial intermedios a esos, se muestran en la fig. 2.

Productos de análisis

La tabla I resume algunos resultados típicos a una función de tres potenciales escogidos están bajo la corriente de picos, cerca

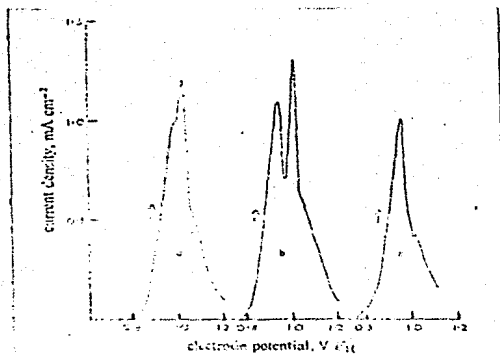


Fig. 2. Polarización de electrodos de platino en ácido sulfúrico 2N a 80 °C en ausencia de etileno. Varias cargas de platino negro están en el orden de $a < b < c$; potencial de velocidad de barrido 100 mV/min.

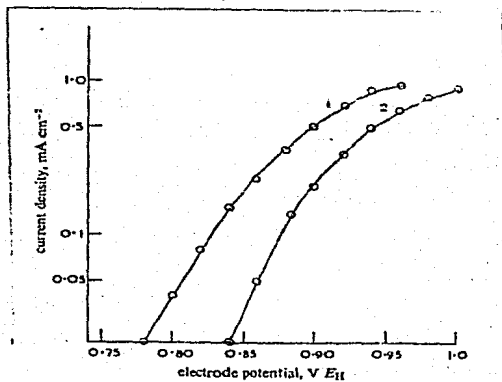


Fig. 3. Pendientes Tafel de las fig. 1 y 2c.- 1, fig. 2c; 2, fig. 1.

y más lejos. En vista de lo empinado de los picos del rango de valores de densidad de corriente es razonable aunque una mala distribución de potencial debido al gran tamaño y forma del electrodo no puede ser excluido.

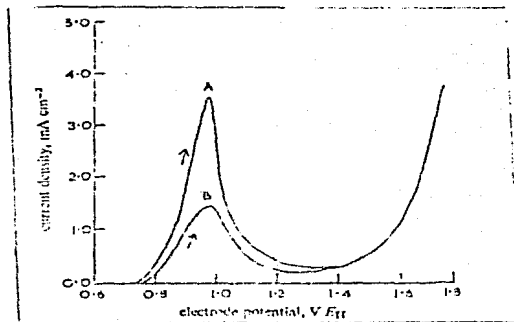


Fig. 4. Polarización de un electrodo de platino en ácido sulfúrico 2N a 80 °C en presencia de - etileno; potencial de velocidad de barrido 100 mV/min.

Desde el principio de la presente serie de experimentos unas cantidades considerables de Pd^0 metálico fueron formadas y la superficie del electrodo fue siempre bloqueada. Esta es una indicación analítica de una cantidad significativa de PdO existente presente en el paladio metálico producido. Es difícil obtener una estimación cuantitativa del error sistemático en el balance coulométrico reportado en la tabla I. Parecería, no obstante, que esto sería una diferencia significativa, causada en parte por la formación electroquímica de PdO .

Discusión

Corrosión de paladio en ausencia de etileno

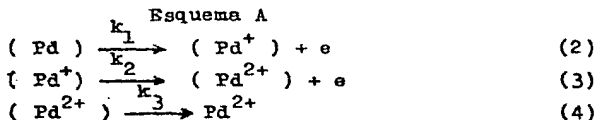
De los potenciales de los picos indicados en las fig. 1 y 2 ó bien del orden de cargado de paladio negro, concluimos que la corrosión de paladio negro ocurre en diferentes regiones de potencial. Una posible explicación sería en la baja de potencial del electrodo estandar por el sistema Pd/Pd^{2+} por la alta área de superficie del paladio negro.

Las pendientes de Tafel de aproximadamente 60 mV producida

per corrosión del paladio brillante y del paladio negro, fig. 4, o bien de la evidencia obtenida de potencial de barrido rápido, - reacción (1).



parece exhibir un considerable grado de irreversibilidad. El paréntesis en la ecuación (1) y ecuaciones subsecuentes denota una especie en la superficie del electrodo. Entonces, asumiendo un valor de 0.5 para el coeficiente de transmisión, un posible mecanismo envuelve a dos electrones transferidos es propuesto como muestra el esquema A.



El valor constante k_1 y k_2 debe ser de magnitud similar en orden relacionado con los 60 mV las pendientes de Tafel observadas por nosotros y reportadas por Blacke y otros. Las pendientes Tafel muestran una pérdida gradual de la linealidad más allá de -0.88 V E_H (fig. 3), resultando en una pasivación final en la región de 1.0 V E_H el cual estaría asociado con una cubierta de óxido progresiva de $\theta=0.07-0.45$, donde θ es la fracción de superficie cubierta por óxido.

Corrosión de paladio en presencia de etileno

La complejidad de éste proceso está bien ejemplificada por el breve resumen de resultados previamente reportados como muestra la tabla II. Las pendientes de Tafel son consideradas una guía tentativa de líneas únicas, puesto que hay probablemente un número de reacciones simultaneas.

Parecería que el proceso es caracterizado por dos regiones de potencial de electrodo. Abajo de 0.8 V E_H , la reacción princi-

T a b l a I

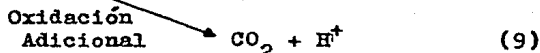
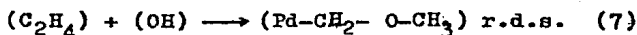
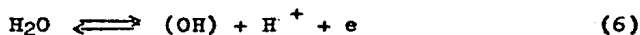
Potencial E_H V	Rango de c.d. c.d. mA cm ⁻²	C.E. % CH ₃ CHO	C.E. % CO ₂	C.E. % Total	Rango de equivalencia c.d. % Pd ⁰	Rango de CH ₃ CHO/Pd ⁰
0.84	0.46-0.73	90±2.7	1.6±0.4	91.6±3.1	48.2-33.6	1.9-2.7
0.94	1.29-1.64	88±2.6	10.6±2.1	98.6±4.7	55.8-37.2	1.6-2.4
1.04	0.83-1.09	82±2.5	6.0±1.5	90.0±4.0	105.3-67.2	0.8-1.2

T a b l a II

Productos formados	E_H V	c.d. mA cm ⁻²	Pendiente de Tafel mV	pH dependencia	$\left(\frac{d \log i}{d \log \frac{1}{P_{O_2H_4}}} \right)$
CO ₂ < 5%, acetaldehído, acetona, propionaldehído	0.7-0.8	2x10 ⁻³ -10 ⁻²	80-110	0	~0.5
50 % CO ₂ , aldehídos	0.6	2x10 ⁻⁴	190	0.5	0.5
20% CO ₂ , aldehídos	0.8	-	190	0.5	0.5
CO ₂ , acetaldehído, buteno, ácido acético.	0.85	7x10 ⁻² -3x10 ⁻¹	65	-	-
-----	0.65	10 ⁻³	180	-	-

pal es asociado con bajo C.d. y altas pendientes de Tafel. Ninguno de los autores trabajando en ésta región reporta algún precipitado de paladio negro. La misma pendiente alta de Tafel es también mostrada en la fig. 2 del artículo por Blacke y otros solo los autores no comentan sobre este hecho. Con la evidencia disponible es probable que el esquema B propuesto por Bockris y otros ocurra en ésta baja región de potencial de electrodo exhibiendo pendientes de Tafel de casi 180 mV.

Esquema B



donde r.d.s. se refiere al grado de porcentaje determinado.

Como se indicó previamente y reportado por Blacke y otros arriba de 0.75 v E_H , la corrosión significativa del electrodo colocado, acompañado de densidades de corriente grandes. Es asumido, puesto que se produce CO_2 inmovil, como el esquema B continúa alguna extensión en la región de potencial alto. Puesto que no obstante, un cambio significativo en las pendientes de Tafel es observado abajo de 0.75 V E_H , junto a la formación de cantidades de paladio negro, un nuevo proceso dominante debe ser postulado en el cual se expliquen estas características. La fig. 5 da los planos-Tafel de curvas A y B en la fig. 4. Las pendientes iniciales varían de 70-90 mV (las de A y B son 87 y 74 respectivamente). Una segunda porción es observada en A correspondiendo a una corriente de 190 mV. Toda " corriente de densidad alta de planos obtenidos exhibe una segunda pendiente lineal.

En ausencia de cualquier producto del bñteno y las pendientes de Tafel observadas, por lo menos dos mecanismos relativamente simple son postulados. Primero, resulta un proceso de electrodo en la formación de un complejo de paladio en la superficie, es quema C.

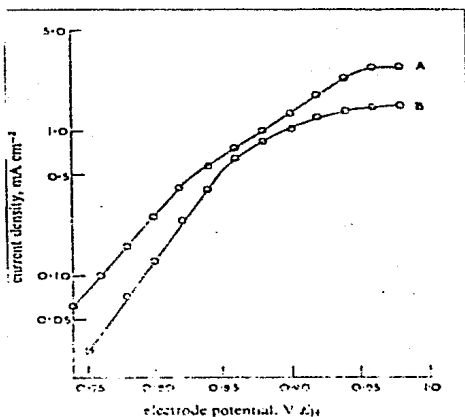
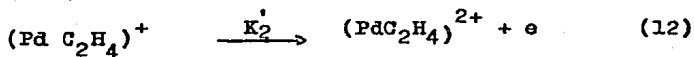
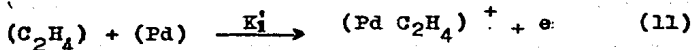
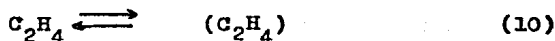


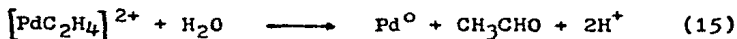
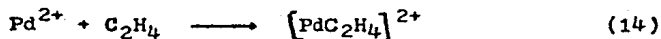
Fig. 5.-Pendientes Tafel de curva 4a y 4b

Esquema C



y segundo, un directo proceso de corrosión donde Pd^{2+} formado en el esquema A es resultado por complejidad con el etileno disuelto, esquema D.

Esquema D



En vista de las posibles rutas alternativas de los productos observados, las complicaciones de alcance de óxido progresivo y la adherencia parcial de paladio negro en la superficie del electrodo, sería sorprendente si las pendientes de Tafel de la reacción completa son expresadas en términos de simples múltiplos de 60 mV. Si los esquemas postulados fueran a ocurrir primeramente esperaríamos pendientes de Tafel de 180 mV por el esquema B. - 60 mV por el esquema C ($K_1 \sim K_2$), y simplemente 60 mV por el esquema D.

Restringiendo la discusión al potencial de electrodo con rango de 0.75-0.9 VE_H. Las pendientes Tafel observadas de 70-90 mV son consideradas razonables para cada esquema C, D, o una mezcla de los dos trabajando en conjunción con el esquema B. Es difícil, sin embargo, en las bases que el esquema D informa por el incremento general de la densidad de corriente en presencia de etileno, y alta proporción de CH₃CHO/Pd. Además, en presencia de etileno se observa un predominio de la especie Pd²⁺ (ecuación 3) que en la superficie del electrodo no puede ser esperado. Por lo tanto concluimos que el esquema C, es de contribución predominante a la corriente observada en esta región de potencial.

En éste estudio a sido posible clarificar las áreas donde es requerido trabajo adicional. En particulas, la diferencia en potencial de electrodo requerido para la corrosion de paladio y paladio negro merece una investigación adicional.

III.4. OXIDACION ALÍLICA DE OLEFINAS POR ACETATO DE PALADIO⁴

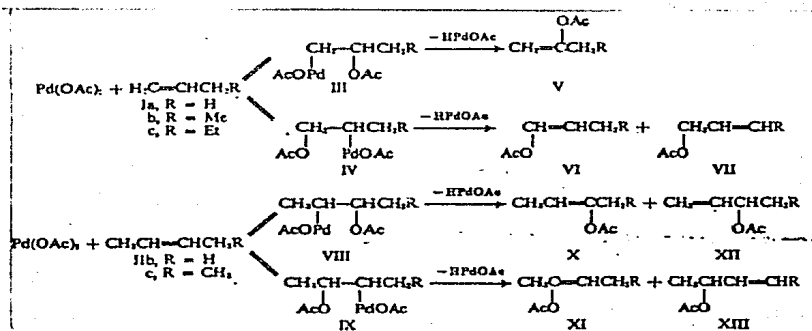
La oxidación alílica de ciertas olefinas-1 y 2 por acetato mercuríco en ácido acético envuelve la formación de mercuriales-alílicos SEi' los cuales rápidamente se equilibran en favor del isómero primario. Este sufrió una única reacción de desmercuration SEi' al acetato alílico secundario, y así, el éster secundario puro es obtenido de cada isómero olefínico-1 ó 2. En esta comunicación reportamos el contraste de la oxidación alílica de olefinas por acetato de paladio.

La oxidación de olefinas por sales de $Pd(II)$ bajo condiciones acuosas produce compuestos carboxílicos es bien conocida, y ciertas características del mecanismo están reconocidas. Sin embargo, la oxidación alílica de olefinas por sales de $Pd(II)$ recibió poca atención y la senda de productos alílicos está lejos de ser clara. Solo en el caso del ciclohexeno está clara la oxidación alílica efectuada, Δ^2 -ciclohexenil acetato esencialmente existe él solo como producto de oxidación con $Pd(OAc)_2$ en $AcOH$. Una investigación adicional, de los resultados de nuevos reportes, muestran que en la oxidación de olefina- $PdCOAc)_2$: (i) las 1-olefinas dan primeramente enol acetato mientras que las 2 olefinas dan primeramente acetato alílico; (ii) las 1-olefinas y las 2 olefinas dan diferentes acetatos alílicos.

La oxidación de propeno en exceso (Ia), 1-buteno (Ib), cis y trans 2-buteno (IIb), 1-penteno (Ic) y cis-2 penteno (IIc) por $Pd(OAc)_2$ en $AcOH$ procede igualmente a 25° da alta producción de monoacetatos. Cualquier diacetato formado representa 2% del producto. De la 1-olefina, los monoacetos son enol acetatos, de acetato alílico existe un menor producto. Así, el producto monoacetato de propeno consiste de isopropil acetato 98.6% (Va), ca. 0.5% cis y trans-propenil acetatos combinados (VIa), y ca 0.9% alil acetatos (VIIa). El 1-buteno contiene de productos monoace-

etado algo más de acetato alílico, ca. existe observado. Este ma-
terial es purificado primeramente (> 99.5%), el crotil acetato -
(VIIb) a mostrado un radio trans: cis de 80:20. El producto mayor
(ca 80%) es el enol acetato (Vb), otros productos existentes--
enol acetatos (VIb) (ca.9%) y un material conteniendo las mis--
mas características VPC como 3-bute-1-il acetato (ca2%). El pro-
ducto del 1- peteno contiene acetato alílico de ca.10% > 98% --
primario (VIIC), un enol acetato de ca.85% Vc, y ca. 5% de otros-
dos materiales con comportamiento UPC apropiado para enol aceta-
tos.

Como en el caso del ciclohexeno, la oxidación de cis ó tra-
ns-2buteno guian casi exclusivamente (> 97%) a acetato alílico.--
El segundo es exclusivamente (> 99.2%) isómero secundario (XIIb)



Similarmente, el cis-2peteno guía muy predominantemente --
(> 92%) al acetato alílico el cual es exclusivamente secundario--
(> 99.5%), se forman los isóme-ros XIIc 70% y XIII c 30% .

Los productos arriba considerados son al principio observa-
dos en orden de obtener valores a las proporciones de control ci-
nético. Después de las reacciones de tiempo grande, los productos
isomerizados son evidentes. Por ejemplo, la isomerización alílica

de acetatos alílicos ocurre, y se muestran separadamente esos acetatos alílicos primarios y secundarios, e.g., VIIb y XIIb, se equilibran por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en AcOH , con material concurrente perdido debido a otras reacciones.

Como se ve al producto de éster alílico, el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ tiene contrastes de oxidación agudos con $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ mostrado en parte. -- mientras la segunda oxidación dió acetato alílico secundario puro de ambas 1- y 2-olefinas, el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ dió un acetato alílico separado de cada olefina. La naturaleza de los productos de la oxidación de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y el mecanismo considerado causa para nosotros -- sacar "bloqueando" o "interrumpiendo" especies σ -alilpaladio y -- también π -alilpaladio se producen como intermediarios significantes. Un estudio actual de las cantidades y productos de acetólisis de acetato de π -crotilpaladio confirmados éstos pueden ser -- sacados por un intermediario en la oxidación de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ de cualquiera de los butenos.

El mecanismo para oxidación de olefinas con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ el cual parece acomodar los hechos envueltos en la oxipaladación presumiblemente reversible, de las olefinas dan los productos III, IV, -- VIII y IX. Estas eliminaciones de elementos de HPdOAc produce un enol acetato o acetato alílico dependiendo de la dirección de la eliminación. Sobre esas bases, el dato útil es racionalizado en -- una vía general si (i) la adición Markovnikov es preferida superiormente a anti-Markovnikov en la oxipaladación y (ii) la eliminación de acetatos alílicos tiende a ser preferida sobre la alternativa de producir un enol acetato. Esta tranquilización racionalización permite los detalles de estereoquímica, conformacional, y efectos sustituidos están aclarados ante las distribuciones exactas de -- los productos son más completamente entendidos. También no es claro el solvente o efectos ligantes en el curso de las reacciones.

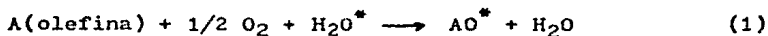
por ejemplo, el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en la oxidación de 1-buteno se forma en un 70% de su volumen dimetil sulfóxido-30% AcOH mezcla preferiblemente de AcOH , la proporción de acetato alílico, exclusivamente primario, el producto aumenta de un previsto 9% a ca.73%.

Mientras que la oximercuración- desoximercuración es incidental al $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ oxidación alílica, la oxipaladación juega un papel esencial en la oxidación alílica $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - AcOH . La oxipaladación- desoxipaladación es reversible y aparece también proporcionando un mecanismo para la isomerización alílica de los ésteres alílicos. Comparaciones actuales con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en AcOH son -- considerablemente más eficientes en éste aspecto que el $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.

III.5. ESTUDIO CON TRAZAS DE ^{18}O DE OXIDACIONES CATALITICAS DE OLEFINAS UTILIZANDO CATALIZADORES DE METAL DE TRANSICION U OXIDO DE METAL .

OXIDACION DE PROPILENO A ACROLEINA UTILIZANDO Pd-CARBON COMO CATALIZADOR⁵.

En el primer artículo de ésta serie, reportamos un nuevo tipo de incorporacion de oxígeno donde el átomo de oxígeno en molécula de H_2O es incorporado en los productos oxidados,



Demostamos por el uso de trasas de H_2^{18}O que la oxidación de propileno a acroleina utilizando SnO_2MoO_3 como catalizador sigue la ecuación (1) y llamada oxihidratación. Estudios adicionales permitieron llevar a cabo un nuevo descubrimiento de oxihidratación. La ruta de incorporación de oxígeno fue examinada usando trasas de H_2^{18}O en la oxidación catalítica de propileno a acroleina utilizando Pd-carbón como catalizador.

EXPERIMENTO

El catalizador de Pd-carbón fue preparado de carbón activado y cloruro de paladio. Una malla 10-20 de carbón activado se hirvió por 5 horas en solución de HNO_3 diluido y después se lavó --- hasta pH que el filtrado llega a ser más alto que 4. Este fue impregnado de PdCl_2 disuelto en HCl 0.5N y se dejó permanecer por 24 horas. El reporte de PdCl_2 en el carbón activado (wt % PdCl_2) se redujo a paladio metálico con gas hidrógeno a 250°C durante 5 horas y activado por aire a 230°C durante 12 horas.

Todas las pruebas se llevaron a cabo usando un sistema de flujo convencional a presión atmosférica. El reactor fue un tubo Pyrex de 8 mm de diámetro. Los gases de salida fueron enfriados por H_2O para separar las fases gaseosa y líquida, y analizados por cromatografía de gas y expectrometría de masas.

El ^{18}O contenido en los productos fue determinado por espectrometría de masas y después separados y purificados por cromatografía de gas. El espectro de masas obtenido a 80 V de voltaje de ionización fue corregido por abundancia natural, no existe un efecto del isótopo asumido por la eficiente ionización. El ^{18}O contenido del oxígeno no reaccionado fue determinado por espectrometría de masas después fue convertido en CO_2 para la reacción con el estequiómetro la cantidad de CO usando un sistema de reacción de circulación cerrado y catalizador de Pd-asbesto.

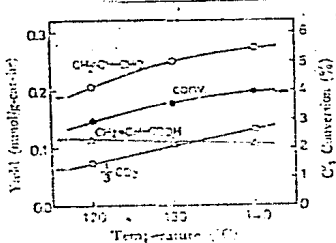


Fig. 1. Un paso de conversión de propileno y producción de productos oxidados en la oxidación de propileno utilizando Pd-carbón como catalizador

Resultados y Discusión

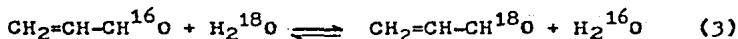
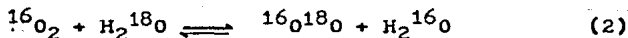
El propileno se oxidó a 120-140°C utilizando Pd-carbón como catalizador. 1.9g del catalizador se usó en el caso fijo del catalizador. La cantidad de flujo de cada gas reactante fue 10.0, - 8.0 y 27.6 ml-STP/min. para propileno, oxígeno y agua, respectivamente, GHSV existente 530ml-STP/ml-CAT-Hr.

La actividad del catalizador de Pd-carbón y la selectividad para cada producto cambió gradualmente durante las primeras horas llegaron a ser constantes antes de 10 H y no cambió nada más en las siguientes pruebas. Los productos principales fueron acroleína, ácido acrílico y CO_2 . Aunque se produjeron pequeñas cantidades de acetona y acetaldehído, su producción total no excedió del 10% del propileno convertido. Los valores de conversión en un paso de propileno y la producción de las principales productos a-

tres temperaturas son mostrados en la fig. 1. La selectividad a - acroleina fue 50-55% del propileno convertido.

Otro experimento fue llevado a cabo a 130 °C. El propileno - se oxidó utilizando Pd-carbón como catalizador bajo las mismas -- condiciones mencionadas arriba excepto que el agua en el gas reac- tante fue reemplazada por agua enriquecida con H₂¹⁸O. Los resulta- dos están resumidos en la tabla I.

Los valores en la tercera columna de la tabla I dió ¹⁸O contenido en la acroleina producida en presencia de 5.48% de H₂¹⁸O. En todas las pruebas, el ¹⁸O en trazas es transformado en acroleina con concentraciones razonables altas. Así, es claro que el átomo de oxígeno viene principalmente de la molécula de agua. Esto sugiere que la acroleina es producida por una interacción entre - el propileno y algunas especies activas derivadas del agua en el- catalizados de Pd-carbón. Sin embargo, otra probabilidad es exami- nada. i.e., la incorporación de ¹⁸O en el producto oxidado resulta del siguiente cambio de reacciones.



Estas reacciones de cambio de oxígeno fueron también examina- das usando trazas de H₂¹⁸O. El ¹⁸O contenido del oxígeno no reac- tivo está registrado en la primer columna de la tabla I. Sugieren que una reacción de cambio pequeño de oxígeno toma lugar entre el oxígeno molecular y el agua bajo las condiciones adoptadas en las pruebas. Sin embargo, los valores son además bajos para explicar- el contenido de ¹⁸O establecido en la acroleina producida. Así, + la posibilidad de que el ¹⁸O en la acroleina fuera incorporado de la molécula ¹⁶O¹⁸O formada por la reacción de cambio expresada en la ecuación (2) es rechazada.

Tabla I. ^{18}O Contenido de los productos en la oxidación de propileno a acroleína utilizando Pd-carbón como catalizador^a

REACCION	^{18}O CONTENIDO (ATOMO %)	
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	O_2 (NO REACTIVO)
OXIDACION	3.62	0.20
	4.36	0.22
CAMBIO ^b	3.41	0.14
	0.75	—
	1.13	—

a) ^{18}O contenido en el agua reactante es 5.48%

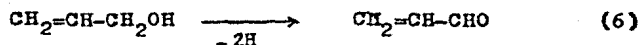
b) Cambio de oxígeno en la reacción entre la acroleína y el agua

Otra reacción de cambio de oxígeno entre acroleína y agua — se examina usando trazas de H_2^{18}O . Las condiciones de reacción — fueron las mismas que se adoptaron en las pruebas de oxidación, — excepto que el propileno en el gas reactante fue remplazado por — nitrógeno. El tiempo de contacto de la acroleína y ésta concentra — ción en el gas reactante se ajustaron a las producidas en las pru — ebas de oxidación. Los resultados están mostrados en la tabla I. — Aunque alguna reacción de cambio se observó bajo las condiciones, la cantidad de reacción de cambio fue similar que aquella de oxi — dación. El contenido de ^{18}O establecido en la acroleína produci — da no es atribuible a la reacción de cambio dada por la ecuación — (3). Parece razonable que la acroleína es producida por intera — cción directa entre algunas especies activas de propileno y agua, y que la oxidación de propileno en el catalizador de pd-carbón — es en mínima parte una oxihdratación.

Aunque la incorporación de ^{18}O en la acroleína parece ser -- debido a alguna interacción directa entre las especies activas de propileno y agua, el contenido de ^{18}O establecido en la acroleína fue un poco más bajo que la del agua en el sistema de reacción. - El contenido de ^{18}O del agua usada no fue determinada por causa + de la inesactitud de la espectrometría de masas para el agua, sin embargo, ya que la conversión de propileno fue inferior al 4%, el contenido de ^{18}O del agua usada calculada en el balance de masa - de ^{18}O es superior al 5.30%. Esto indica que la incorporación de oxígeno en la acroleína también envuelve algunas especies activas originadas del oxígeno molecular. Una posible explicación es que la oxidación para formar acroleína envuelve un grupo hidroxil el cual es formado por la reacción entre el oxígeno atómico y el propileno o algún intermediario derivado del propileno. Si éste es - el caso, el grupo hidroxil formado en la superficie del catalizador puede ser indistinguible de las especies activas de agua, y - la oxidación para la acroleína puede ser una especie de reacción- de cadena.

Algunos catalizadores de óxido de metales de transición han sido desarrollados para la oxidación de propileno a acroleína. Ke ulks, Wragg y colaboradores probaron usando tramas de ^{18}O que el ion oxígeno en el catalizador es incorporado en la acroleína oxidada por $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ utilizando como catalizador. Nuestros resultados muestran que el mecanismo de oxidación de propileno a acroleína por catalizador de Pd-carbón difiere de aquel de la oxidación de propileno a acroleína por el catalizador de óxido metálico de transición tal como $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y sostiene fuertemente el mecanismo propuesto por Fugimoto y colaboradores. Esto establece que la velocidad de oxidación de propileno para formar acroleína depende -

de la presión parcial del agua, y estima el siguiente mecanismo para esta oxidación.



Un átomo de hidrógeno en el grupo metilo del propileno es extraído en la superficie del catalizador para formar un intermediario alílico. Algunas especies activas de agua semejante al grupo hidroxil ataca uno de los átomos de carbono terminal de éste - intermediario se forma alil alcohol el cual es fácilmente oxidado a acroleína.

III.6. OXIDACION CATALITICA DE ETILENO SOBRE PELICULAS DE PALADIO⁶.

Experimentacion

La reacción fue estudiada en un sistema estático en películas evaporadas de Pd y una pequeña proporción de los gases reactivos, se dejó sacar lejos directamente a un capilar fino de escape de la reacción vessel al origen del ion de un espectrómetro de masas Metropolitan-Vickers MS2. La característica esencial del aparato ya fue descrita previamente (Kemball 1951, 1952) y permitió analizar la mezcla de gases en pocos minutos.

El etileno de un cilindro fue directamente desgasificado por repetición helada en nitrógeno líquido, bombeado y después destilado. El oxígeno se preparó por la descomposición de permanganato de potasio de grado AR a 220-240 °C después en horno de gas se calentó el sólido por 3 horas a 200 °C. Las películas de paladio fueron evaporadas por alambres de 0.2 mm de diámetro de estandarizado espectrograficamente grado flexible por Johnson, Matthey and Co., Ltd., Los cuales se enredaron sobre filamentos de tungsteno de 0.3 mm de diámetro. La pureza del etileno se chequeó por análisis de espectrometría de masas, solo que no fue posible usar este método para establecer la pureza del oxígeno. La cantidad de oxígeno en el ion original del espectrómetro da elevación a picos de masa 28 y 44 como resultado de la formación de CO y CO₂ por la oxidación de carbonatos depositados en el ion original del instrumento, como observó previamente Crable y Kerr (1957).

La mezcla de reacción estandar consiste de de 2.3±0.1 mm de etileno y 23 mm de oxígeno admite a una película fresca preparada en la reacción vessel (196 ml de capacidad) a 0°C. Después, la reacción vessel se calentó rápidamente a la temperatura requerida por medio de un horno eléctrico. A menos que de otro modo de esta

do, solo una reacción se llevó a cabo en cada película.

El análisis de espectrometría de masas se hizo con el W_0 de electrones de 25V a las moléculas ionizadas. El CO_2 se estimó por el ion principal de masa 44 solo que se prefirió usar el ion fragmentado de masa 26 para etileno a causa de la dificultad de corrección de los picos para los iones de masa 28 por la contribución de las fragmentaciones de CO_2 y del CO producidos en el espectrómetro. La calibración apropiada para mezclar dió sensibilidades relativas del espectrómetro de masas para CO_2 y etileno. No se intentó hacer la estimación de la cantidad de agua formada en la reacción porque éste compuesto es altamente absorbido en la pared del tubo incrustado en otras partes del espectrómetro.

Una seria dificultad se encontró en el uso del espectrómetro de masas para en análisis de muestras conteniendo oxígeno. La altura de los picos para todas las masas decreció agudamente de su valor inicial cuando la mezcla fue admitida y luego nivelada a casi 50% de los valores iniciales después de casi 40 min. Este descenso tan grande en la sensibilidad es atribuido a algún cambio de contacto de potencial resultado de la presencia de oxígeno en el ion original y fue casi idéntico para todos los picos. Por consiguiente, el uso fue hecho de argón como un estándar interno-correcto para cualquier movimiento en la sensibilidad durante el curso de cada reacción. El argón tiene un peso atómico conveniente considerado para éste proposito, no da contribuciones a cualquiera de los picos, los cuales fueron requeridos para el análisis y se admitió directamente el gas en la sección normal del espectrómetro de masas y se incluyó directamente en la mezcla de la reacción. Los picos altos de todas las masas multiplicados por el factor apropiado, basado en la sensibilidad decreciente del espectrómetro de masas de argón, permanece virtualmente constante por --

períodos de varias horas. La cantidad de CO_2 formado en el ion--original cuando una mezcla conteniendo oxígeno se metió al espectrómetro a un valor constante después de casi 40 min. Consecuentemente, cada mezcla de gas se mantuvo a 0°C por un período semejante antes de colocar el horno alrededor para poner en marcha la reacción vessel. Esto deja suficiente tiempo para la contribución del fondo de los picos correspondientes a la masa 44 a alcanzar un valor estable, el cual puede ser sustraído de subsecuentes medidas de éstos picos.

Durante la oxidación del etileno los picos pequeños fueron establecidos para desenvolverlos y correspondieron a masas de 42, 43 y 60. La calibración mostró que los picos de masa 60 y parte de los picos de masa 43 fueron debido a la formación de ácido acético. En la ausencia de hidrocarburos de C_3 , es claro que el pico de masa 43 fue de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$. Los productos probables, los cuales pueden haber producido éstos iones, tal como acetaldehído ó óxido de etileno, fueron obtenidos también en cantidades considerables de iones de masa 29 los cuales no se observaron. Una pista valiosa para la identidad de los productos se obtuvo cuando el acetaldehído fue llevado a oxidarse rápidamente dando en el espectrómetro de masas cantidades considerables de iones de masa 43 y 42 en el radio de 5.9 y la calibración de anhídrido acético dio los mismos iones en el radio 5.2. La sensibilidad del pico de masa 43 fue 90 unidades/mm Hg calibrado con anhídrido acético y 105 unidades/mm Hg durante la oxidación de acetaldehído (basado en la suposición que dos moléculas de acetaldehído reaccionaron para formar los productos e ignorando las cantidades pequeñas de ácido acético y CO_2 productos). El análisis de cromatografía de gas de los productos oxidados de acetaldehído confirmó la presencia de anhídrido acético y ácido acético, solo que ésta --

técnica fue insuficientemente sensible para detectar los pequeños porcentajes de éstos productos cuando el etileno se oxidó.

RESULTADOS

La oxidación de etileno en películas de Pd tuvo lugar a conveniente velocidad en un rango de temperatura de 50 a 140°. el va lance de carbono se checó directamente en cada experimento y se estableció para que las cantidades de carbono en el CO₂ y el etileno en cada análisis correspondiera estrechamente con el carbono presente en el etileno al principio del experimento. Las desviaciones fueron usualmente superiores a +2% y como pésimo +6%. Siguiendo esa reacción principal de la oxidación de la olefina a CO₂ y agua fue completa y el porcentaje total de los productos secundarios anhídrido acético y ácido acético, una cantidad no mayor que el 3%. La fig. 1 muestra un experimento típico en el cual el porcentaje de conversión de etileno en CO₂ está planteado con el tiempo, ignorando la pérdida de carbono en trazas de productos. Una energía de activación de 14.3 kcal/mol se derivó según el argumento de la pendiente de Arrhenius para cantidades iniciales de reactivos a una serie de temperaturas (fig.2) expresó un porcentaje de conversión por min por 100 cm² de superficie de área aparente de las películas. Los resultados más satisfactorios se obtuvieron cuando la actividad se relaciona con la geometría de área aparente antes que el peso de las películas mostrando que considerables cambios ocurrieron en la admisión de los gases ó a cualquier velocidad antes de poner en marcha la reacción. La velocidad de reacción inicial absoluta, expresada como moléculas de etileno por seg. por cm² de superficie aparente, está dado por

$$\gamma_0 = 10^{22.3 \pm 0.5} \exp(-14300 \pm 600/RT)$$

para la mezcla de gas estándar.

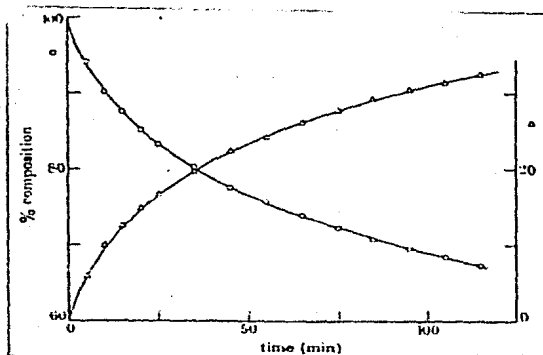


Fig. 1. Una reacción típica a 77°C
 el análisis está basado en la suma
 de etileno + CO₂: O, etileno; y A,
 CO₂

Una serie de experimentos a 77°C con etileno a presión estándar y 1, 3, 10 y 25 partes de oxígeno dio cantidades iniciales de 0.75, 0.80, 0.70 y 0.85 %/min 100cm², respectivamente, mostrando que la reacción es de orden cero con respecto a la presión de oxígeno. Los resultados de una serie de experimentos con oxígeno a una presión fija de 26 mm y variando las presiones del etileno están dadas en la tabla I. Todos estos experimentos fueron realizados con películas separadas y los resultados muestran algo que correspondió aproximadamente a primer orden dependiendo de la presión del etileno a bajas presiones y de orden cero dependiendo de presiones superiores.

Tabla I. Influencia de la presión del etileno
 en el porcentaje inicial de la reacción a 77°C

Presión del etileno (mm)	1-14	2-5	4-7	7-8	8-9	13-2
Porcentaje inicial (%/min 100cm ²)	1-1	1-4	1-0	0-30	0.33	0-20
Presión x porcentaje	1-5	3-5	4-7	2-8	2-9	2-6

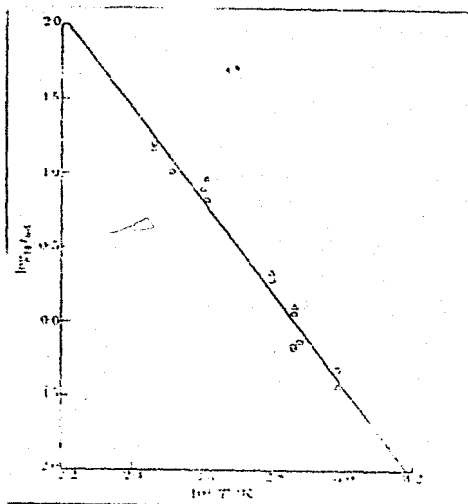


Fig. 2 Pendiente de Arrhenius para la oxidación de etileno a CO_2 y agua: o, prueba del experimento inicial de la reacción $r_{\text{inicial}} [\% \text{ min}^{-1} (\text{área de la película } 100 \text{ cm}^2)^{-1}]$; y Δ , pruebas iniciales calculadas de la pruebas derivadas de la ecuación (4)

Desde entonces la presión estándar etileno de 2.3 mm estuvo por debajo de los valores a los cuales el orden decrece de primero a cero, era de esperarse que el curso de cada prueba seguiría una ecuación normal de primer orden. Las gráficas apropiadas se dan en la fig. 3 y muestra que mientras éstas se establecen a -130°C hubo un decrecimiento progresivo en el orden de la ecuación en la cual se marcó más la reacción a temperatura baja. Se estableció que ésta caída en el orden se debió al envenamiento por alguno de los productos y no causado por un sistema progresivo u

oxidación del catalizador. Una película pretratada con 28mm de oxígeno por 40 min. a 77°C posteriormente muestra actividad normal. Además, una serie de experimentos se llevaron a cabo en una película individual a la misma temperatura y los resultados se muestran en la fig. 4. La actividad inicial fue ligeramente inferior en la segunda prueba llevada a cabo después evacuando la reacción vessel por 30 min. a la temperatura de reacción fue similar al de la primer prueba. Los tratamientos posteriores de evacuación por 30 min a 0°C ó 3 min. a la temperatura ambiente lleva a la razón de curvas de un tipo dando significado diferente. En cada uno de estos experimentos el orden inicial de reacción fué similar al orden final de la reacción precedida mostrada para que en éstos tratamientos suaves no se removió el veneno. El siguiente, fue en ambas pruebas un período durante el cual el orden de la reacción se aceleró correspondiendo a una compensación parcial del veneno a la temperatura de reacción y posteriormente el orden decreció cuando con el progreso de la reacción se formó más veneno. Todos estos experimentos sostienen la hipótesis que uno ó más de los productos es un veneno reversible el cual tuvo un efecto importante de disminución en el cual la temperatura de reacción fue elevada. La desviación del comportamiento de primer orden ocurrió en la misma extensión en varios experimentos con mezclas de gas diferentes como en las pruebas normales, mostrando ésta la dependencia cinética del porcentaje de producción de veneno fue igual que en la oxidación principal a CO_2 y agua.

La adición de cantidades considerables de CO_2 y agua a la mezcla inicial no tuvo influencia en el orden inicial de la reacción, ó el curso de la reacción mostrando que ninguno de los productos principales fueron actuando como venenos. El orden ---

inicial fue decreciendo a 77°C por factores de 3 y 15 cuando 0.5 mm de anhídrido acético y ácido respectivamente se incluyeron.— Una evidencia adicional es que el ácido acético fue el veneno poderoso obtenido en el curso de la segunda reacción (fig. 5), El cual, después de un corto descenso inicial, posteriormente siguió una ecuación de primer orden indicando que el envenenamiento normalmente asociado con el progreso de la reacción fue insignificante comparado con la influencia del ácido acético adicional.

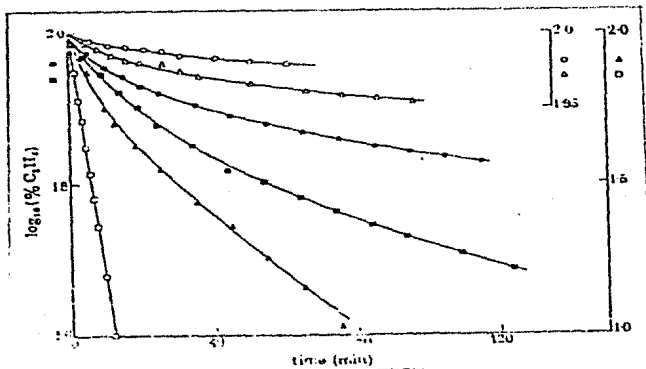


Fig. 3. Gráficas de primer orden mostrando el descenso del envenenamiento con temperatura:

○, 50° ; △, 62° ; ●, 76° ; ■, 85° ; ▲, 110° ; y □, 134°

Como fue una posibilidad que el poder de la reacción es lenta hacia arriba por la formación de residuos acetilénicos adsorbidos del etileno (Beek 1950; Stephens 1958) el efecto de adicionar acetileno se examinó. La inclusión de 0.7mm de gas normal en la mezcla inhibió completamente la oxidación del etileno a 77°C , solamente CO_2 y agua se produjeron por la oxidación del acetileno el cual ocurrió a casi tres tiempos del orden esperado para una presión similar del acetileno. En otro experimento con una pelcu

la, la cual se preparó a 0°C por una hora con una presión de 5.5 mm de etileno, posteriormente mostró una actividad normal para oxidación de etileno. Se esperaba que éste pretratamiento tendría que llevar alguna hidrogenación idéntica del etileno a etano con la acumulación de residuos acetilénicos adsorbidos. Estos experimentos muestran que aunque el acetileno es un veneno para la oxidación de etileno, es improbable que los residuos acetilénicos pueden permanecer en la superficie con la presencia de oxígeno para experimentar la oxidación preferencial.

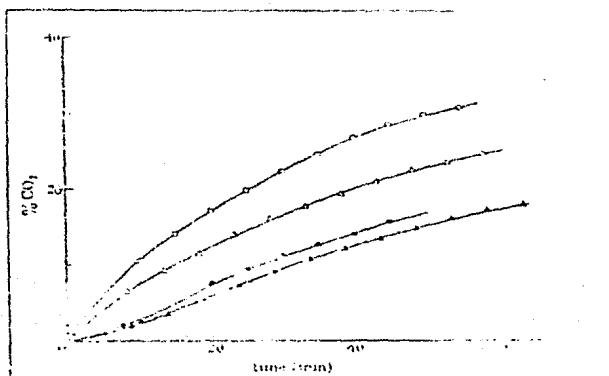


Fig. 4. Una serie de reacciones sobre una película a 77°C : \circ , reacción sobre película preparada recientemente; Δ , reacción sobre una película igual después de bombear hacia fuera parcialmente la mezcla de reactivos por 30 min. a temperatura de reacción; \bullet , después de bombear por 30 min. a 0°C , y \blacktriangle después de bombear por 3 min a temperatura ambiente

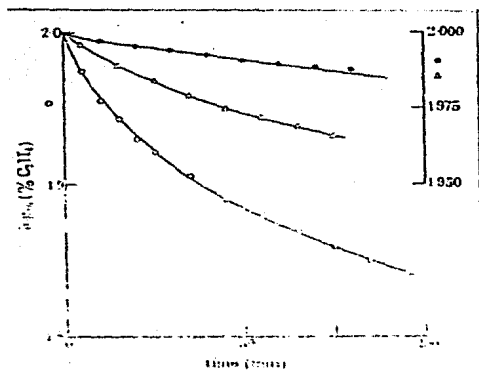


Fig.5. Gráficas de reacción de primer orden a 77°C : \circ , reacción normal; Δ , con adición de anhídrido acético; \bullet , con adición de ácido acético.

Es conocido que el acetaldehído es un producto primario de la oxidación del etileno con plata y que convierte en anhídrido acético por oxidación en fase líquida en presencia de un catalizador metálico (Twigg 1954). Por consiguiente, una mezcla 10:1 de oxígeno acetaldehído se hizo reaccionar en una película de Pd a 77°C . Inicialmente se formaron pequeñas cantidades de CO_2 , -- solamente en la reacción principal se produjo anhídrido acético en cantidad casi cuantitativa, juntamente con algún ácido acético el cual aumentó lentamente debido a la hidrólisis del anhídrido. La secuencia de reacciones es evidente para la altura de los picos mostrados en la figura 6. Un resultado similar se obtuvo a 130°C y solo se observó una oxidación muy lenta de los productos.

Otros experimentos confirmaron que ninguna oxidación-

de anhídrido acético y ácido se llevó a cabo a 77 °C y solo muy lentamente a 130 °C en Pd.

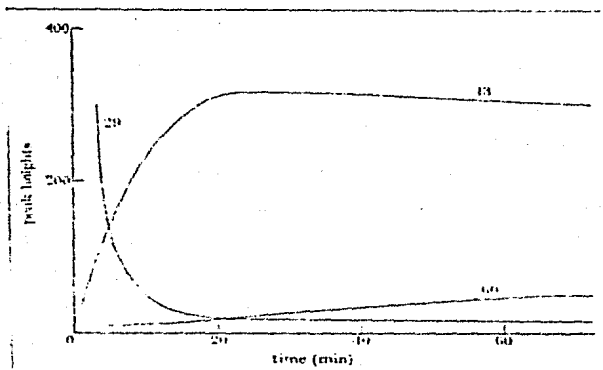


Fig.6. Altura de los picos para varios iones en el espectrómetro de masas durante la oxidación de acetaldehído a 77 °C. El ion original de masa 60 corresponde al ácido acético que también contiene pequeñas cantidades de otros iones. Los fragmentos de iones de masa 29 y 43 son productos principalmente de acetaldehído y anhídrido acético.

DISCUSION

Creemos que el estudio de estado para la evaluación de CO_2 en el ion original del espectrómetro de masa, alcanzado en casi 40 min y después con mezcla conteniendo oxígeno a sido admitida, y el hecho es que la sensibilidad requiere el mismo período para descender a un valor constante, siendo un fenómeno relacionado y dos aspectos del mismo problema es la aplicación de la técnica del espectrómetro de masas al análisis de mezclas semejantes.

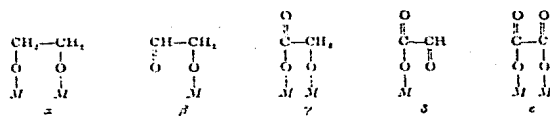
Brennan, Hayward y Trapnell (1960) muestran que el oxígeno es químicamente adsorbido en películas de Pd con un calor inte---

gral de 68 kcal/mol sobre una cubierta de más de 70% de la superficie. Beeck (1950) obtuvo datos los cuales sugieren que el valor del calor inicial de adsorción de etileno en Pd no es más que 55kcal/mol. Estas observaciones indican que el oxígeno es mucho más fuerte adsorbido que el etileno y la adsorción probablemente envuelve disociación en átomos químicamente adsorbidos. Por lo tanto, no es sorprendente que no se obtuvieran evidencias de cualquier dependencia positiva en el orden de oxidación del etileno en la presión del oxígeno para el rango de 25 veces usado. La ausencia de alguna dependencia negativa es más interesante y sugiere que la reacción es directa en presencia de etileno adsorbido tuvo por encima del oxígeno cubriendo la superficie metálica. Sin embargo, no se puede internamente excluir la alternativa sugiriendo que el calor de adsorción del oxígeno varía gradualmente con ciertos cambios (un 70%) y que la misma proporción del paladio permanece libre de oxígeno uniforme cuando la presión se altera por un factor de 25. En éste caso, los conceptos usuales Langmuir no son aplicables a la adsorción de oxígeno y la oxidación del etileno puede ocurrir en la superficie del metal a pesar de la ausencia de un orden negativo con respecto al oxígeno. Sin embargo ésta segunda alternativa es correcta excepto que el agua y el CO_2 tuvieran algún efecto inhibitorio y esto no se observó. El orden variable de la oxidación con respecto a la presión del etileno implica una fuerza moderada de adsorción.

Aunque se tiene suficiente evidencia para formular un mecanismo detallado para poder identificar el paso lento en la oxidación del etileno, algunos comentarios se hicieron al respecto. La adsorción química rápida y también la comparativamente rápida conversión de acetaldéhidó en anhídrido acético indica que son dificultades asociadas con la disociación de la molécula de ----

oxígeno. La segunda reacción también muestra que el átomo de hidrógeno en el grupo aldehído-CHO es rápidamente removido y desplazado por un átomo de oxígeno. Creemos que la formación de agua — ocurrió fácilmente una vez que el átomo de hidrógeno fue removido de la olefina y algunos experimentos preliminares muestran que el hidrógeno es mucho más rápidamente oxidado que el etileno en películas de paladio. Además, los resultados muestran que la no adsorción de los productos finales de la oxidación principal, i. e. CO₂ y H₂O, no tienen un orden determinado. El posible paso lento incluye la disociación de uno de los cuatro enlaces C-H en el cual puede ser rota la disociación de los enlaces C-C, ó es posible que ocurra simultáneamente con una de las reacciones de disociación,

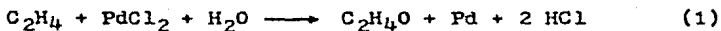
Twigg (1947) sugirió que el enlace C-C, se rompe primero cuando el etileno experimenta una oxidación completa con plata y — que las especies similares que adsorben formaldehído se pueden formar como intermediarios. Un mecanismo alternativo podría fácilmente operar con Pd envolviendo un paso-sensible trasladando el átomo de hidrógeno con la ruptura del enlace C-C como la etapa final. Una secuencia semejante puede parar por todas partes el siguiente intermediario en la cual la etapa sucesiva implica el traslado de un átomo de hidrógeno presumiblemente a formar un radical hidroxil adsorbido con la formación simultánea de un nuevo enlace C-O ó la conversión de una unión C-S a un enlace C=O. Las especies β podrían servir como un intermediario en la oxidación completa de etileno y en la producción secundaria de acetaldehído y los otros productos.



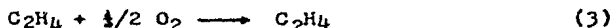
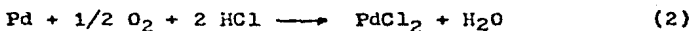
Es obvio que diferentes tipos de experimentos serán requeridos antes de que algún mecanismo pueda ser propuesto. Creemos que el progreso adicional puede llevarse a cabo no simplemente por investigaciones envolviendo las determinaciones de cinéticas detalladas solo por la comparación del porcentaje de varias reacciones relativas. Por ejemplo, puede ser posible determinar la extensión de cada ruptura de enlace C-H precedida de la ruptura del enlace C-C por el estudio de cambio de reacción entre el etileno y el agua pesada en presencia de oxígeno. Un tipo similar de investigación se puede llevar a cabo usando acetaldehído, anhídrido acético, ácido acético, y otras moléculas como etilenglicol el cual es estrechamente similar a la especie alfa de las series mostradas arriba.

III.7. OXIDACION DE OLEFINAS CON CATALIZADOR DE PdCl₂⁷.

El proceso que hasta aquí se conoce para oxidación a gran escala del etileno a acetaldehído envuelve dos pasos, el primero es la hidratación de la olefina a etil alcohol, y segundo la deshidrogenación del alcohol al aldehído. La oxidación con PdCl₂, -- sin embargo, es una reacción de un paso y por eso la llamamos oxidación directa. Esta puede escribirse con una simple ecuación.



El etileno reacciona con PdCl₂ acuoso para formar acetaldehído, mientras que se precipita paladio metálico. Por tratamiento el paladio metálico se puede convertir en PdCl₂ y esto pudo haber sido por oxidación con oxígeno en presencia de ácido clorhídrico.



Trataremos primeramente con la ecuación (1). Esta ecuación procede via un complejo- π entre la olefina y el PdCl₂.

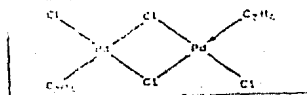
I. DESCUBRIMIENTO DE LA REACCION

Si el etileno se pasa sobre PdCl₂ acuoso, la solución inicialmente parda se torna negra debido a la precipitación de Pd metálico finamente dispersado. La precipitación es acompañada por la formación de acetaldehído. Esta reacción fue originalmente --- descrita por F.C. Phillips en 1894 después investigó el comportamiento de soluciones de sales de paladio metálico para hidrocarburos saturados e insaturados. En las siguientes décadas solo una parte de esa reacción fue tema de estudios adicionales, la reducción de la sal del metal como un medio de separación para determinación analítica de paladio, mientras que por la otra parte,

la oxidación de etileno fue descuidada. Esto se debió probablemente a que no parece ser una proposición atractiva para producir acetaldehído a un precio bajo por medio de una reacción estequiométrica de una sal de metal noble. Debido al trabajo posterior de Phillips por experimentos y observaciones hechas por el Dr. Hafner en nuestro laboratorio. El Dr. Hafner pasó mezclas de etileno-oxígeno por Pd sobre soportes de carbón conteniendo algo de HCl, y notó la formación de trazas de acetaldehído. Adicionalmente observó que la adición de CuCl_2 y FeCl_3 favorecía la reacción. La interpretación de los resultados condujo a la suposición de formación de un complejo Pd/etileno en un paso intermedio.

Aunque tratamos de producir óxido de etileno con el tiempo la indicación que el acetaldehído sería fácilmente obtenido parecía ser de tal importancia que continuamos trabajando en esa dirección. Nos pusimos en marcha trabajando con catalizadores portadores ya que exhibieron alta actividad, sin embargo, ésta actividad inicialmente alta decreció y solo el líquido, catalizador-homogéneo retuvo su actividad inicial.

Un complejo de $\text{PdCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ fué descrito primeramente por Kharasch. Lo obtuvo de benzonitrilo cloruro de paladio $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{PdCl}_2$ con C_2H_4 en un medio acuoso. El complejo es dinuclear y en agua, se descompone en Pd y acetaldehído.



Si este complejo dinuclear o mononuclear es formado como un paso intermedio en la oxidación directa no podría entonces determinarse por ésta inestabilidad en un medio acuoso. En un sistema acuoso, la formación del complejo con la olefina es acompañado

frecuentemente por cambios de color de la solución y así sería detectado.

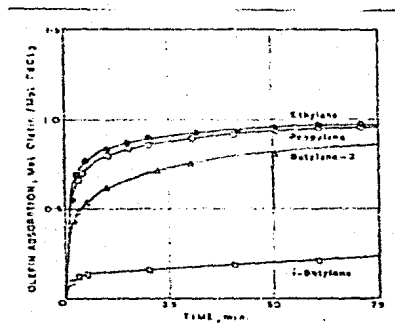


Fig. 1. Porcentaje de absorción de varias olefinas en una solución — 0.1 molar de PdCl_2 a 20°C .

II. OXIDACION DE OLEFINAS CON PdCl_2

Investigando la reacción entre una olefina y una sal de Pd en varios medios y condiciones bajas diferentes, tenemos seguro— determinar el comportamiento del complejo durante la oxidación de la olefina. Hay dos pasos principales durante la reacción: Formación del complejo e hidrólisis del complejo, y proceden simultáneamente en la mayor parte de los casos. Aunque los pasos intermedios no se pueden aislar del curso de la reacción sería determinado con gran certeza estudiando la reacción completa bajo la influencia de varios cambios de las condiciones de reacción. Para estas investigaciones siempre se midieron las cantidades de absorción de las olefinas en PdCl_2 conteniendo soluciones en un aparato de hidrogenación.

La Fig. 1. Muestra la absorción de olefinas inferiores. La cantidad de gas absorbido corresponde a la cantidad de compues—

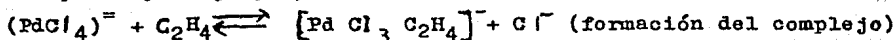
tos carbonílicos producidos. Las cantidades a la cual la reacción de olefinas decrece está en orden: Etileno-propileno-butileno. — La rápida reacción puesta en marcha se desvanece gradualmente. — Por cada molécula de PdCl_2 exactamente una molécula de olefina — es absorbida y convertida y la estequiometría de la ecuación (1) se mantiene. El isobutileno procede completamente diferente porque da reacción laterales las cuales se verán más tarde.

La formación del complejo es una reacción de equilibrio. — El PdCl_2 en solución acuosa está presente aproximadamente como $[\text{PdCl}_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}]\text{H}$ y olefinas absorbidas de acuerdo a la ecuación —

$$(4). [\text{PdCl}_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}]^- + \text{olefina} \rightleftharpoons [\text{PdCl}_2(\text{OH})\text{olefina}]^- + \text{H}_2\text{O}$$

Con propileno y butileno el equilibrio se desvía a la izquierda. Estas bajas concentraciones del equilibrio de los complejos de propileno y butileno respectivamente estipula a las bajas cantidades de absorción de las olefinas como se verá después.

El equilibrio es afectado por la formación de materiales complejos los cuales tienen más afinidad hacia el Pd(II) que el OH^- ó el agua. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de tales sales, reemplazan al OH^- ó al H_2O en el complejo y hacen el cambio con la olefina más difícil. Tales materiales complejos — formados son, por ejemplo, los iones Haluro los cuales forman HALO-complejos con Pd(II) . Por lo tanto el F^- interfiere intensamente en la formación del complejo con la olefina, Cl^- , Br^- y I^- inhiben en un incremento extenso. Desvian la formación del complejo del equilibrio en la dirección de disociación del complejo, fig. 2. Este complejo o sustitución de equilibrio de los ligandos puede por ejemplo, estar formulado como en la ecuación (5).



Otros aniones difícilmente forman complejos, tales como, sulfato, nitrato, ó perclorato no interfieren a bajas concentra-

ciones. Con iones fosfato y iodato el efecto es enmascarando por precipitación parcial de su sal de paladio.

La Fig.3 muestra la influencia de un aumento de $c\Gamma$ en la concentración. Como ya se mencionó, la reacción completa comprende las dos reacciones parciales, la formación del complejo ecuación (4) y la hidrólisis del complejo al compuesto carbonílico (ecuación 6)

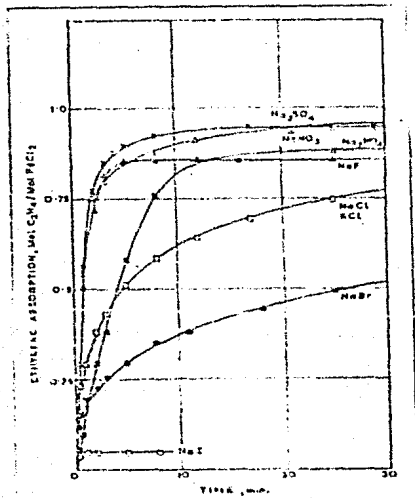
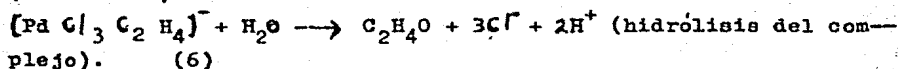


FIG. 2 Absorción del etileno en solución 0.1 molar de PdCl_2 a 20°C . efecto de sales alcalinas (0.4 M).

Basándose en las cantidades absorbidas de varias olefinas a diferentes temperaturas es posible decir cualitativamente cual de

las dos reacciones parciales determina la cantidad de la reacción completa.

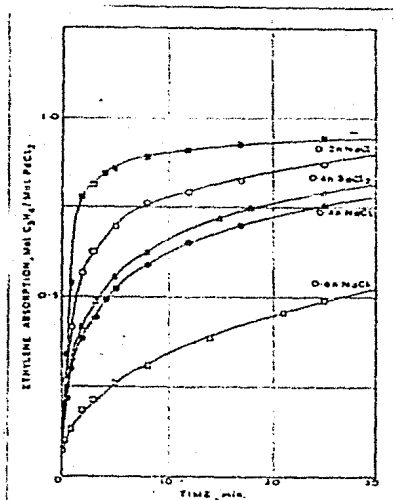


Fig. 3 Absorción de etileno en solución 0.1 molar de PdCl₂ a 20°C. Efecto de la concentración de Cl⁻

El etileno y el butileno se absorben rápidamente a bajas temperaturas, e.g. a 5°C, hasta la concentración de equilibrio del complejo de la olefina de acuerdo a la ecuación (5) es alcanzado. Fig. 4. Luego la absorción adicional corresponde a una nueva formación del complejo de acuerdo a la hidrólisis del complejo la cual es muy lenta a ésta temperatura y por lo tanto determina la cantidad de reacción completa (1). Las absorciones de etileno y del butileno varían en cantidad a causa de las estabilidades diferentes de sus complejos. Aumentando la temperatura cambia la --

dirección del equilibrio a la izquierda de acuerdo a la ecuación (5), el cual es complejo a bajas concentraciones. Al mismo tiempo sin embargo, la cantidad de hidrólisis aumenta. Porque a baja concentración del complejo, la hidrólisis es acelerada, la parte original alta de la curva caracteriza solo la absorción de olefinas planas, mientras que la parte original plana de la curva caracteriza la hidrólisis alta. En consecuencia, las curvas de temperatura para la absorción se cruzan, y se puede ver claramente para el butileno.

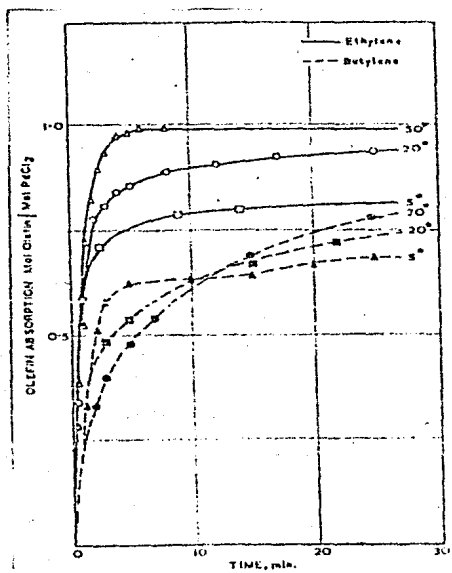


Fig.4 Absorción de la olefina en solución 0.1 molar de PdCl_2 . Efecto de la temperatura.

Para el etileno, el equilibrio de la concentración del complejo así como la cantidad de hidrólisis del complejo es mucho --

muy superior que para butileno. La absorción y conversión cesa— después de pocos minutos. Así, bajo las condiciones del experi— mento, la cantidad de la reacción completa se determina por la— reacción de hidrólisis. Para bajas temperaturas corresponde a la parte plana del diagrama, para temperaturas superiores se sigue— en aumento proporcional de las curvas de la absorción total.

La fig. 5 muestra la influencia de la inhibición en la cual los iones H^+ se emplean en la reacción. Con el aumento de la concentración del ácido clorhídrico, la absorción de etileno de— crece, y casi cesa completamente en solución 4N. Dos influencias re— tardan el aumento de uno a otro, de los iones cloruro el cual re— duce la concentración del complejo y de los protones los cuales— reducen la cantidad de la hidrólisis del complejo. Para comparar— la curva^a absorción en presencia de NaCl está dada.

De acuerdo a la estabilización de la sal Zeise's en solu— ción ácida hacia la hidrólisis observada por Chernyaev y Hel'man— aceptamos que la hidrólisis del complejo de paladio también es in— hibida por protones. Interpretación más difícil es el ataque nu— cleofílico de los iones OH^- los cuales inician la hidrólisis y se— ran discutidos más adelante.

La hidrólisis de varias olefinas complejas a los compuestos carboxílicos toma lugar en cantidades diferentes. Cuando reacció— na el butileno por debajo de la temperatura ambiente, el complejo se observa por corto tiempo como un precipitado pardo, mientras — que el complejo del etileno se descompone instantaneamente. Cuan— do la cadena aumenta, la olefina reacciona más lentamente con $Pd-Cl_2$ porque los complejos de las olefinas superiores son menos — (equilibrio de la formación del complejo) y, por otra parte los— complejos son más resistentes hacia el agua (hidrólisis del com— plejo)—

Compuestos carbonílicos como productos

El resultado de las reacciones de compuestos insaturados con PdCl_2 es la formación de compuestos carbonílicos, el átomo de oxígeno entra al átomo de carbono de la doble ligadura la cual, - de acuerdo con la regla de Markovnikov, toma el anión en caso de la adición iónica, Las α -olefinas reaccionan para dar metil cetonas, la producción es usualmente arriba de 90%. Teniendo aldehídos del mismo número de átomos de carbono se forman solo en menor extensión. Como ya indicamos, la velocidad de reacción declina -- por las series homólogas con el aumento de cadenas largas. Las olefinas cíclicas y alifáticas proceden de una manera similar.

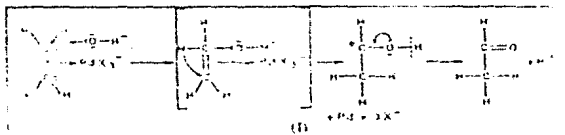
Las β -olefinas también dan metil cetonas. Reaccionan más - lentamente que las α -compuestos correspondientes. Sus isómeros - cis-trans reaccionan con diferentes velocidades porque los cis--- compuestos forman mas facilmente un complejo que los trans-com--- puestos. El cis-buteno-2, por ejemplo, reacciona casi el doble de rápido que el isómero trans. Si la formación del complejo impide- estéricamente, la reacción no puede llevarse a cabo, como es el - caso del trans-estilbeno.

Mecanismo de descomposicion

Si entendemos el mecanismo de la reacción completa, tenemos que investigar el camino en la cual la olefina-Pd-completa, se -- descompone. Una tentativa para determinar el mecanismo de la formación del compuesto carbonílico ya se ha hecho por el compuesto- más estable de Pt, sal Zeise's. Chatt y Duncanson pretenden que - la olefina libre determinada es hidratada al alcohol el cual es - finalmente deshidrogenado a acetaldehído por el cloruro de plati- no. El etanol, sin embargo, reacciona mucho más lentamente con - la solución de PdCl_2 que el etileno y en la escala comercial la - síntesis del aldehído solo ocurre en trasas. Por lo tanto la hid-rólisis del complejo debe proceder de una manera diferente. Joy y

Orchin también concluyeron que el alcohol no es intermediario en la descomposición de la sal Zeise's.

Basados en la observación de que la hidrólisis es inhibida por ácido y en la deducción que la olefina en el complejo tuvo un cambio parcial positivo, asumimos que un ion OH^- ataca a la olefina complejo-salto, mientras pasa por el electron \bar{w} par de la olefina completamente al paladio, prevee que simultaneamente un ion-hidruro del átomo de carbón dos puede emigrar al acetato abierto del átomo de carbón uno. Se forma entonces una doble ligadura entre el carbón dos y el oxígeno mientras cede un protón.

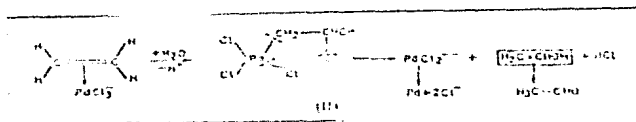


Aunque la reacción se lleva a cabo en un medio ácido, podemos preferir una formación del mecanismo con un ion OH^- como agente atacante, porque éste explica satisfactoriamente la influencia de inhibición de los protones, sin asumir otro intermediario el cual puede tener correlación con el medio de los alrededores. Es también posible que los iones hidroxio de Pd, los cuales están presentes en éste rango de pH inicial de hidrólisis. La reacción es por lo tanto caracterizada por un ataque nucleofílico sobre la olefina y por la transferencia del hidruro.

El oxígeno requerido para la oxidación de la olefina es suministrado por el agua. De acuerdo a nuestra hipótesis solo el átomo de oxígeno del agua se pasa a la olefina durante la reacción, mientras que el átomo de hidrógeno originalmente presente en el etileno permanece en el aldehído. Moiseev, Warhafting y Sirkin, sin embargo, discuten un mecanismo donde el oxígeno y un hidrógeno del agua y solo tres átomos de hidrógeno de la olefina se ----

establece en el producto de reacción.

Seis meses después de nuestra publicación, los autores rusos reportaron resultados que están en conformidad con los nuestros. -- El mecanismo de reacción propuesto por ellos pone en marcha de -- una manera análoga la formación del intermediario de un complejo- π entre la olefina



y el PdCl_2 , solo contrariamente a nuestra idea se asume que el -- primer paso de la descomposición es la reacción del complejo con las moléculas del solvente, se desprende un protón de los átomos de carbón altamente polarizados de la olefina. El complejo π se -- convierte en un compuesto organometálico el cual en presencia de agua, posiblemente vía un anillo de 5 miembros, reacciona de algo -- hol vinílico a acetaldehído. (verll).

Nuestra hipótesis del mecanismo de descomposición del com -- plejo mientras tantó establece un soporte resistente por los resu -- ltados inéditos de las investigaciones del grupo del Dr. Krokeler de Farbwerke Hoechst, quienes establecen que si el complejo dimu -- clear $\text{C}_2\text{H}_4\text{-PdCl}_2$ establecido por Kharasch es descompuesto por 85% de agua pesada es menos que la cantidad equivalente, el acetalde -- hído formado no muestra ninguna deuteración cuando se examinó en -- el espectrómetro de masas. Obtuvimos los mismos resultados repro -- duciendo estos experimentos en agua pesada al 99.7%. Solamente -- hay un cierto cambio hidrógeno-deuterio el cual puede, no obsta -- nte ser evitado en gran extensión trabajando a bajas temperaturas -- (5°C) y con tiempos de reacción cortos, neutralizado el HCl libre -- determinado con NaOD.

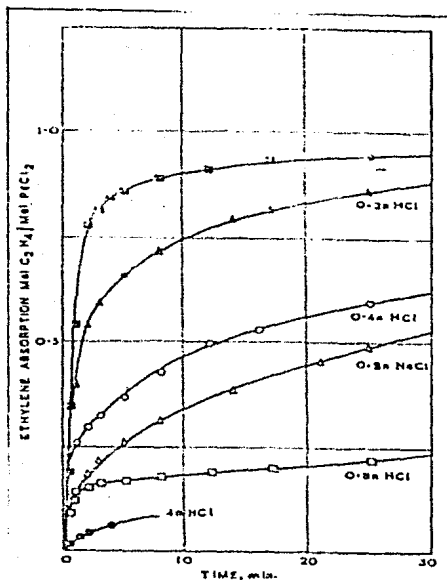


Fig. 5 Absorción de etileno en solución 0.1 molar de PdCl_2 a 20°C . efecto de la concentración de HCl

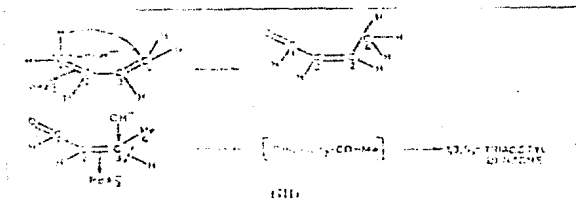
Si el alcohol vinílico fuera un intermediario de la descomposición del complejo, como postula Moiseev y colaboradores, un-acetaldehído substituido por deuterio en el carbón metálico se podría obtener un acetaldehído semejante, sin embargo, no se obtuvo.

Otros Compuestos Insaturados

Los resultados obtenidos por reacción de otros compuestos insaturados están en conformidad con nuestra hipótesis del mecanismo de reacción. Si la doble ligadura sufre una reacción es substituido asimetricamente, la adición nucleofílica del ion OH^- pre-

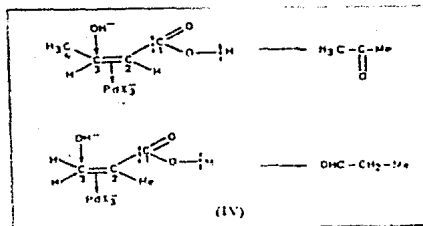
dóminantemente toma el lugar del átomo de carbón de la doble ligadura de la cual un ion hidruro se puede remover más fácilmente.— Cuando los grupos alquilo están en una posición adyacente a la doble ligadura, la adición toma el lugar en el átomo de carbón adyacente al grupo alquilo.

En otros grupos de átomos tales como C=C, C=O, COOH, NO₂ la adición es directa en el otro átomo de carbón a la doble ligadura



El butadieno es una olefina con C=C en posición adyacente a la doble ligadura reaccionado dando crotonaldehído por el primer paso (adición en el carbón 1, adición-1,4)— Esta reacciona de nuevo con PdCl₂, el grupo carbonilo recibe directamente la adición del segundo ion OH⁻ en el C₃, dando 3-cetobutiraldehído el cual se puede aislar del medio por condensación ácida como 1,3,5-triacetilbenceno. (ver IV)

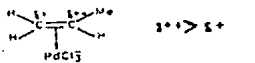
De una manera análoga se puede explicar la conversión de — ácidos carboxílicos 2,3-insaturados a ácidos cetocarboxílicos, — los cuales después se descarboxilan. Así en el ácido crotonico la adición tiene lugar en el carbono 3 con influencia directa de ambos substituyentes en la doble ligadura, metil y carboxil, formando acetona después de la descarboxilación. Por otra parte, con el ácido metacrílico isomérico, se forma propionaldehído después de la descarboxilación ya que el grupo carboxilo ataca al agente directo en el C₃, y además éste no es hidrógeno en el C₂ el cual puede emigrar como ion hidruro.



La mayor parte de las reacciones de compuestos insaturados siguen éste esquema solo que no es posible clasificarlas a todos de la misma manera. El curso normal de la reacción es algunas veces obscuro debido a reacciones laterales tales como hidrólisis, descarboxilación y condensación. Otros ejemplos para la formación de compuestos carbonílicos están dados en reportes indicados abajo.

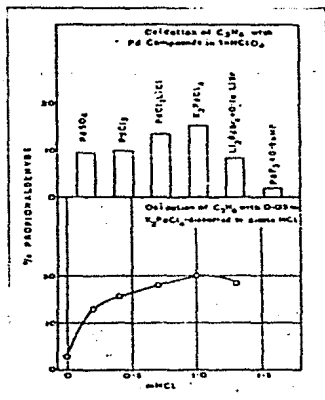
Reacción Principal del Aldehído

Como ya se vió, las α -olefinas forman principalmente metilcetonas. Solo difieren en la energía para remover el ion de ambos átomos de carbono de la doble ligadura e, g. con propileno no es lo suficiente grande para prevenir que el ion OH^- se adicione de vez en cuando al C_1 el cual da subida al propionaldehído en la acetona aunque solo en menos cantidad. La energía cinética del sistema aumenta los impactos con el C_1 principal a ésta reacción — conviene más frecuente y así como la temperatura de reacción levanta el porcentaje de aldehído relativo al aumento de acetona.



La adición en el C_1 se puede favorecer por variación de los ligandos en el Pd y de la concentración del ácido en el medio, — por ejemplo, Fig 6. Usando estireno es posible igualar para obtener aldehído como productos principal, en éste caso fenil

acetaldehído. En general, no obstante, la proporción de cetona es superior que la del aldehído. Este fenómeno es reportado con más detalle en un artículo atrasado.



oxidación de C_3H_6 con compuestos de Pd en $HClO_4$ 1M.

oxidación de C_3H_6 con 0.05 M de K_2PdCl_4 disuelto en HCl diluido

Fig. 6 Conversión de propileno
Incremento de la cantidad de
aldehído.

Proceso a Escala Comercial

A presión moderada super atmosférica y temperaturas medias más del 99% del etileno reacciona con la solución del catalizador en un paso sencillo directo a un reactor atómico. Después de liberar la presión el acetaldehído formado se destila usando el calor liberado por la reacción (58kcal/mol de AcH) y se recupera como producto crudo altamente concentrado por decantación. El aldehído liberado en la solución del catalizador se transfiere al reactor de oxidación por medio de una bomba circular de la cual retorna al primer reactor para reacción adicional con el etileno existente y después tratado con oxígeno. La conversión del oxígeno del aire es por consiguiente alta para que la afluencia de corriente pueda ser usada como un gas inerte. Trabajando con dos reactores separados y dispersando con un gas reciclado es posible usar etileno contenido en mezclas de gas con otros hidrocarburos.

La purificación del aldehído se lleva a cabo por destilación en dos pasos donde los productos como ($\text{CH}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{CO}_2$) tienen más bajo punto de ebullición que el acetaldehído y se separan primero, y después los productos con ebulliciones altas ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{HOAc}, \text{H}_2\text{O}$).— El producto final es de la misma calidad que el acetaldehído obtenido por otros procesos.

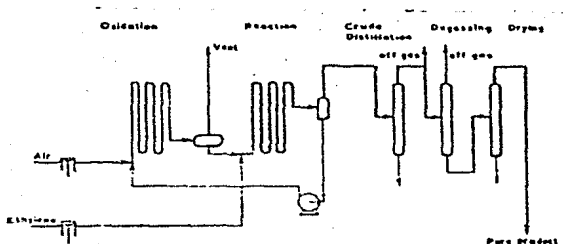


Fig. 8 Etileno a acetaldehído

La solución del catalizador corroe la mayor parte de los metales. El titanio es uno de los pocos metales que ofrecen resistencia permanente y la necesidad de usar éste metal tuvo resultado en el rápido desarrollo de un proceso con una mejor técnica, especialmente para la bomba circular de titanio.

El proceso para la oxidación directa del etileno tiene gran estímulo de interés entre la grande manufactura en la industria química para quienes están interesados en el acetaldehído. Podemos decir sin exageración que la oxidación directa tiene un gran progreso, no solo comparado con el acetileno, proceso que también se basa en un aumento de extensión en comparación con el basado en el etileno convencional; Esto es primeramente por la alta produ-

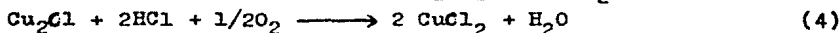
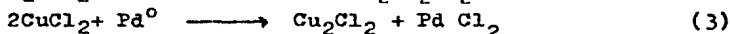
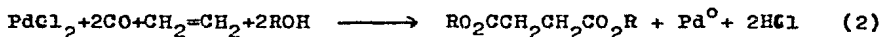
cción y bajo costo de energía así como también por el capital requerido bajo. Plantas para operar el proceso están en curso de construcción en todo el mundo. En el futuro la reacción compleja con PdCl_2 puede también ser utilizada para un aumento simple extenso para la oxidación a gran escala de olefinas superiores.

III.8. CATALISIS CON UN METAL NOBLE I. SINTESIS DE SUCCIONATOS A PARTIR DE OLEFINAS⁸.

Los dialquil succinatos se pueden preparar en buen porcentaje por la carboxilación oxidativa de olefinas en presencia de alcoholes con un sistema redox de Pd, de acuerdo a la ecuación 1,

$$C_2H_4 + 2CO + 1/2O_2 + 2ROH \longrightarrow RO_2CCH_2CH_2CO_2R + H_2O \quad (1)$$

El sistema redox de paladio es similar al usando en síntesis de acetaldehído solamente que se alcanzan resultados óptimos por ambas restricciones, la cantidad en exceso de ion hidrógeno y de ion cloruro. Ambos cloruros de fierro y cobre mostraron ser útiles como agentes redox para paladio, de acuerdo a la siguiente ecuación (para cobre)



Sin embargo, se establece rápidamente que el $PdCl_2$ con $CuCl_2$ ó $FeCl_3$ da un sistema catalítico muy pobre para la síntesis de succinato. El problema se pudo establecer debido a la presencia de cloruro de hidrógeno generado por la ecuación 2. Por la extensión la ecuación 2 y 3 son más rápidas que la 4, por lo tanto, cantidades grandes de $CuCl_2$ dan cantidades grandes de cloruro de hidrógeno. Se estableció, que una vez que el $CuCl_2$ se adicionó, el exceso de ion cloruro podría estar obstruido. En el sistema de Fe, el $FeCl_3$ fue más efectivo, incluso, que una mezcla de cloruro ferroso y férrico.

La oxidación de $FeCl_2$ por aire es ya conocido que es más rápida en alcoholes que en agua y el aumento en la velocidad con importante aumento molecular del alcohol. La presencia de agua en pequeñas cantidades da ácido mineral en la solución y reduce la velocidad de oxidación considerablemente. La velocidad de oxida-

ción se relacionó con el cuadrado de la concentración de FeCl_2 . La ecuación que se pensó es la 5. Algo de oxidación del solvente etanol a acetaldehído.



y acetato de etilo fue también observado.

El efecto ácido-base esta ilustrado en la tabla I. donde

Tabla I
EFECTO ACIDO-BASE^a

Acido ó Base	wt. de ácido o base, g	MOL DE PRODUCTOS PRODUCIDOS		
		Metil Succinato	CO_2	Otros Metil Formato
	0	0.17	0.17	0.02
Acetato de sodio	3	0.22	0.10	
37% ácido. clor-	1	0.04	0.26	Metil formato 0.02
Hídrico				metilal, 0.1

a) CO a 300 Psig, C_2H_4 a 700 Psig, 400 ml metanol con 0.5 galones agitados en autoclave de titanio con 1g de PdCl_2 , 10g de FeCl_2 , 4 H_2O , y adición de oxígeno a 125-175 psig con aumento a 85°

Se ve que en la síntesis de metil succinatos la adición de pequeñas cantidades de acetato de sodio (bases orgánicas tales como piridina también son efectivas) aumenta la producción de succinatos y decrece la producción de CO_2 , el principal subproducto. Por otra parte, el cloruro de hidrógeno tuvo justamente el efecto contrario.

El otro producto producido junto con el succinato es agua.- Aunque el agua en pequeñas cantidades no impide la formación de succinatos, pero el agua definitivamente aumenta la producción de CO_2 , como se ve en la tabla II.

TABLE II
EFECTO DE LA ADICION DE ORTOFORMATO^a

wt de metil ortoformato g	mol de producto producido		
	metil succinato	CO ₂	otros
0	0.17	0.17	metil formato,
100	0.33	0.068	0.02
200	0.18	0.0044	
200 ^b	0.24 ^b	0.0088	acetato de etil- 16, 0.19

a) Idem tabla I. b) Los correspondientes etil ésteres y alcohol - etílico.

Se pueden adicionar alquil ortoformatos para suprimir la formación de CO₂. Por éste método la producción de succinatos es superior al 90% basado en etileno y CO se llevaron a cabo.

Aunque la ecuación I muestra la relación de 2 moles de CO por una mol de etileno, se mostró que variando un poco la presión parcial superior del etileno para CO da mejor producción de succinatos, como muestra la tabla III, para butil succinato. También, bajas cantidades de CO se producen a proporciones bajas de CO/C₂H₄. Sin embargo, aun en bajas proporciones de CO/C₂H₄, en lugar de succinatos, se producen acrilatos. Sin embargo, con la misma proporción CO-etileno usando el sistema ferroso sin exceso de ion cloruro, se produjeron succinatos (tablas I y II). Así, la distribución depende significativamente de la proporción CO/C₂H₄. Esta dependencia de la proporción CO/C₂H₄ se conoció previamente; la síntesis de ácido acrílico se puso en marcha de etileno y CO, de acuerdo a la ecuación 6, usando un catalizador redox de Pd similar con ácido acético como solvente. Aquí se produjo también α -acetoxipropiónico, particularmente.

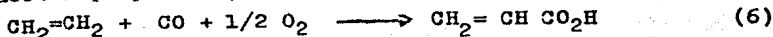


TABLA III

EFECTO DEL CAMBIO DE RELACION MONOXIDO-ETILENO^a

CO	Presión, psig		wt de butil succinato producido, g
	etileno	CO/C ₂ H ₄	
300	700	0.43	0 ^b
500	750	0.67	26
500	400	1.25	23
800	500	1.60	12

a) 1g de PdCl₂, 5g de CuCl₂, 5g de LiCl, y 400 ml. de butanol, a 125-150° en 0.5-gal agitados en un autoclave de acero con 150-200 psig de oxígeno adicionado en aumento. b) Se produjo 15g de acrilato de butilo.

a temperaturas, presiones altas y también en proporciones superiores de CO/C₂H₄. Sin embargo, el ácido succínico no fué un producto significante.

Se pueden usar otras olefinas en lugar de etileno. Los resultados de dos de éstas pruebas se muestran en la tabla IV.

TABLA IV

USO DE OTRAS OLEFINAS^a

olefina	wt, g		Presión, psig.	wt de productos g.
	olefina	etil ortoformato		
propileno	238	200	600	dietil, metil succinato, 30
1 octeno	100	100	700	etil crotonato, 30 dietil, hexil succinato, 22

a) 1g de PdCl₂, 5g de CuCl₂, 5g de LiCl, y bastante etanol para formar 600ml de líquido, se agitaron en un autoclave de acero de 0.5-gal a 125-150° con oxígeno a 100-200 psig.

SECCION EXPERIMENTAL

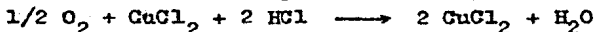
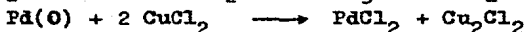
Las reacciones se llevaron a cabo por agitación en autoclave de 0.5-gal hecho de acero o titanio. La autoclave de acero exhibió algo de corrosión y por esta razón se prefirió el titanio. El catalizador y líquido se cargaron al autoclave y el etileno — (donde se usó) y el CO se adicionaron a las presiones deseadas. — Se empezó la agitación y la autoclave se calentó a la temperatura deseada. Después se adicionó el oxígeno (controlado por dentro — con un aparato apropiado) en incrementos de 10-psig. En casi todos los casos se notó inmediatamente un exoterma y se circuló — agua fría para tener la temperatura bajo control. Se notaron presiones descendientes. El oxígeno se adicionó hasta 150-200 psi se pudo adicionar hasta que la reacción descendió lentamente. En los casos donde no ocurrió una reacción perceptible se adicionó no más de 40psi de oxígeno. Después de la adición de oxígeno, la autoclave se enfrió a temperatura ambiente y los gases se colectaron y analizaron por cromatografía de gases. El líquido se pesó y se analizó por cromatografía de gas y ocasionalmente por destilación.

III.9. OXIDACION DE OLEFINAS CON SALES ALCOHOLICAS DE Pd (II)⁹.

En el curso de otra investigación una solución de acrilonitrilo en etanodiol se calentó a 80° en presencia de Pd disuelto y CuCl₂. El análisis mostró que el acrilonitrilo experimentó una conversión significativa en 1,3-dioxolano-2-acetonitrilo. Esto puede ser fundamento para ser un experimento usualmente cómodo de una oxidación homogénea de olefina de excelente similitud a la oxidación acuosa Wacker.

El etileno se puede mostrar, por Moiseen y últimos trabajos, para ser fácilmente oxidado por Pd(II) alcoholico a derivados del acetaldehído. Cuando etanodiol conteniendo PdCl₂ disuelto se agita a 50° bajo una atmósfera de etileno se obtiene como producto 2-metil-1,3-dioxolano. Una reacción similar en etanol produce acetal. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de CuCl₂ y oxígeno molecular el Pd reducido es continuamente reoxidado y el proceso se convierte en catalítico.

Esquema I



Completa;



Las olefinas terminales se oxidan a las correspondientes metil cetonas o cetales. El 1-buteno en etanodiol forma fácilmente 2-etil-2-metil-1,3-dioxolano. Las α -olefinas están sujetas tanto a oxidación como isomerización en presencia de sales de Pd(II). - El 1-hexeno en 1-propanol fácilmente reacciona a 50° para formar una mezcla de 2- y 3-hexanonas, en proporción aproximada de 3:1.- El 1-octeno reacciona similarmente para producir mezclas de n-oc-

tanonas. La isomerización puede ser minimizada llevandose a cabo la oxidación a bajas temperaturas. Así, la oxidación de 1-octeno - produce 2-octanona: porcentaje de 62% a 90°, 85% a 60° y más del - 97% a 30°.

El estireno se oxida fácilmente solo que no siempre selectivamente. Una reacción en etanol produjo cantidades aproximadamente iguales de fenilacetaldehído. Pequeños cambios pueden ejercer efectos profundos sobre el curso de ésta oxidación. Una prueba con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ reemplazando al CuCl_2 proporcionó un producto de 88% de acetofenona. Otra prueba con CuCl_2 y con etanodiol como solvente proporcionó una producción de 90% de 2-bencil-1,3-dioxolano. El acronitrilo oxidado en etanodiol, como se anotó arriba, forma 1,3-dioxolano-2-acetonitrilo; la oxidación correspondiente en metanol produce 2,2-dimetoxiacetonitrilo. El acrilato de etilo reacciona fácilmente en etanol y solo da trazas del dietoxipropionato esperado; el producto principal (90%) aparece en las bases del espectro infrarrojo para ser la desalcoholización del producto, etil-trans- β -etoxiacrilato, un compuesto probable forma fácilmente \rightarrow del β, β -dietoxipropionato.

Los etilenos 1,2-disustituidos se oxidan en las cetonas o cetales correspondientes. En alcoholes monohidratados conteniendo pocas décimas en porcentaje de agua el cis- y trans-2-buteno es rápidamente convertido en butanona. Similarmente el ciclohexeno produce ciclohexanona. En etanodiol anhidro el ciclohexeno produce 1,4-dioxaspiro(4,5)decano. El 2,5-dihidrofurano en etanol forma el cetal de 3-oxotetrahidrofurano. La producción de éstas y otras reacciones se muestran en la tabla I.

Algunos etilenos monosustituidos experimentan solvólisis mejor que reacciones oxidativas. En etanol conteniendo Pd y CuCl_2 - el éter etil vinílico produce principalmente acetal; El cloruro -

de vinilo produce principalmente acetal junto con poco cloro acetal. Bajo condiciones de reacción suaves, algunos etilenos 1,2-disustituidos son inactivos (ejemp. cis-etileno, cis-1,2-dicloro etileno). Los etilenos 1,1-disustituidos son generalmente inactivos. Así, el isobutileno y 2-metil-1-penteno son inertes en estas condiciones permitiendo las fáciles oxidaciones de 1- y 2-butenos y 3-metil-1-pentano.

El metanol y etanol son excelentes medios de reacción. Pruebas con estireno a 30° y con ciclohexeno a 50° la conversión muestra velocidades disminuidas con aumento en el largo de la cadena de alcoholes monohidratados primario directo 1-octanol. Entre los butanoles el 2-metil-2-propanol fue el solvente más pobre para las sales inorgánicas, y proporciona una conversión marcadamente baja del ciclohexeno. Los dioles son generalmente buenos medios solventes, a menudo formando los acetales cíclicos; así, el etileno con 1,3-propanodiol produce 2-metil-1,3-dioxano. El 1-hexeno reacciona en mezcla de glicerol-metanol para producir principalmente 2-n-butil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol, de acuerdo con la expectativa de que el dioxolano se favorece por el 1,3-dioxano.

El ácido glacial acético y N,N-dimetilformamida puede ser útil para otras oxidaciones de olefinas catalizadas con Pd(II). Las oxidaciones paralelas de ciclohexeno a 50° en varios solventes orgánicos polares muestran conversiones de 30% en etanol, 1.2% en dioxano, y menos de 0.5% en dimetilformamida, dimetilsulfoxido, ácido acético, carbonato de propileno, y tetracloruro de carbono.

La formal similitud entre la oxidación de olefinas catalizadas con Pd(II) en sistemas alcohólicos y acuosos invita a la comparación directa. Los resultados de las pruebas resumidas en --

T a b l a I
Oxidaciones de algunas olefinas con sales. alcoholicas de Pd(II)

Olefina	Alcohol	Catalis.	Condi- ciones	Productos	Conversión to %
Etileno	Etanodiol	b	c	2-etil-1,3-dioxolano	91
				Acetaldehido	9
Etileno	1,3-propanodiol	b	c	1-etil-1,3-dioxolano	Alto
1-buteno	Etanodiol (Humedo)	d	c	2-etil-2-etil-1,3-dioxolano	68
2-butanona				30	
1-hexeno	1-propanol	e	f	2-hexanona	75
				3-hexanona	25
1-octeno	1-propanol	e	g	Octanonas	39 ^h
				2-octanona	87
				3-octanona	1.5
				4-octanona	Traces
1-octeno	1-propanol	e	i	Octanonas	80 ^h
				2-octanona	68
				3-octanona	9
				4-octanona	3
1-octeno	1-propanol	e	j	Octanonas	73 ^h
				2-octanona	45
				3-octanona	18
				4-octanona	10
Ciclohexe- no	Etanol	k	j	Ciclohexanona	95
Ciclohexe- no	Etanodiol	k	f	1,4-dioxospiro- 4,5 decano	Alto
Trans-3- hexeno				1-propanol	l
				2-hexanona	14
Cis-2-bu- teno	Metanol	d	m	Butanona	99+
Trans-2- buteno	Metanol	d	m	Butanona	75+
2,5-dihid- rofurano	Etanol	l	f	3,3-dioxotetra- hidrofurano	94
2,5-dihid- rofurano	Etanol	n	f	Mismo que anterior	86
Acriloni- trilo	Etanodiol	e	o	1,3-dioxolano-2- acetonitrilo	Alto
Acriloni- trilo	Metanol	e	p	2,2-dimetoxipro- pionitrilo	Alto
1-hexeno	Glicerol	e	q	2,n-butil-2-me- til-1,3-dioxola- no-4-metanol hexanona	70 26

a) Basado sobre áreas integradas de cromatografía. b) PdCl₂ 0.028M, CuCl₂·2H₂O 0.586M. c) 40 min a 50° en autoclave inicialmente bajo 100 psi de oxígeno. d) PdCl₂ 0.028M, CuCl₂·2H₂O 0.141M. e) PdCl₂ 0.020M, CuCl₂·2H₂O 0.100M. f) 120 min a 50° y tres atm de oxígeno. g) 120 min a 30° y 3 atm de oxígeno. h) Usando el 1-octeno de grado técnico. i) 120 min a 60° y 3 atm de oxígeno. j) 120 min a 90° y 3 atm de oxígeno. k) PdCl₂ 0.028M, CuCl₂·2H₂O 0.117M. l) PdCl₂ 0.020M, CuCl₂ 0.100M. m) 45 min a 50° inicialmente bajo 100 psi de oxígeno. n) PdCl₂ 0.020M, Cu(NO₃)₂ 0.100M. o) 180 min a 80° a 3 atm de oxígeno. p) 180 min a 75-85° a 3 atm de oxígeno. q) Combinado con un volumen igual de metanol el sistema se hace completamente homogéneo, se deja en el reactor por 120 min a 50° y 3 atm de oxígeno.

las tablas II y III indican que aun bajo condiciones comparablemente homogéneas éstas reacciones proceden más facilmente en medio conteniendo poca o sin agua.

TABLA II
COMPARACION DE LA CONVERSION DE OLEFINAS
EN SISTEMAS^a ACUOSOS Y ALCOHOLICOS.

Olefina	Condiciones de Oxidación	Conversión en Sistema Acuosos, %	Conversión en Sistema Alcohólicos, % (alcohol)
1-Octeno	b	2.5	63 (metanol)
1-Octeno	c	4.5	72 (metanol)
Ciclohexeno	d	1.7	22 (metanol)
Ciclohexeno	e	1.0	29 (etanol)
Acrilonitrilo	f	Nada ^g	40 ^h (metanol)

a) Oxidaciones por 120 min bajo 3 atm de oxígeno a las temperaturas especificadas. b).- PdCl₂ 0.018M, CuCl₂ 0.100M, 30°, la olefina al 20% en vol. c).- Pd Cl₂ 0.018M, CuCl₂ 0.100M, 60°, la olefina al 20% en vol. d).- PdCl₂ 0.200M, sin sales de Cu, 50°, la olefina al 10% en vol. f).- PdCl₂ 0.040M, CuCl₂ 0.030M, 75-85°, la olefina al 10% en vol. g).- no hay producto detectable por cromatografía de gas; h).- en el acetal-2,2-dimetoxipropionitrilo.

Hay insuficientes evidencias presentes para proporcionar una imagen detallada del mecanismo de éstas oxidaciones. Un mecanismo adecuado muestra informes para varias características salientes: Los efectos directos de grupos de electrones liberados y electrones atraídos atacan la doble ligadura olefínica (esencialmente igual como las producidas en oxidaciones acuosas), la relativamente grande facilidad de oxidación en medio alcoholico, talvez refleja bajas fuerzas de solvatación, y de aquí la grande reactividad de las especies de Pd (II) y alcohol solvatado, y las --

bien definidas limitaciones de éstas reacciones, especialmente el fracaso de etilenos 1,1-disustituidos para reaccionar significativamente bajo estas condiciones. Estamos buscando alguna corriente para desarrollar información la cual ilumine éste problema.

TABLA III

EFFECTO DE LA CONCENTRACION ETANOL-AGUA SOBRE LA
CONVERSION DE CICLOHEXENO^a

---Contenido de agua en el sistema---		Ciclohexanona -->	
agua agregada	contenido final	conversión de	formada, %
% vol.	de agua % vol. ^b	ciclonexeno, % ^c	(bases, ciclohexeno) ^d
nada	2.5	88	58
10	10.7	48	38
20	22.7	34	27
30 ^d	32.8	20	15
60 ^d	60	7.2	3.2
90 ^d		2.5	0.5

a) todos se corrieron con PdCl₂ 0.020M, CuCl₂ 2H₂O 0.100M, 10% en vol. de ciclohexeno, agua cambiada como indicador, y etanol v -- 100% todas se corrieron por 120 min a 50° bajo 3 atm. de oxígeno en un reactor de vidrio agitado. b) el análisis se hizo por el método de Karl Fischer. c) basado en áreas integradas de cromatogramas de gas. d) dos fases líquidas; producto hecho en las dos fases

SECCION EXPERIMENTAL

El 1,3-dioxolano 2-acetonitrilo. -- 40 ml de PdCl₂ 0.020M y CuCl₂ .2H₂O 0.1M en etanodiol se adicionaron a 10 ml de acrilonitrilo y la solución de agitó durante 3 hs. a 80° bajo 3 atm de oxígeno en una presión baja modificada en un reactor de vidrio como se describió previamente. El producto unico, en conversión de 18% por área de cromatografía de gas (GC), se aisló por cromatografía preparativa y identificado por espectro infrarrojo en CCl₄

(acetal,, nitrilo no conjugado) como 1,3-dioxolano-2- acetoni-
trilo.

Análisis. Calculado como $C_6H_7O_2N$: C, 53.1; H,6.24; N,12.38.
Fundido: C,52.8; H,612; N,12.22.

2-metil-1,3-dioxolano. Una porción de 200 ml de $PdCl_2$ 0.028 M y $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.586M en etanodiol se agitó a 50° en un autoclave de acero inoxidable de 500 ml bajo una mezcla 2:1 de etileno--oxígeno (Precaución: Mezcla explosiva) inicialmente a 300 psig. La reacción es exotérmica y requiere continuo enfriamiento; después de 30 min. La presión desciende a 1 atm. El análisis reveló acetal--dehído (Producción de 9% por Gc de área) y un líquido incoloro--(Producción 91%) identificado como 2-metil-1,3-dioxolano, n^{25}_D --- 1.3960, d^{25}_4 0.980 (El producto de condensación de acetaldehído--etanodiol a temperatura ambiente, n^{25}_D 1.3956, d^{25}_4 0.080), en la literatura n^{20}_D 1.2972, d^{20}_4 0.9795. La refracción molar (MR) calculada para 2-metil-1,3-dioxolano fué de 21.76, fundido 21.60

2-etil-2-metil-1,3-dioxolano.- A 200 mol de $PdCl_2$ 0.028M y - $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 1.41M en etanodiol-agua 95:5 en un autoclave de 500 ml se--adicionó 4.0g de 1-buteno y la mezcla de agitó a 50° bajo una pre--sión parcial de oxígeno de 100 psig. El análisis después de 40min mostró que los productos fueron 2-butanona (30% por GC de área),-- un producto de menor importancia de tiempo de residencia igual -- que el 2-n-propil-1,3-dioxolano (2%), y un producto principal --- (68%) identificado como 2-etil-2metil-1.3-dioxolano. Los tiempos--de residencia y espectro infrarrojo en CCl_4 igual a los del pro--ducto de condensación de butanona-etanodiol, n^{25}_D 1.4061, en la literatura n^{20}_D 1.4097.

2- y 3-hexanona. Una porción de 50 ml de 1-hexeno 0.665M,-- $PdCl_2$ 0.020M y $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.100M en 1-propanol se agitaron por - 120 min. A 50° bajo 3 atm de oxígeno. La mezcla de reacción con--

tiene 2% de agua de todos orígenes (Hidratación de la sal, impureza en el alcohol y agua de oxidación). Del hexeno cargado, 13% (por GC de área) permaneció sin reaccionar y 86% se convirtió en hexanona y 1% en productos laterales. La resolución de los picos de la hexanona mostró 75-76% de 2-hexanona y 24-25% de 3-hexanona ambos identificados por medio de tiempos de residencia y espectro infrarrojo en comparación con muestra auténticas.

2-benzil-1,3-dioxolano.-A 5ml de PdCl_2 0.030M, CuCl_2 0.50M y $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 0.50M en etanodiol a 70° se adicionó a 0.200 ml de estireno, las muestras se retiraron periódicamente para análisis. Después de 15 min las áreas GC mostraron 11% de estireno sin reaccionar, 8.5% de acetofenona, 1.5% de fenilacetaldehído, y 79% del producto principal. Este producto se separó por cromatografía preparativa; tiempos de residencia y espectro infrarrojo en CCl_4 en CS_2 con los auténtico 2-benzil-1,3-dioxolano preparado por la condensación de fenilacetaldehído y etanodiol.

2,2-Dimetoxipropionitrilo.- El acronitililo se trató con una solución metanólica de PdCl_2 - CuCl_2 bajo las condiciones descritas para 1,3-dioxolano-2-acetonitrilo, y productos único aislado por cromatografía preparativa como un líquido incoloro: n^{25}_{D} blanco 1.4122, d^{25}_4 1.001, en la literatura n^{25} 1.4124 (no reporta densidad); MR calculado 28.32, fundido 28.35. El espectro de masa muestra picos mayores a m/e 114, 83, 75 y 47, indicando un gem-dimet-oxipropionitrilo. El BP (capilarmente) Ca 196° (674 mm) estuvo en buen acuerdo con los valores extrapolados $191 \pm 2^\circ$ de medición Murahashi's de 92.5° (30mm) para los isómeros 2-2-dimetoxi (valores de n^{25} , d^{25} , y punto de ebullición para el isómero 1-1-son remotos de estos valores. Esta asignación estructural se confirmó por el espectro de NMR el cual muestra un doblete (2H) a δ 2.67, un singlete (6H) a 3.38 y un triplete (1H) a 4.66.

1,4-dioxaspiro-(4,5)decano.- Una mezcla de ciclohexeno y etanodiol (1:4 por volúmen), conteniendo PdCl_2 0.028M y CuCl_2 0.117M, se homogenizó por adición de 5 partes de 1,4-dioxano, y ésta solución se agitó por 2 hs. a 50° bajo 3 atm de oxígeno para producir un solo producto, un claro líquido incoloro con alta ebullición, de tiempos de residencia y espectro infrarrojo (solución de CCl_4) idénticos con los auténticos de 1,4-dioxaspiro-(4,5)-decano preparado por la condensación ácida catalizada de ciclohexanona con etanodiol.

3,3-dietoxitetrahydrofurano.- El 2,5-dihydrofurano de 8.4% por volúmen en etanol conteniendo PdCl_2 0.020M y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.100M se agitó por 2 hs. a 50° bajo 3 atm de oxígeno. El análisis mostró que el dihydrofurano sufrió una conversión de 97%, produciendo principalmente (86% por GC de área) un claro líquido incoloro mostrando solo absorciones C-H, C-C y C-O en el infrarrojo. El etoxi agrupado ensayó cálculos para $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ fue de 2.00, fundido 1.91.

Análisis. Cálculos para $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$: C, 60.0; H, 10.07. Fundido: C, 60.02; H, 10.05.

2-metil-1,3-dioxano.- El etileno se dejó reaccionar bajo las condiciones descritas para la preparación de 2-metil-1,3-dioxolano, excepto por la sustitución de 1,3-propanodiol por etanodiol. El producto principal fue establecido por n_D^{25} 1.4114, d_4^{20} 0.9701, M_r calculado 26.38, fundido 26.17.

2-n-butyl-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol.- Una mezcla de 1-hexeno y glicerol (1:2 por volúmen), conteniendo PdCl_2 0.020M y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.100M se homogenizó por adición de 3 partes de metanol y ésta solución se agitó por 2 hs. a 50° bajo 3 atm de oxígeno. En adición a hexanona, el producto principal fue un líquido claro, incoloro de tiempo de residencia y espectro infrarrojo ---

(solución CCl_4) idénticos con los auténticos de 2-n-butil-2metil-1,3-dioxolano-4metanol, preparado por la condensación ácida catalítica de hexanona y glicerol.

Solvólisis de etil vinil éter, vinil acetato y cloruro de vinilo.- Cuando 10% por volúmen de etil vinil éter en etanol seca luenta a 50° por 2 h solo se forman trazas de acetal, pero con la adición de una gota de HCl acuoso concentrado a 50ml ó CuCl_2 0.10 M ó PdCl_2 0.20M el vinil éter sufre una conversión de 98% en acetal. El vinil acetato 20% por volúmen en etanol es estable puesto en la noche a 50° , pero una solución paralela conteniendo CuCl_2 0.100M sufre una conversión del 56% en una mezcla equimolar de acetal y acetato de etilo (basado en el áreas GC). El cloruro de vinilo (aproximadamente 5% en volúmen) es similarmente estable en etanol puro a 50° pero en presencia del CuCl_2 0.10M sufre una conversión sustancial en acetal. Con PdCl_2 0.020M y CuCl_2 0.100M el cloruro de vinilo produce una mezcla de acetal y cloro acetaldehído dietil acetal en proporción 10:1.

III.10. OXIDACION RAPIDA DE α -OLEFINAS
 SUPERIORES A CETONAS USANDO PdCl_2 ¹⁰
 Y COMO SOLVENTE SULFOLANO ACUOSO

Cuando la larga cadena y substitución de olefinas son aumentadas, un descenso completo en la velocidad de su oxidación con catalizador de PdCl_2 ocurre. Cadenas largas de α -olefinas son oxidadas a metilcetonas muy lentamente solo en solución acuosa de PdCl_2 . Clement y Selwitz encuentran que la velocidad de oxidación de olefinas superiores es aumentada en solución acuosa de N,N-dimetilformamida (DMF) mientras que las isomerizaciones de la doble ligadura son disminuidas. En un estudio de oxidación de olefinas con el sistema Clement-Selwitz, consistentemente experimentamos la hidrólisis de DMF durante las oxidaciones. Esto resulta en la evolución de CO_2 (de la oxidación de ácido fórmico) y la formación de $\text{PdCl}_2(\text{HNMe}_2)_2$. Eventualmente, el catalizador PdCl_2 se convierte completamente en veneno.

Como ilustran los resultados dados en la tabla I para la oxidación de 3,3-dimetil buteno-1, la oxidación rápida se puede llevar a cabo en 3-metil sulfolano acuoso (3-metil tetrametilsulfolano). De las combinaciones de los cuatro solventes enlistados en la tabla I, el sistema con 3-metilsulfolano acuoso es claramente superior con respecto a la velocidad de reacción y producción del producto. Los sulfolanos son químicamente muy estables, y su baja volaticidad permite fácilmente recuperar el producto. El sulfolano y 3-metilsulfolano pueden ser usados intercambiabilmente, solo que el sulfolano es menos expansivo y más fácilmente disponible. La N-metilpirrolidona (NMP) acuosa es un mejor solvente comparado al sistema DMF correspondiente, solamente el funcionamiento es menos satisfactorio que los sulfolanos. La oxidación es mucho más lenta solamente en medio acuoso.

TABLA I
 DEPENDENCIA DEL SOLVENTE EN LA OXIDACION
 DE 3,3-DIMETILBUTEN-1-ENO^a

Solvente (50ml)	H ₂ O ml	Tiempo de Reacción, Hr	Conversión del alqueno % ^b	Rendimiento de 3,3-dimetil-butan-2ona, % ^c
3-Metilsulfolano	7	1.4	~ 100	91
NMP	7	7.5	~ 100	79
DMP	7	8.0	~ 70	33
DMF	0	8.0	~ 70	58

a) Todas las soluciones contenian 200 m mol de 3,3-dimetilbut-1-eno, 20 m mol de PdCl₂, y 20 m mol de CuCl₂·2H₂O. Las reacciones fueron efectuadas a 70-80° bajo 40-99 psig de O₂. b) Estimado por glpc como $Wt / (Wt_{alqueno} + Wt_{cetona}) \times 100\%$. c) Rendimiento destilado basado sobre 200 m mol de 3,3-dimetilbut-1-eno.

El alqueno es alto para la proporción de PdCl₂, altas selectividad a la cetona se obtienen solo en conversión moderada de olefinas (e.g. entrada 1 en la tabla II). En oxidaciones con cambio de números similares de Pd, la alta selectividad a la cetona ocurre a la más alta del alqueno a la proporción de PdCl₂ (tabla II) cuando se observa baja selectividad, es el resultado de reacciones adicionales de la cetona. Dos sub-productos los cuales se pueden aislar son 1-cloro-3,3-dimetil butanona-2 y ácido 2,2-dimetil propiónico.

SECCION EXPERIMENTAL

El 3,3-dimetilbuteno-1 y los sulfolanos fueron producidos por Phillips Petroleum Co. y se usaron sin purificación. El PdCl₂ se compró en Engelharo Industries. Los otros restantes se obtuvieron comercialmente de alta pureza.

TABLA II
 SELECTIVIDAD DE CETONAS DE ALQUENOS GRANDES
 EN RAZON DE PdCl₂

Razón de moles de 3,3-dimetilbut-leno con PdCl ₂	Conversión del Alqueno, %	Número de Movimientos de Pd	Selectividad a 3,3-dimetilbu- tan-2-ona, %
421	24	101	96
211	59	123	81
100	100	100	77

Oxidación a pequeña escala de 3,3-dimetilbuteno-1. Los sol-
 ventos estudiados se hicieron en botella de aerosol compatible de
 6-Oz (177 ml.) equipada con un ^{pac}acero inoxidable y sello hermético
 por un anillo de goma de neopreno. La capa se ajusta con presión-
 calibrada y una válvula conectada a una fuente de oxígeno. Des-
 pués la botella se carga con los reactantes deseados, como descri-
 be la tabla I, la botella se presionó a 30-45 psig con oxígeno y-
 después se sumergió en un baño de aceite calentado a 70-80°C. La-
 mezcla se agitó magnéticamente, y cada vez que la presión a ca.80
 psig. Después de la terminación de la reacción se destiló, y todo
 el material de destilación fue redestilada, y la 3,3-dimetil buta-
 nona-2 se colectó a 100-106°.

Esta fracción de inmediato se analizó por GLPC en una colum-
 na de 6 ft x 0.125 pulgadas empacada con H₃ PO₄ al 10% SP-1200-1%
 en 80/100 Chromosorb W/AW con temperatura programada de 80-140° .
 Cada producción se muestra en la tabla I y es la suma de la cetona
 na producida contenida en éstas dos fracciones. La fracción a 100
 -106° fue 3,3-dimetil butanona-2 de 96-99%

En la tercer entrada de la tabla I, un análisis GLIC de la fase gaseosa en la botella después de completada la reacción mostró que es CO_2 en un 28%. El análisis se hizo en una columna de 20ft x 0.25 pulgadas empacada con Bis (2-metoxietoxil) etil éter al 20% en 28/80 Chromosorb P a 40° . La filtración de ésta mezcla de reacción antes de la destilación da 2.40 g (37%) de PdCl_2 (HNMe_2)₂ dorado contaminado con una pequeña cantidad de un sólido verde (un complejo de cobre?). El complejo tiene un espectro idéntico a la dimetil amina. La recristalización de la muestra de CH_2Cl_2 -pentano proporcionó cristales amarillos, con p.f. de $213-215^\circ$.

Análisis. Cálculo para $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$: C, 17.96; H, 5.28; Cl, 26.50; N, 10.48; Pd, 39.80. Fundido. C, 17.85; H, 4.93; Cl, 27.2; N, 10.48; Pd, 40.5.

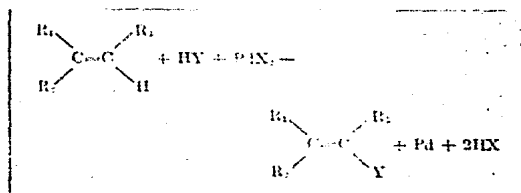
Oxidación de 3,3-dimetilbuteno-1 a grande escala. Un procedimiento similar se usó para las tres reacciones, aquí solo se da un ejemplo representativo. El 2,2-dimetilbutano, P.F. 49° , se presentó en un estandar interno inerte para controlar la pérdida de 3,3-dimetilbuteno-1, P.F. 41° debido a la evaporación. Unos 300 ml agitados en un autoclave 316-S.S. con una cápsula de vidrio se cargó con 67.2g (800m mol) de 3,3-dimetilbuteno-1, 0.34g (1.9m mol) de PdCl_2 , 0.66 y (3.9m mol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6ml. de HCl 0.4N, 50 ml de sulfolano, y 16.8 g de 2,2-dimetilbutano. La oxidación se llevó a cabo durante 2.5 hr., y cada vez la presión bajó a 250 psig, el oxígeno se adicionó hasta que la presión fué 310 psig. El reactor se enfrió a 25° por 2.5 hs. La mezcla producida se destiló a 1 mm con una olla a temperatura de 80° , y la destilación se atrapó a -78° . La porción orgánica de la destilación se redestiló a presión atmosférica, colectando 3,3-dimetil-buteno-1 y 2,2-dimetilbutano a $40-49^\circ$ y 3,3-dimetil-----

butanona-2 a 95-106°. La fracción alcano-alqueno se analizó por GLPC en una columna de 20 ft x 0.125 pulgadas empacada con Tris-1,2,3-(2-cianoetoxi) propano al 20% en 60/80 Chromosorb P. La recuperación del alcano fue de 14.0g (83.5%), y el alqueno recuperado fue 42.9g (63.9%). Asumiendo que la velocidad de evaporación es la misma para el alqueno y el alcano, la conversión actual de 3,3-dimetilbuteno-1 se calculó que es 23.5%. La producción total de 3,3-dimetilbutanona-2 fue 18.0g (selectividad del 95.8% basada en la conversión del 23.5% del alqueno),

En una conversión alta separada de la oxidación del alqueno dos de los más predominantes sub-productos se aislaron por GLPC preparativa y fueron identificados por sus espectros, NMR, y espectro de masas. El ácido 2,2-dimetilpropanóico se confirmó por comparación de su espectro con Sadtler Spectrum No 6353. El espectro y espectro de NMR de 1-cloro-3,3-dimetilbutanona-2 se comparó favorablemente con información de espectros publicados. Ambos compuestos tienen la propiedad de iones moleculares en sus espectros de masa.

III.11. OXIDACION DE OLEFINAS - CATALIZADOR DE SALES DE Pd-CARBON ACTIVO¹¹.

La oxidación de olefinas por iones metálicos es un método reciente para la síntesis de compuestos carbonílicos. Especialmente la oxidación del ion Pd se representa generalmente por la siguiente ecuación:



donde H-Y es un agente nucleofílico tal como el agua, ácidos carboxílicos, alcoholes, aminas, nitrilos, olefinas, e hidrocarburos aromáticos. Estas reacciones sin embargo, son estequiométricas, y generalmente la producción de productos es menos que la cantidad de Pd reducido que en la reacción directa de arriba.

Smidt y colaboradores (1959) estableció un nuevo sistema de catalizador para la oxidación de olefinas en compuestos carbonílicos usando un sistema redox PdCl₂-CuCl₂. Los agentes reoxidados por catalizadores de sales de Pd, otros como CuCl₂, son FeCl₃ --- Smidt y otros, (1959), derivados de la benzoquinona, nitratos metálicos y peróxidos de hidrógeno.

Por otra parte, hay varios ejemplos por medio de los cuales iones metálicos se oxidan por oxígeno con la acción catalítica de carbón activo a estados de oxidación superiores. Estos son Fe²⁺, Co²⁺ y Sn²⁺. Sin embargo, éstas reacciones están conducidas en aislados, no en presencia de agentes reductores tales como olefinas y alcoholes.

Las sales de Pd adsorbidas en carbón activo son excelentes-

catalizadores para la reacción de olefinas con oxígeno en presencia de vapor. En éste reporte asumimos que las sales de Pd, las cuales fueron reducidas directamente en la oxidación con olefinas y agua fueron reoxidadas por oxígeno con la acción catalítica de carbón activo; subsecuentemente, un nuevo sistema de catálisis se constituyó. Varios catalizadores característicos de carbón activo con una reoxidación catalítica y parámetros, los cuales afectaron éste sistema de reacción se estudiaron en fase vapor en un reactor con tipo de flujo convencional y con el método cíclico de oxidación-reducción. Este tipo de catálisis es también efectiva para la síntesis catalítica de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno.

EXPERIMENTACION

Aparatos y procedimiento. El aparato fue un reactor tubular de flujo convencional equipado con dispositivo para medir y controlar la temperatura o cantidad de flujo. Un aparato experimental con un sistema de gas circulado fue también usado para medir la cantidad de oxígeno adsorbido. El reactor fue un tubo de vidrio (500 mm de largo, 16 mm i.d.) con una funda termopar junto con el eje central. Se calentó con un horno eléctrico o baño de aceite. El catalizador pesado se cargó, el lecho fijo fue de 1-20 g. Arriba y abajo de la zona del catalizador, unas esferas de vidrio de 1-2 mm de diámetro fueron empaquetadas. El agua se alimentó con microalimentador y se evaporó a la parte superior del reactor. La mezcla de gases reactantes se pasó después directamente al lecho del catalizador. Los productos líquidos se enfriaron en trampas enfriadas con agua.

Cuando se usó el aparato con sistema de circulación, la mezcla de gas fluyente se circuló al orden de flujo de casi 210 ml/min. El descenso en la presión del sistema se balanceó por la adi

ción de la mezcla de gas de etileno y nitrógeno. La fig. 1 muestra la lámina de flujo del aparato.

Análisis. Los productos orgánicos se analizaron por cromatografía de gas unido con un detector de flama de ionización con el uso de una columna de tres metros empacada con dinonil ftalato al 20% ó celite. Una cromatografía de gas en dos etapas con columnas empacadas con cedaso molecular 5A y silica gel se usó para analizar oxígeno, nitrógeno, CO, CO₂ y etileno. El acetaldehído se analizó por volumetría con uso de hidrocioruro de hidroxilamina después de la adsorción con agua.

Materiales. Etileno y propileno (pureza de 99.9%) se alimentaron al reactor y después se pasaron directamente por CaCl₂ y carbón activo.

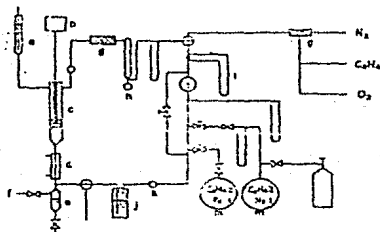


Fig. 1. Lámina de flujo de aparatos: (a) Alimentación de agua, (b) control de temperatura, (c) reactor, (d) camisa de agua, (e) líquido contenido, (f) circulación, (g) secado para reactivos gaseosos, (h) contador de película de jabón, (i) bomba de recirculación, (j) acetaldéhid absorbido, (k) muestra de gas producido, (l) orificio de flujo contador, (m) gas contenido.

El oxígeno y nitrógeno comercialmente disponibles se trataron también con CaCl₂ y carbón activo antes de alimentarlos. El -

cambio del ion del agua como uno de los materiales crudos.

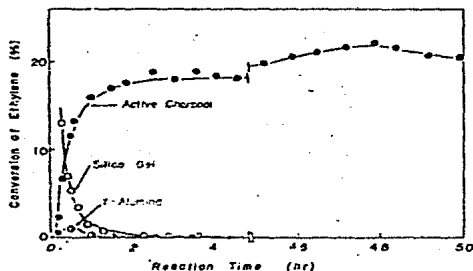


fig. 2. Efecto de transporte en la oxidación de etileno sobre PdCl_2 -transporte (Pd wt %). Temperatura 110°C ; relación molar, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 4:1:6.5$; ●; PdCl_2 -carbón activo; ○; PdCl_2 -sílice gel; ◐, PdCl_2 - γ -alúmina.

El carbón activo comercialmente disponible, se hizo de madera, carbón de piedra y cascara de coco.

Catalizadores. Catalizador de PdCl_2 -carbón activo. El PdCl_2 (0.84g) se disolvió en 300 ml de HCl 1N (solución A). El carbón activo, el cual se hirvió con HNO_3 diluido y después lavado con agua pura, se mezcló con 200 ml de HCl 1N (mezcla A) y se hirvió por 10 min. Después la mezcla A se enfrió a temperatura ambiente, la solución A se agregó con agitación (mezcla B). La mezcla B se hizo a la izquierda permaneciendo de 24-48 hr. a temperatura ambiente. El PdCl_2 en la solución se adsorbió completamente en el carbón activo. El carbón activo soportando el PdCl_2 se lavó con 200 ml de agua pura y después se secó a 150°C por 6 hr. en vacío.

El catalizador preparado de PdCl_2 -carbón activo contiene poco de HCl libre, y la proporción atómica de cloro y paladio es casi de 2 a 2.2.

Catalizador de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -carbón activo. El acetato de Paladio (1.01g) se disolvió en 300 ml de ácido acético puro (solución B). El carbón activo se hirvió en 100 ml de ácido acético por un corto tiempo y enfriado a temperatura ambiente (mezcla C). La solución B se vertió en la mezcla C y se dejó permanecer por 48 hs. En algunos casos la mezcla se calentó a 100-110 °C por varias horas para completar la adsorción. Así, el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ se adsorbió completamente sobre el carbón activo. El líquido madre se filtró después, y el catalizador resultante se secó a 130 °C por 5 horas en vacío.

Otras sales de Pd fueron adsorbidas sobre carbón activo en la solución del ácido correspondiente al anion de la sal y se trataron en forma similar.

RESULTADOS Y DISCUSION

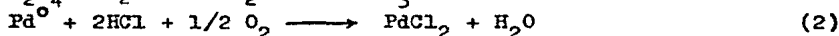
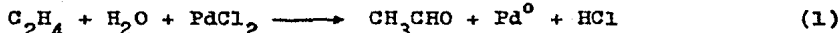
El producto principal fue acetaldehído. Pequeñas cantidades de butenos, CO_2 , y metil etil cetona se formaron como sub-productos.

Efectos de las pruebas. La oxidación de etileno se hizo con tres tipos de catalizadores, a saber, PdCl_2 -carbón activado, PdCl_2 -sílica gel y PdCl_2 -alúmina. Los resultados se muestran en la fig. 2. El PdCl_2 es catalíticamente activo solo cuando es soportado sobre carbón activo. La actividad y selectividad del catalizador se mantuvieron substancialmente constantes por 50 hs. La selectividad del acetaldehído fue en el rango de 92-95%.

La cantidad molar del acetaldehído formado fue mayor que 2000 veces el PdCl_2 y el orden de producción de acetaldehído fue mayor que 40 mol/mol de PdCl_2 por hora. Esta selectividad puede ser elevada a casi 200, bajo igual presión normal por selectividad de condiciones propias de preparación del catalizador y reacción de oxidación, e.g. adsorción de PdCl_2 en solución diluida y

reacción a baja temperatura. Otras pruebas tienen pequeña acción catalítica, solo un poco de la gran cantidad molar de acetaldehído por mol de PdCl_2 se formó con el catalizador de PdCl_2 -silica gel. El Pd metálico finalmente dispersado es disuelto lentamente en soluciones acuosas ácidas en presencia de oxígeno con las sales de Pd. El Pd metálico sobre silica gel parece ser una partícula extremadamente fina.

Posiblemente, la oxidación de la olefina (ecuación 1) y reacciones de reoxidación (ecuación 2) ocurren simultáneamente sobre carbón activo en éste sistema catalítico.



La cantidad de cloruro de hidrógeno el cual se liberó del catalizador durante la reacción fue casi 0.1 mol % del soporte de PdCl_2 por una hora.

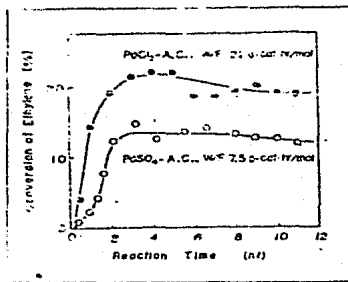


Fig. 3. Oxidación de etileno sobre sal de paladio-carbón activo (Pd lwt %). Temperatura, 110°C ; - proporción molar, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 4:1:7$.

Sales de Pd y sales de metales del grupo del Pt

La fig. 3 muestra los resultados de la oxidación de etileno con PdCl_2 y PdSO_4 soportados en carbón activo. El PdSO_4 sobre carbón activo da 350 moles de acetaldehído por mol de PdSO_4 por 12 h.

horas y puede ser un catalizador prometedoramente excelente.

Otras sales de Pd también tienen actividad catalítica cuando se soportan sobre carbón activo. La tabla I muestra los resultados sobre varios catalizadores de sales de Pd. El PdCl_2 es más activo, solo su temperatura óptima es inferior a 100°C . La actividad del catalizador de PdCl_2 disminuye marcadamente con un aumento en la temperatura. Entendemos éste fenómeno con resultados: la reacción (ecuación 1) procede de acuerdo al mecanismo similar al propuesto por Henry (1964), Jira y colaboradores (1966), ó Dozono y Shiba (1963) en ésta reacción gas-sólido. Por consiguiente, 2

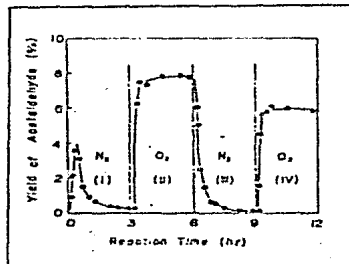


Fig. 4. Reacción del etileno sobre PdCl_2 -carbón activo (Pd 0.5 wt%). Temperatura, 110°C ; relación molar, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2(\text{N}_2):\text{H}_2\text{O} = 3:1:8$.

ó 3 moléculas de agua participan en la formación de una molécula de acetaldehído. En éste sistema de reacción, las moléculas de agua serían adsorbidas en el catalizador antes de la reacción, mientras la adsorción del agua disminuye con un aumento en la temperatura; por lo tanto, la velocidad aparente de la reacción disminuye con un aumento en la temperatura.

Otros grupos metálicos del grupo del Pt en carbón activo podrían también efectuar la reacción de tipo Wacker, solamente que sus actividades fueran bajas y disminuyeron rápidamente. El ordi-

den de actividad fue $\text{PdCl}_2 > \text{RhCl}_3 > \text{RuCl}_3 > \text{IrCl}_3 > \text{PtCl}_4 \approx 0$.

Tabla I. Oxidación de etileno sobre catalizador de sal de Pd-carbón activo.

Pd contenido como catalizador, 0.5 wt %

Relación molar, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3.75:1.0:6.0$

Tiempo de contacto, 7.4g-cat.h/mol

		Productos, 10^{-3} mol/g-cat.h			
Catalizador		95 °C	110 °C	125 °C	140 °C
PdCl ₂ -carbón activo	CH ₃ CHO	8.48	6.10	1.41	0.68
	CO ₂	0.042	0.036	0.016	0.036
	C ₄ H ₈	0.012	0.025	0.045	0.036
PdSO ₄ -carbón activo	CH ₃ CHO	1.61	4.28	4.44	3.30
	CO ₂	0.015	0.056	0.046	0.052
	C ₂ H ₄	Trazas	0.005	0.024	0.038
Pd(OAc) ₂ -carbón activo	CH ₃ CHO	0.486	1.046	0.492	0.065
	CO ₂	0.029	0.033	0.026	0.025
	C ₄ H ₈	Trazas	0.003	0.005	0.012
Pd(NO ₃) ₂ -carbón activo	CH ₃ CHO	0.524	1.478	0.750	0.536
	CO ₂	0.013	0.032	0.025	0.028
	C ₄ H ₈	Trazas	Trazas	0.008	0.012

Comportamiento de compuestos del Pd. En la tabla II, probamos la oxidación de etileno por la reducción preliminar del catalizador. Pruebas (a-c) y (d-h) fueron conducidas con el mismo catalizador, respectivamente. El catalizador original dio una conversión del etileno del 21.6%, y la adición del cloruro de hidrógeno al catalizador tuvo como resultado la inhibición de la reacción como muestra (b) y (c).

En los experimentos de pruebas (d-h), varios pretratamientos se hicieron sucesivamente con el mismo catalizador. La actividad del catalizador disminuye mercadamente con la reducción abansada,

Tabla II. Actividad del catalizador vs.
varios tratamientos

Catalizador, PdCl_2 -carbón activo, Pd 1 wt%

Relación molar, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 4:1:10$

Treatment	Temp. °C	Conversion of C_2H_4 , %	Selectivity of CH_3CHO , %
a) Catalizador original	120	21.6	90
b) HCl adicionado : HCl, 0.042 mmol/g-cat	110	6.5	85
c) HCl adicionado HCl, 0.52 mmol/g-cat	110	1.2	90
d) Reducción con H_2 : 180°C, 4 hs	121	13.6	95
e) Reducción con H_2 : 280°C, 4 hs	118	0.8	68
f) Adición de HCl: P_{HCl} 0.006 atm	115	0.1	85
g) Purga de N_2 : 130°C, 3 hs	120	14.0	75
h) Purga de N_2 : 130°C, 3 hs	110	19.1	95

solamente la actividad de este catalizador desactivado es fácilmente renovada por acción del cloruro de hidrógeno en el gas alimentado. De éstos resultados, la especie activa del catalizador es el ion Pd(II) , y la acción catalítica está basada en una clase de sistema rédox compuesto por Pd, ácido y carbón activo.

En reacciones del tipo Wacker la oxidación y reoxidación de

olefinas procede independientemente (Smidt y otros, 1959). El mismo fenómeno se observó con nuestro sistema catalítico. Varios experimentos con y sin oxígeno fueron probados como muestran las figuras 4-8. En la fig. 4 por ejemplo, el N_2 en las columnas medias (I) y (II) de gas libre no contiene oxígeno y está compuesto de etileno, nitrógeno y agua. Más de cuatro moles fueron producidas -

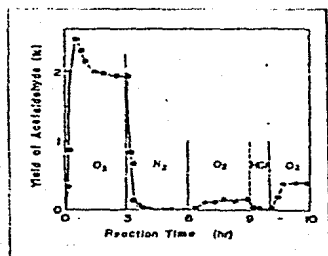


Fig. 5. Reacción de etileno sobre $PdCl_2$ -silica gel (Pd 0.5 wt %). Temperatura, $115^\circ C$; tiempo de contacto 8.5 g-cat.hr/mol; proporción molar, $C_2H_4 : O_2(N_2) : H_2O = 3 : 1 : 8$.

por una mol de $PdCl_2$ igual que cuando no se alimentó con oxígeno. Esto parece ser causado por la reoxidación Pd reducido con oxígeno adsorbido sobre el carbón activo.

La cantidad de cloruro de hidrógeno el cual viene del catalizador en éstos experimentos están contenidos en la tabla III. Una cantidad considerable de cloruro de hidrógeno sale cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. Cuando se agrega oxígeno en lugar de hidrógeno, la actividad catalítica aumenta rápidamente, solo la producción de acetaldehído en estado constante es de 60-70% ó más, como se comparó con el ultimo experimento de oxidación.

El catalizador de $PdCl_2$ -silica gel muestra un comportamiento

Tabla III. Influencia del ion cloruro durante
varias condiciones de reacción.

Experimento	Catalizador	Temp. °C	<u>Influencia del ion cloruro, mmol</u>				
			I	II	III	IV	V
Fig.4	PdCl ₂ -carbón ac- tivo	110	0.34	0.10	0.39	0.07	
Fig.6	PdCl ₂ -CuCl ₂ -SiO ₂	120			0.012	0.022	0.008
Fig.7	Na ₂ PdCl ₄ -carbón activo	120	0.03	0.20	0.31	0.30	
Fig.8	PdCl ₂ -carbón ac- tivo	85		0.005		0.005	
Fig.8	PdCl ₂ -carbón ac- tivo	125		0.50		0.30	

similar como se ve en la fig. 5, solo la actividad restaurada baja. El $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-silica}$ gel catalizador (Fig.6) exhibe actividad alta similar a la del catalizador $\text{PdCl}_2\text{-carbón activo}$, solo su actividad disminuye más rápidamente que la del catalizador de carbón activo.

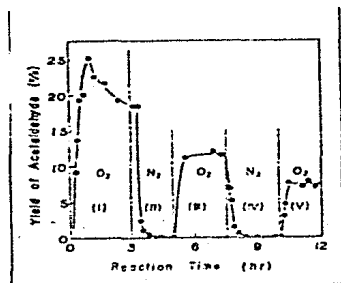


Fig.6. Reacción de etileno sobre $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-silica}$ gel (Pd 0.5wt%, razón Cu/Pd, 5/1). Temperatura, 120°C , tiempo de contacto, 8.5 g-cat. hr/mol; razón molar, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2(\text{N}_2) : \text{H}_2\text{O} = 3:1:8$

En el experimento mostrado en la Fig.7, el Na_2PdCl_4 se usó como el PdCl_2 original distinguiendo la cantidad total de ion cloruro en el catalizador. En éste caso el Na_2PdCl_4 se disolvió en agua pura y fue adsorbido sobre carbón activo. Después que la adsorción de PdCl_2 se completó, la cantidad de ion cloruro (en la forma de NaCl) en solución acuosa fue determinado. La cantidad de ion cloruro alimentada como Na_2PdCl_4 , menos la cantidad de ion cloruro presente en la solución acuosa, el cual se determina arriba, pudo igualarse a la cantidad de ion cloruro sobre el carbón activo.

Estos resultados muestran que el Pd reducido es bastante estable y es reoxidado fácilmente con oxígeno cuando se presenta

sobre carbón activo también como en silica gel con CuCl_2 . Solamente el Pd reducido sobre silica gel sin CuCl_2 rápidamente se pierde el anion como cloruro de hidrógeno (Los datos no se muestran), agregado a las partículas de Pd (Las cuales pueden ser observadas con el micrografo de electrón), y consecuentemente se pierde irreversiblemente la actividad catalítica.

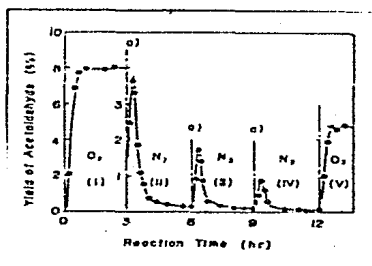


Fig. 7 Reacción de etileno sobre Na_2PdCl -carbón activo (Pd 0.5 wt%). Temperatura, 120°C ; tiempo de contacto, 8.5 g-cat. hr/mol; razón molar $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2(\text{N}_2):\text{H}_2\text{O} = 3:1:8$; a) tratamiento de $\text{HCl} + \text{O}_2$, 1hr.

Bajo un estado reducido, el ion cloruro parece ser extremadamente inestable, quizá debido a la ausencia de atracción Coulombica, y consecuentemente, la migración de los sitios activos en la superficie de catalizador y el flujo del lecho del catalizador. El anion de Pd perdido no puede ser largamente reoxidado debido a la alta barrera del potencial de oxidación, solamente hasta después de 3hr. de reducción con etileno y vapor, el catalizador aun tiene una actividad de 60-65% comparada con la del catalizador original. La desactivación del catalizador por oxidación cíclica y reducción es fácilmente restaurada por tratamiento con oxígeno y cloruro de hidrógeno (Fig. 8). Parece razonable considerar que el carbón activo tiene cloruro de hidrógeno del átomo de Pd

proxima e impide la agregación del compuesto de Pd reducido.

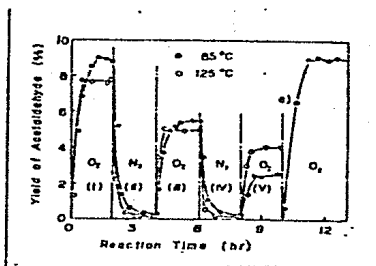


Fig. 8. Reacción de etileno sobre PdCl₂-carbón (Pd 0.5 wt%); tiempo de contacto, 8.5 g-cat.-hr/mol; ●: Temperatura, 85°C razón molar, C₂H₄:O₂(N₂):H₂O:N₂= 3:1:4: 4; ○: Temperatura, --- 125°C; razón molar, C₂H₄:O₂(N₂):H₂O=3:1:8; a) tratamiento de HCl+O₂, 125°C, 1 hr.

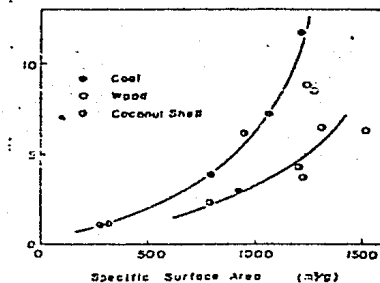


Fig. 9 Efecto del carbón vegetal activo en la oxidación de etileno con PdCl₂-carbón activo - (Pd 0.5 wt%). Temperatura, 100°C tiempo de contacto 7.5 g.cat.hr/mol; razón molar C₂H₄:O₂:H₂O=4:1:5.5

Los experimentos mostrados en la fig. 6 indican que el paladio sobre silica gel es lentamente oxidado por oxígeno en presencia de cloruro de hidrógeno, y la reacción tipo Wacker es grandemente acelerada por CuCl_2 .

Efecto del cloruro de hidrógeno. Excesos de cloruro de hidrógeno dan como resultado una marcada inhibición en la reacción-homogénea tipo Wacker (Smidt. et.al.1959).

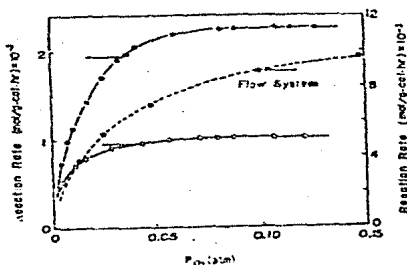


Fig 10. Efecto de la presión de oxígeno sobre la velocidad de reacción. Catalizador, PdCl_2 -carbón activo (Pd 0.5 wt%)
 ●: Temperatura, 105°C ; $P_{\text{H}_2\text{O}}$, 0.57 atm; $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$, 0.23 atm; ○ : Temperatura, 105°C $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 0.57 atm; $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$, 0.10 atm; ▲ : temperatura, 100°C $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 0.5 atm; $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$, 0.3 atm.

En ésta reacción una pequeña cantidad de cloruro de hidrógeno libre sobre carbón activo también inhibe la reacción marcadamente, como se muestra en la tabla II. Sin embargo, el catalizador envenenado por cloruro de hidrógeno es fácilmente reactivado por purga con corriente de nitrógeno a casi 130°C ; por lo tanto, parece que la afinidad del cloruro de hidrógeno por el Pd Cl_2 so-

bre carbón activado no es por consiguiente fuerte y es fácilmente removido por purga de nitrógeno.

El mecanismo de inhibición debido al cloruro de hidrógeno — es atribuido a la coordinación del ion cloruro con el PdCl_2 y, — consecuentemente, al disturbio de la coordinación de olefinas y — y agua como se mostró previamente (Henry, 1964; Jira et. al., 1966).

TABLA IV EFECTO DE CARBONES VEGETALES

ACTIVOS SOBRE LA ACTIVIDAD

PdCl_2 -carbón activo, Pd metálico 0.5 wt%

Temperatura, 101°C

Razón molar, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 6$

Tiempo de contacto, 10.2 g-cat.h/mol

Prueba	Material crudo de carbón activo	Area de Superficie Especifica, m^2/g	Velocidad de forma- ción $10^{-3}\text{mol/g-cat.hr}$		
			CH_3CHO	C_4H_8	CO_2
110	carbón	277	1.15	Trazas	Trazas
111	carbón	318	1.16	Trazas	Trazas
092	carbón	790	3.87	0.004	0.020
091	carbón	925	2.92	0.025	0.055
097	carbón	1070	7.18	0.008	0.077
095	carbón	1220	11.63	0.019	0.055
100	Madera	1240	8.79	0.015	0.075
090	madera	1280	8.42	0.012	0.056
094	madera	1520	6.25	0.002	0.056
108	Cáscara de coco	785	2.32	0.453	0.045
098	cáscara de coco	952	6.15	0.020	0.014
109	cáscara de coco	1199	4.28	0.720	0.050
099	cáscara de coco	1220	3.67	0.020	0.036
093	cáscara de coco	1310	6.50	0.039	0.012

Por otra parte el cloruro de hidrógeno es el agente necesaa--

rio de reoxidación. Conformemente, la desactivación directa del catalizador por pérdida del ion cloruro, como cloruro de hidrógeno es restaurada bajo las condiciones de reacción por adición de cloruro de hidrógeno libre a los materiales alimentados y removidos después del exceso. [(Fig. 8a) y tabla II (f,g)].

Efectos del carbón activo.- Varios carbones activos los cuales adsorbieron la misma cantidad de PdCl_2 , fueron probados para la oxidación de etileno, como se muestra en la tabla IV. Entre ellos, el carbón activo hecho de carbón de piedra tiene la mejor actividad. Sin embargo, éste tiene más impurezas inorgánicas tales como SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y CaO , después aquellos hechos de madera o cáscara de coco, éstas sustancias parecen no tener influencia especial sobre la reacción cinética. Por otra parte, la actividad aumentada con el área de superficie específica como muestra la fig. 9. Asumimos que el PdCl_2 fue bien dispersado sobre el carbón activo hecho de carbón de piedra o aquellos que tienen un área de superficie grande, solamente los detalles no fueron claros.

Efectos de la presión de oxígeno sobre la velocidad de reacción.- El efecto de la velocidad de oxígeno sobre la velocidad de reacción, se estudió por un sistema de recirculación tipo de flujo. En éste experimento la velocidad de adsorción del gas corresponde a la velocidad de reacción. Las presiones parciales de etileno y vapor fueron mantenidas constantes, sin considerar la presión de oxígeno.

Los resultados son mostrados en la fig. 10. La reacción en el sistema de recirculación fue en estado constante experimentalmente. La presión de oxígeno afectó la velocidad de reacción solo cuando fue baja. De la fig. 10, parece razonable que la reacción-2 procede más rápidamente después de la reacción 1. Por lo tanto,

casi todo el paladio sobre carbón activo, fue en el estado de oxidación bajo las condiciones de reacción usuales, y una cantidad considerable de paladio reducido estuvo presente solo cuando la presión de oxígeno fue baja. Estas observaciones y consideraciones pueden ser analizadas cualitativamente con la teoría de equilibrio dinámico entre la reacción 1 y 2, la cual es catalogado para ser reportado en un futuro proximo.

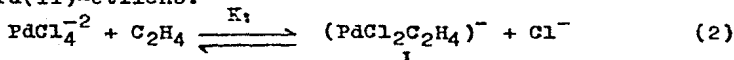
Como una generalización, la acción catalítica de carbón activo es concluido para ser basada en la pertenencia de cloruro de hidrógeno formado directamente de la reaccion 1 cerca del Pd, la estabilización del compuesto del paladio reducido para prevenir agregado y la rápida reoxidación del compuesto de paladio reducido por la activación de oxígeno.

III.12. OXIDACION DE OLEFINAS POR Pd(II)
 EFECTOS DE ESTRUCTURA EN PROPORCION
 DE SOLUCION ACUOSA¹².

La expresión proporcionada para el cloruro de Pd(II) en la oxidación de etileno a acetaldehído es

$$\frac{-d [C_2H_4]}{dt} = \frac{K'K_1 [PdCl_4^{-2}][C_2H_4]}{[Cl^-]^2 [H^+]} \quad (1)$$

donde K_1 es el equilibrio constante para la formación de un π -complejo de Pd(II)-etileno.



Los efectos del isótopo de deuterio indicaron que ésta proporción fue mejor ajustada por un mecanismo en el cual la fórmula-determinante es la inserción de etileno en un Pd-OH en la cadena para dar un oxipaladio aducto, la descomposición del aducto por acetaldehído es rápida.

Este reporte describe un estudio del efecto de la estructura de la olefina en K_1 , el cual proveería un conocimiento profundo en la naturaleza de la reacción insertada.

La cinética de la oxidación del propileno a acetona a sido reportada. Sin embargo, los valores de K_1 no fueron determinados, así que el efecto de la estructura de la olefina en la formación de π -complejos no fue separado del efecto de la estructura de la olefina en la descomposición del π -complejo.

RESULTADOS

El reactor de mayor eficacia, mezcla de gas líquido, usado previamente para estudiar la oxidación del etileno fue empleado en éste estudio. Como con etileno, una muy rápida absorción de olefina. La olefina inicial llevada a cabo fue más grande que la requerida para saturar la solución con gas. Asumiendo ésta limpia inicial llevada a cabo resultó de un equilibrio análogo representado-

por la ecuación 2, valores de K_1 lo que recuerda constantemente - con cambios de $[Cl^-]$ que pudieran ser calculados por todos los estudios de la olefina. El isobuteno inicial llevado a cabo, dentro del error experimental, lo mismo que la solubilidad, por lo que los valores de K_1 no pudieron ser calculados para ésta olefina. Los dos los valores medidos fueron hechos a 25° .

Por variedad de $[Cl^-]$ y $[H^+]$ la forma proporcionada por la olefina más lenta llevada a cabo, la que resultó en la destitución del paladio metálico, fue mostrada para ser idéntica con la encontrada para etileno (eq.1). Los valores de K_1 y K' están enlistados en la tabla I. El valor para etileno se incluye por comparación. El isobutano no está incluido, ya que K_1 fue muy pequeña para ser medida y de éste modo K' no pudo ser calculada. Además de lo más lento de la oxidación y la complicación de la hidración, sobre todo la expresión cinética para la oxidación del isobuteno no fue determinada. Así, será diferente de lo encontrado para las otras olefinas (eq.1).

Los valores de K_1 y K' recordados constantemente para mezclas de reacción en las cuales $[Cl^-] > 0.1M$. Una menor concentración de valores de K_1 y K' empujan apreciablemente hacia valores menores. Esta variación probablemente resulta de la formación de dímeros π -complejos. Un cambio en el valor ha sido reportado para la oxidación del ion cloruro.

La no determinación de productos de reacción fueron hechas - ya que el propileno ha sido reportado para dar acetona como el producto principal y los butenos han sido reportados para dar metil-etil cetona como el producto principal.

DISCUSION

Basados en argumentos presentados previamente, el mecanismo propuesto para la oxidación se da por las ecuaciones 3 a 6 ($R=H,-$

CH₃, ó C₂H₅).

Ya que las diferencias en la formación del π -complejo (K₁) - se separan al obtener K', el efecto del valor en la estructura debe ser operativo en las ecuaciones 3,4 y 5. Ciertamente la estructura de la olefina no debería ser esperado que tuviera cualquier efecto grande en K₂ o K₃. En cualquier caso, los efectos inductivos tienden a cancelar desde las especies en la ecuación 3 y 4 y los efectos en K₂ y K₃ serían de signos opuestos. Así, cualquier gran efecto de la estructura de la olefina en valor sería reflejada por cambios en K₂

Tabla I Valores de K₁ y K'^a

Olefina	K ₁ ^b	K', c M ² seg ⁻¹ x 10 ⁵	Solubilidad de la olefina, mM
Etileno	17.4	20.3	2.67
Propileno	14.5 ± 1.5	6.5 ± 0.09	2.67
Cis-2-buteno	8.7 ± 0.5	3.5 ± 0.4	3.92
Trans-2-buteno	4.5 ± 0.5	7.5 ± 0.9	3.74
1-buteno	11.2 ± 1.1	3.5 ± 0.4	2.59

^a M=2.0 (ajustada con NaClO₄), ^b promedio de al menos cuatro pruebas

^c Promedio de al menos ocho pruebas.

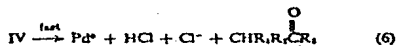
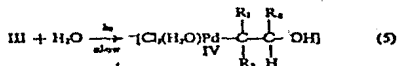
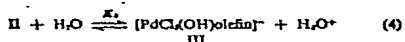
El efecto actual de la estructura de la olefina en valor mostrado en la tabla I es pequeño, así que, de hecho una larga aceleración de valor no es observada con incremento de significado en substitución que la inserción de la reacción tiene poco ion carbono en el estado de transición. Este resultado es consistente con una concertada adición no polar de cuatro centros para el valor de terminado del paso de la oxipaladación de la oxidación.

Una oxipaladación aducto intermedia a sido también sugerida-

como un intermediario en el ion tálico en la oxidación de olefi--
nas y la evidencia cinética indica su formación en la valoración--
determinante. Así, desde la oxipaladación el aducto es el valor -
determinante de la oxidación de la olefina por Pd(II), podemos --
comparar el mecanismo de oxitalación y oxipaladación con oximercu--
ración en la cual se forman aductos estables.

El valor bajo para la oximercuración y oxitalación contiene
inhibición de protón en término no complicado como el de oxipala--
dación, así que la expresión cinética para éstas dos primeras oxi--
metalaciones es:

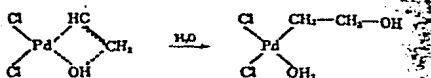
$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = K_2[M^{+n}] [C_2H_4]$$



Además de eso, el efecto de la estructura de la olefina en--
éstas dos reacciones es completamente diferente de aquellos encon--
trados para la oxipaladación. La oxitalación es mayormente acela--
rada por sustitución en los carbonos de vinilo, la reacción del -
propileno es más o menos 150 veces en proporción al etileno y del
isobuteno más o menos 1000 veces en proporción al propileno. La -
oximercuración tiene el mismo efecto cualitativo de estructura o--
proporción como oxitalación, implica que los mecanismos de éstas -
dos oximetalaciones son semejantes, un resultado el cual no es --
sorpresivo ya que los dos iones metálicos son isoeléctricos.

Por esto, mientras la oximercuración y la oxipaladación apa--
rentemente tiene lugar por recolocación de un π -complejo metal--

olefina a un insipiente ion carbonio, el cual reacciona con agua



La oxipaladación ocurre por inserción de la olefina de un metal-- π -complejo de formación con Pd(II) u otro de carga positiva más alta en el ion metal en la oximercuración y oxitalación.

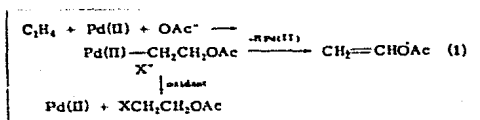
Las disminuciones en K' son pequeñas, y difíciles de señalar a cualquier causa específica. Probablemente resulten de la combinación de efectos estéricos y electrónicos, y estudios que podrían ser cargados con olefinas con los mismos requerimientos estéricos, pero con diferentes valores de σ antes que los dos efectos puedan ser separados, el valor más alto de K' para trans-2-buteno sobre cis-2-buteno es inesperado, pero aparenta ser real.

Los cambios en K_1 para varias olefinas son cualitativamente los mismos que aquellos reportados para π -complejos en formación con Ag(I). Cualitativamente la diferencia entre las varias olefinas son más pequeñas con Pd(II). Sin embargo, de nuevo, las contribuciones de los dos efectos estérico y electrónico no pueden ser fácilmente separados.

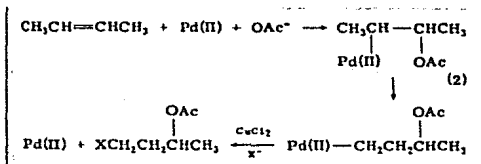
III.13. COMPARACION DEL CLORURO DE PALADIO CON OTRAS SALES DE METALES NOBLES EN LA OXIDACION PROMOVIDA EN CLORURO DE COBRE (II) EN ACIDO ACETICO¹³.

La oxidación de olefinas a éster saturado o a productos de éter por medio de sales de Pd(II) más otros oxidantes, tales como CuCl_2 , $\text{Tl}(\text{OAc})_4$, AuCl_3 , NO_3^- , KCrO_7 , Br_2 , Cl_2 ha sido ahora materia de varios estudios. El mecanismo más razonable consistente -- con otra química del paladio parece ser captura de un intermediario de la oxipaladación por el oxidante para dar los productos saturados en lugar de los productos insaturados encontrados en ausencia del oxidante,

Para el etileno en el ácido acético el esquema de reacción sería dado por la ecuación 1 ($X = \text{OAc}$ o Cl).



Cuando se usan olefinas superiores se forman productos que deben haber resultado del movimiento del Pd(II) abajo de la cadena de carbono antes de reaccionar con el oxidante. Así el 2-buteno da 1,3- así como también 1,2-butenos disustituidos al oxidarse con el sistema $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ en ácido acético. El movimiento ha-



metales nobles pueden usarse en lugar de PdCl_2 en la reacción promovida de CuCl_2 y ver si las distribuciones del producto varían de un metal noble a otro.

RESULTADOS

La actividad de las otras sales de metales nobles en la oxidación de olefinas promovidas por CuCl_2 se probó primero usando ciclohexeno como substrato. Se usaron tiempos de reacción de solo una hora a 75° para asegurarse de que los productos provenían de la oxidación primaria. Los resultados se dan en la tabla I. La formación de los productos saturados es una indicación de la actividad de la sal de metal noble. Con este criterio, el RuCl_3 y el OsCl_3 son inactivos, mientras IrCl_3 y el RhCl_3 tienen baja actividad. PtCl_2 fue más reactivo que el PdCl_2 en la producción del éster saturado.

El PtCl_2 y el RhCl_3 fueron escogidos para un estudio más amplio. Las distribuciones de productos para la oxidación del ciclohexeno bajo dos series de condiciones de reacción se dan en la tabla II. Se usaron tiempos de reacción más largos para aumentar las conversiones, haciendo posible así determinaciones de distribuciones de productos más precisas. Una vez más el PtCl_2 es el más activo para la producción de ésteres saturados, mientras que el PdCl_2 es el más activo para la producción de ésteres insaturados. El PtCl_2 también da las distribuciones de productos más simples. Con concentraciones de cloruro bajas, solo se forman un isómero insaturado y dos de los tres posibles 1,2 isómeros. No se detectaron ninguno de los isómeros 1,3 ó 1,4. El PdCl_2 y el RhCl_3 dieron isómeros 1,2-, 1,3- y 1,4- con las distribuciones de producto más complicadas para el PdCl_2 . Con un cloruro alto, se observan las mismas tendencias generales excepto que el PtCl_2 ahora da pequeñas cantidades de otros isómeros de posición así como tam

bién *cis*-1,2-cloroacetato. Las distribuciones de productos con el PdCl_2 y el RhCl_3 también muestran más isomerización de posición. - Con ambas, el acetato 3-ciclohexeno-1-il se convierte en el producto insaturado principal.

En seguida se estudió la oxidación de los butenos por medio del PdCl_2 y el PtCl_2 . Se han reportado las distribuciones de productos para el PdCl_2 bajo una serie de condiciones de reacción. - Las distribuciones de productos para la oxidación del *cis*- y *trans*-2-buteno bajo condiciones de reacción varias se dan en la tabla III. Los datos se presentan en términos de las proporciones de los isómeros de posición y geométricas así como también las -- proporciones de cloro a diacetato. Estos datos indican que el --- PdCl_2 da una posición de isomerización considerable. Las proporciones de otros productos no parecen seguir cualquier patrón simple.

Las distribuciones de productos obtenidos por la oxidación de los butenos por PtCl_2 más CuCl_2 para un conjunto de condiciones de reacción se dan en la tabla IV. No ha ocurrido ninguna isomerización de posición pero el *cis*- y *trans*-2-buteno da mezclas de to dos los productos 2,3- posibles. De particular interés es el hecho de que el *trans*-cloroacetato es el producto principal con ambos isómeros de olefina.

Probablemente, el resultado mas inesperado de este trabajo es la alta reactividad del PtCl_2 en la reacción promovida por el CuCl_2 ya que, en general, el Pt(II) es menos desplazable que el Pd(II). Esta alta reactividad puede probablemente ser racionalizada de mejor manera en términos de una concentración de estado permanente más alta del agregado de la acetoximetalación que procede del Pt(II) comparado con el intermediario correspondiente procedente del Pd(II). Así la diacetoximetalación como también la des-

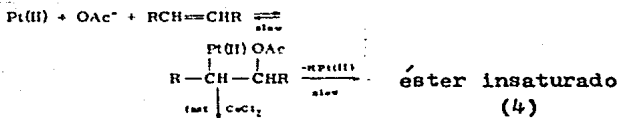
Prueba de varios metales nobles para oxidación
de ciclohexeno con cloruro cúprico a 75° a.

Productos	Concentración, 10 ³ M ^b					
	PdCl ₂	PtCl ₂	RhCl ₃	RuCl ₃	IrCl ₃	OsCl ₃
Esteres insaturados						
2-Ciclohexen-1-il						
acetato	6.0	6.3	4.7	0.73	0.61	4.0
3-Ciclohexen-1-il						
acetato	0.5	ND	1.6	ND	ND	1.4
1,2 Isómeros						
Trans-cloroaceta-						
to	1.3	4.8	0.12	ND	0.18	ND
Cis-Cloroacetato	0.9	ND	ND	ND	ND	ND
Cis-Diacetato	0.9	11.8	0.25	ND	0.25	ND
Otros isómeros						
Trans-1,3- y -1,4						
-Cloroacetato	0.8	ND	ND	ND	ND	ND
Cis-1,4-Cloroace-						
tato	0.06	ND	ND	ND	ND	ND
Cis-1,3- y -1,4--						
diacetato	0.16	ND	ND	ND	ND	ND
Trans-1,3-Diace--						
tato	ND	ND	0.1	ND	ND	ND

a) Todos contienen 0.5 mol de ciclohexeno, 1.0 mol de cloruro cúprico, 0.01 mol de sal metálica, y 1.0 mol de acetato de litio -- por litro de ácido acético y se corrieron durante 2 hr. El ----- Cu(II) soluble = 0.75M en éste sistema. b) No se detectaron acetato 1-Ciclohexen-1-il y trans-1,2- ó -1,4-diacetato en cualesqui

era de las vueltas; los trans-1,3- y -1,4-cloroacetatos como también cis-1,3- y -1,4-diacetato no se separaron con cromatografía-gas-líquido. (glc), ND significa no detectada. El nivel de detección es 0.1×10^{-3} M.

composición por la eliminación del hidruro de Pt(II) sería mucho más lenta para el Pt(II) que para el Pd(II) y el intermediario -- así tiene más oportunidad para reaccionar con CuCl_2 .



éster saturado

Los rendimientos inferiores de los ésteres insaturados y de los isómeros de posición con Pt(II) comparado con las otras sales de metales nobles son entendibles en términos de la estabilidad de los alquilos de Pt(II) a la descomposición por medio de la eliminación del hidruro de Pt(II). Como se muestra en la ecuación 5, éstos dos productos requieren eliminación por hidruro de Pt -- (II) (X= Cl o OAc).

El trans-Pt(C_2H_5)Cl(PET_3)₃ se descompone a trans-PtHCl(PET_3)₃ y etileno solamente a 180° mientras que los alquilos de Pd(II) -- con hidrógeno se descomponen rápidamente a temperatura ambiente. La isomerización de posición de los ésteres saturados requiere reedición de hidruro de Pt(II) lo cual tampoco ocurre muy al instante.

Las distribuciones de productos con varias sales de metales nobles también proporcionan evidencias contra uno de los -- mecanismos posibles sugeridos en el párrafo de la introducción.

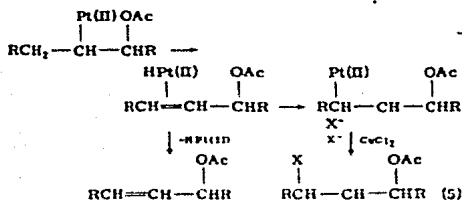
Tabla II

Distribuciones de productos para la oxidación del ciclo hexeno con tres sales de metales nobles a 75°.

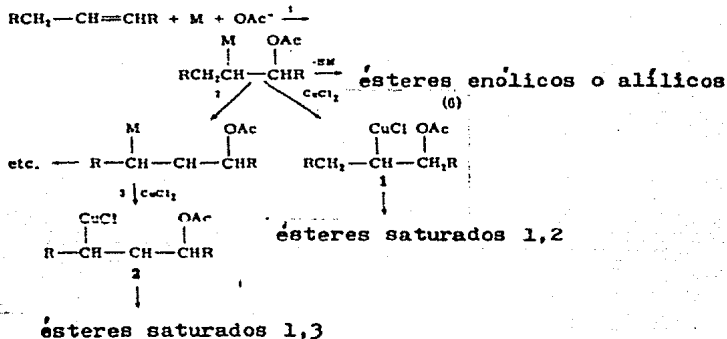
Productos	Concentración, 10 ³ M ^c					
	Cloruro bajo (23hr) ^a			Cloruro alto (49hr) ^b		
	PdCl ₂	PtCl ₂	RhCl ₃	RuCl ₃	IrCl ₃	OsCl ₃
Esteres insaturados						
2-Ciclohexen-1-il acetato	86	21	12	5.2	5.4	3.7
3-Ciclohexen-1-il acetato	71	ND	17	18	0.8	24
Isómeros 1,2						
Trans-cloroacetato	4.4	43	0.5	7.5	35	1.3
Cis-cloroacetato	3.2	ND	ND	11	5.9	0.5
Cis-Diacetato	5.3	32	2.2	7.7	63	4.0
Otros isómeros						
Trans-1,3- y -1,4-Cloroacetato	11	ND	ND	9.8	ND	0.7
Cis-1,4-Cloroacetato	0.6	ND	ND	0.8	ND	1.9
Cis-1,3- y -1,4--Diacetato	7.8	ND	0.4	1.5	14	1.7
Trans-1,3-Diacetato	1.2	ND	1.1	0.9	3.1	ND

a) La mezcla de reacción idéntica a la de la tabla I. b) El mismo que el cloruro bajo, excepto que también contiene 2.0 mol de cloruro de litio por litro de ácido acético. Esta mezcla de reacción -

es homogénea. c) Mismo comentario que (b) de la tabla I.



Si el mecanismo involucra transferencia de alquilo a CuCl_2 el esquema general sería dado por la ecuación 6 ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, -\text{CH}_2-$; $\text{M} = \text{Pd(II)}, \text{Pt(II)}, \text{Rh(III)}$ etc.).



Ahora la proporción de 1 y 2 y así el grado de isomerización de posición dependerá de M. Sin embargo, por cada isómero de posición, la esteoquímica de los productos será independiente de M ya que ellos dependerán del modo de descomposición de los alquilo de Cu(II) 1 y 2. Los resultados con el ciclohexeno que se muestran en las tablas I y II definitivamente indican que las distribuciones de productos para los isómeros de posición 1,2 bajo un conjunto de condiciones de reacción dependen de la sal de metal noble que se use. Por ejemplo, Pd(II) consistentemente de más cis

Tabla III
Efecto de las Condiciones de Reacción en las Distribuciones
de Productos para la Oxidación del cis- y trans-buteno por-
el PdCl₂ más CuCl₂.

Mezcla de reacción ^a	Temp. °C	[isómeros 1,3]/ [isómeros 2,3]		[Diacetato]/[Cloroacetato]				Cloroacetato		Diacetato	
		Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	[eritra]/[treo]	[meso]/[dl]	Cis	Trans
Cl muy bajo	25	1.6	0.95	4.3	0.81	19	1.4	2.2	4.7	11	0.09
Cl bajo	25	0.8	0.22	0.59	0.65	0.63	0.60	0.2	3.5	>10	0.15
Cl alto	25	0.11	0.05	0.34	0.44	b	1.4	12	0.71	>10	0.15
Cl muy bajo	100	3.2	2.1	0.21	0.94	0.11	2.7	0.8	2.4	0.65	0.40
Cl bajo	100	2.2	0.65	0.51	0.39	0.20	0.22	0.43	2.2	3.6	0.52
Cl alto	100	0.17	1.0	0.61	0.33	0.32	0.93	0.75	0.86	8.3	0.22

a) El Cl bajo y Cl alto corresponde a las mezclas de reacción de la tabla II. El Cl muy bajo es - lo mismo que Cl bajo con la excepción de que se usa acetato de sodio en lugar de acetato de litio. A 25°, se usó alefina atmosférica, mientras que a 100°, la presión fue la máxima a ésta temperatura. A 25°, el tiempo de reacción fue de 8 horas, mientras que a 100°, fue de 1 hr. b) No se detectó ningún isómero 1,3.

1,2-cloroacetatos. Además la proporción de trans-cloroacetato a cis-diacetato varía desde mayor a uno para PdCl_2 hasta cerca de 0.75 para IrCl_3 a cerca de 0.5 para RhCl_3 a 0.4 para PtCl_2 . En la tabla II se encuentran tendencias similares.

Tabla IV

Distribuciones de Productos a : partir de la Oxidación de los Butenos por medio de PtCl_2 más CuCl_2 a 100°a .

Productos	Concentración, 10^3 M^b		
	cis-2-Buteno	trans-2-Buteno	1-Buteno
Isómeros 2,3			
eritro-Cloroacetato	0.5	1.6	ND
treo-Cloroacetato	15.0	7.8	ND
meso-Diacetato	1.2	1.1	ND
dl-Diacetato	1.1	0.82	ND
Isómeros 1,2			
1-Cloro-2-acetoxibutano	ND	ND	20.3
2-Cloro-1-acetoxibutano	ND	ND	4.5
1,2 Diacetato	ND	ND	1.7

a) La mezcla de reacción es idéntica a la de cloruro bajo en la tabla III. Córralo durante una hora a presión máxima de olefina.-

b) ND significa no detectado. ($0.1 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Los resultados para el cis- y trans-buteno también muestran que las distribuciones de productos dependen de la identidad de la sal del metal noble. La rutina de cloruro bajo en la tabla III se compara con las condiciones de reacción de la tabla IV. Se pueden hacer las siguientes comparaciones.

(1) Proporción Diacetato:Cloroacetato. Para el Pd(II) (2,3-isómeros) es 0.51 para el cis-2-buteno y 0.39 para los trans-isómeros. Las proporciones correspondientes para el Pt(II) son 0.15 y 0.2.

(2) Proporción Eritro:Treo. Para el Pd(II) la proporción de cis es 0.43 y la trans es 2.2. Las proporciones correspondientes para el Pt(II) son 0.11 y 1.35.

Todas éstas proporciones son considerablemente diferentes para el Pd(II) y el Pt(II).

Una cuestión que no se consideró en la discusión anterior concierne a la estereoquímica del intermediario 2. Dependiendo de la estereoquímica de los pasos 1 y 2 este intermediario podría ser cis o trans con ciclohexeno y treo o éritro con cis- o trans-2-buteno. Los dos isómeros geométricos diferentes podrían bien dar modos diferentes de descomposición del 2. La suposición tácita es que se esperaría que todas las sales de metales nobles tuvieran una química similar y por lo tanto la misma estereoquímica para los pasos 1 y 2. Para el PdCl₂, se ha demostrado que el paso 1 tiene trans estereoquímica.

Por supuesto hay la posibilidad de que, por ejemplo, el PdCl₂ y el PtCl₂ probablemente tengan estereoquímicas diferentes para cualquiera de los dos pasos. Sin embargo si ese fuera el caso, el 2 isómero procedente de cis-2-buteno y el PdCl₂ serían idénticos al 2 isómero que procede del trans-2-buteno y del PtCl₂. Sin embargo, las proporciones de cis o trans isómeros para una sal metálica no corresponden con las proporciones de trans o cis isómeros respectivos para las otras sales metálicas. Así, aún si las estereoquímicas de los pasos 1 y 2 fueran diferentes para el PdCl₂ y el PtCl₂, los argumentos contra el mecanismo representados por éste esquema aún serían válidos.

La distribución de productos para la oxidación del ciclohexe

no por el PdCl_2 más el CuCl_2 es similar a esos reportados previamente y consistente con un sistema que involucre la trans acetoxi paladación seguida por la trans eliminación del Pd(II) por acetato y por cis o trans eliminación de Pd(II) por cloruro. Los otros isómeros de posición se forman por el movimiento del Pd(II) alrededor del anillo en el aducto de oxipaladación intermedio por las eliminaciones de hidruro de Pd(II) y reacciones. En los 1,3 y 1,4 isómeros los diacetatos siempre son cis y los cloroacetatos son predominantemente trans.

El esquema para las otras sales de metales nobles es probablemente muy similar. Sin embargo, dan cantidades mucho más pequeñas de cis-1,2-cloroacetato que el PdCl_2 , indicando que la cis eliminación de metal noble por cloruro es mucho menos favorecida que para el Pd(II).

Las sales de metales nobles también difieren considerablemente en su habilidad para moverse alrededor del anillo de ciclohexeno. Así, como puede verse desde la tabla I, RhCl_3 y OsCl_3 dieron más 3-ciclohexen-1-il acetato que PdCl_2 , mientras que los otros no dieron ninguno de éste isómero. Con ésta evidencia, las proporciones más altas del 3 isómero a tiempos de reacción más largos (tabla II) sugieren que el metal noble está catalizando la isomerización de 2 isómero a 3 isómero.

Las distribuciones de productos en la tabla III desafían cualquier explicación simple pero siguen ciertas tendencias. Así la cantidad de isomerización de posición (1,3/1,2) aumenta con la temperatura y generalmente disminuye con un aumento de la concentración del cloruro soluble. Como pudiera esperarse, posiblemente, la proporción de diacetato:cloroacetato disminuye con el aumento de cloruro soluble a 25° , pero, a 100° , las tendencias son más complicadas. La proporción aumenta con el aumento de cloruro-

soluble, para el trans-2-buteno, pero aumenta para el cis isómero.

Las proporciones meso:dl a 25° son consistentes con el esquema descubierto para el ciclohexeno; la trans acetoxipaladación seguida por la trans eliminación del Pd(II). A 100°, las tendencias se vuelven más complicadas, con las proporciones que difieren considerablemente a concentraciones de cloruro diferentes.

Ya que el trabajo del ciclohexeno indicó que el Pd(II) puede ser desplazado en la forma cis o de trans por el cloruro, las proporciones éritro:treo para los 2,3-cloroacetatos pueden esperarse que sean posiblemente bastante complicadas. Como puede apreciarse en la tabla III, no tienen ninguna tendencia simple. El éritro para el cis-2-buteno corresponde a la trans adición-trans eliminación (cis-1,2-cloroacetato en el sistema del ciclohexeno), mientras que el treo isómero corresponde a la misma serie de pasos para el trans-2-buteno. El hecho de que las tendencias en éste caso sean tan complicadas y tan diferentes para el cis- y trans-2-buteno no indican que los factores sutiles, tales como las energías de conformación en el aducto (agente) de acetoxipaladación intermedio, pueden, probablemente, ser importantes. Sin embargo, los resultados presentes no permiten una discusión detallada de los factores posibles.

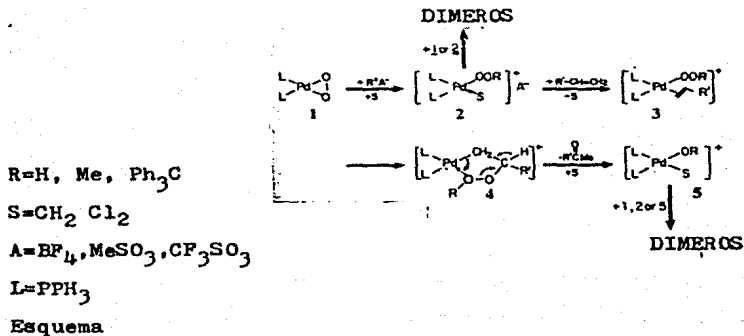
Finalmente, un aspecto interesante de la distribución de productos obtenida de los 2 butenos es el hecho de que los dos, los isómeros cis y trans dieron predominantemente el treo-cloroacetato. Este resultado puede ser de utilidad sintética, ya que una mezcla de ambos isómeros daría el mismo cloroacetato. La razón por que se prefiere el treo-isómero para ambas olefinas no es obvia y la especulación en cuanto a las razones posibles no parece estar garantizada.

Materiales. El ciclohexeno de Aldrich fue destilado y almacenado bajo N_2 . El buteno fue de la Phillip, Petroleum Co, grado puro. El $PdCl_2$ se compró de Eengelhardt Industries. Las otras sales nobles se compraron a Alfa. Todos los otros productos químicos -- fueron de grado reactivo. Se ha descrito la preparación del ácido acético seco.

Procedimiento Experimental. El procedimiento de reacción como también la preparación de la mezcla de reacción se a descrito para ambas, el ciclohexeno y los butenos. Se llevaron a cabo los análisis de los productos por medio de cromatografía de fase vapor con una columna de 15 pies con 10% UCON en 75 h. sobre Gas--- Chrom Z. Para los productos de la oxidación del ciclohexeno, la columna se programó de 130 a 200° a 2.4°/min, mientras que para los butenos se programó de 110 a 170° a 2.4°/min. La preparación de los estandares que la oxidación del ciclohexeno ha descrito, como han sido descritos la preparación de la mayoría de los estandares para la oxidación del buteno. Los meso- y dl-2,3-diacetatos fueron preparados por la acetilación de los glicoles correspondientes que fueron amablemente proporcionados por el Dr. E. J. Vandenberg de la compañía Hércules. Los treo- y eritro-2,3-cloro alcoholes se prepararon por medio de la reacción de cis- y trans-2,3-epoxibutano con HCl, respectivamente. Fueron acetilados para -- los cloroacetatos.

III.14. ACTIVACION Y TRANSFERENCIA DE OXIGENO MOLECULAR
 OXIDACION DE OLEFINAS TERMINALES A LAS METILCETONAS POR COMPLEJOS DE DIOXIGENO DE PALADIO INDUCIDOS POR ACIDOS PUERTES Y AGENTES ALQUILANTES¹⁴.

En contraste con los complejos dioxígeno de rodio, las especies peróxido de paladio y platino como (1) no transfieren oxígeno directamente a las olefinas. Sin embargo, hemos demostrado recientemente que el oxígeno puede transferirse de los carboxilatos peróxidos de tert-butil paladio (II) $[RCO_2PdOOR]_2$ a olefinas terminales, dando metil cetonas a través de peroxipaladación pseudocíclica i.e., (3) \rightarrow (4) de la olefina coordinada (esquema). Además, las especies hidroperoxídicas como (2) (R=H) se han mostrado involucradas como intermedias en la hidrólisis ácida de los complejos dioxígenos de Pt y Pd, dando peróxido de hidrógeno. De esta manera, hemos estudiado la reactividad de los complejos de Pt y Pd hacia las olefinas en la presencia de ácidos y agentes alquilantes bajo condiciones anhidras y anaeróbicas para generar intermediarios reactivos como (2).



La adición de una cantidad estequiométrica de MeSO_3H a una solución anhidra de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdO}_2$ (1) en solución de CH_2Cl_2 -oct-1-eno (oct-1-eno: Pd=11) resultó en un cambio inmediato de color de verde a rojo brillante, y a la formación progresiva de octan-2-ona (50%) y Ph_3PO (36%), mientras que la solución roja homogénea de octan-2-ona producida fue proporcional a la cantidad de MeSO_3H añadido hasta una proporción de H^+ : Pd=1, y luego permaneció constante hasta H^+ : Pd=2 (fig.1).

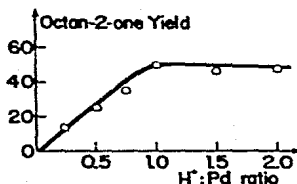


Fig. 1.- Formación de Octan-2-ona contra la proporción de MeSO_3H :Pd. (1)=0.2 mol. l^{-1} , oct-1-eno, Pd=11.

Por adición del ácido tetrafluorobórico, (usado como un complejo de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), se obtuvieron rendimientos menores de octan-2-ona (tabla). Se produjo un precipitado blanco inactivo (6) mientras que la solución permaneció rojo brillante. Las características IR y NMR de (6) junto con su análisis elemental son similares a las del complejo-di- μ -hidroxo de paladio conocido $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{BF}_4)_2$. La formación de éste compuesto (6) puede deberse a la presencia de trazas inevitables de agua en el medio que libera H_2O_2 de (2) ($\text{R}=\text{H}$, $\text{A}=\text{BF}_4$) y favorece la formación del dímero no reactivo (6). Este compuesto (6) puede también resultar de la dimerización del complejo hidroxilo final (5).

El tratamiento del (3) con un ácido coordinante fuerte como el ácido trifluoroacético resulta con una inhibición bastante ---

completa de la oxidación, el cual se debe probablemente a la ocupación del sitio vacante S por el grupo CF_3CO_2 en el intermedio (2).

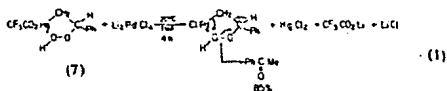
No se observó ninguna formación de octan-2-ona cuando se trató el análogo del platino $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ con MeSO_3H en la presencia de oct-1-eno en solución de CH_2Cl_2 , presumiblemente debido a su habilidad coordinante inferior de Pt(II) hacia las olefinas en comparación a la Pd(II) . En éste caso, los productos diméricos no reactivos se producen en forma más espontánea.

Otras olefinas terminales como el hex-1-eno, se comportan de manera similar al oct-1-eno, pero las olefinas internas como el norboreno resultaron no reactivas con los dos complejos de Pd y Pt en presencia de ácidos. Esto indica, en nuestras condiciones, una inducción diferente de la reportada previamente por Kochi sobre $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$ por PhCOCl en donde se epoxidizó el norboreno.

El esquema ilustra una interpretación plausible de la reactividad de (1) inducida por ácidos fuertes. Protonación de (1) por ácidos no coordinantes provoca la apertura de la parte del peroxo liberando un sitio vacante adyacente al grupo hidroxiperóxido. Este intermediario altamente reactivo (2) puede ya sea dimerizarse, o unir una olefina para dar el intermediario (3) en el cual ambos, la olefina y el anión hidroxiperóxido ocupan sitios adyacentes adecuados para sufrir el paso peroxipaladación pseudocíclica (3) \rightarrow (4). De aquí, la reactividad del (2) (fuente de oxígeno = dióxígeno) hacia las olefinas es más cercana al de $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Pd}(\text{O}t\text{-Bu})_4]$ (fuente de oxígeno = $t\text{BuOOH}$) que al del proceso Wacker (fuente de oxígeno = H_2O). En nuestro caso, no ocurre ninguna precipitación de paladio metálico. Sino que el paladio termina como especie hidroxio más probablemente en la forma de un complejo di- μ -hidroxio.

Se ha obtenido una fuerte evidencia en contra de la involu-
cración del agua como fuente de oxígeno para la formación de la -
metil-cetona mediante la realización de la oxidación de oct-1-eno
(2.2 mol. l⁻¹) por (Ph₃P)PdO₂ (0.2 mol. l⁻¹) en CH₂Cl₂ en la pre-
sencia de MeSO₃H (0.2 mol. l⁻¹) en H₂O¹⁸ (99% O¹⁸. 1.2 mol. l⁻¹),
y octan-4-ona (0.044 mol. l⁻¹) usando como calibrante interno pa-
ra el intercambio de cetona-H₂O¹⁸. La fig. 2 muestra que ningún -
O¹⁸ proveniente del agua se incorporó en la octan-2-ona al princi-
pio de la reacción, tiempo al cual el rendimiento era ya cercano-
al 20% basado en el paladio. Después de ese tiempo, la velocidad-
del intercambio isotópico entre la octan-2-ona (O¹⁶) obtenida y -
H₂O¹⁸ fue mayor que la encontrada entre el calibrante octan-4-ona
(O¹⁶) y H₂O¹⁸, probablemente debido a un intercambio de oxígeno -
de H₂O¹⁸ ayudado por el paladio con la octan-2-Ona producida.

Por lo tanto estos resultados proporcionan una fuerte eviden-
cia de que la fuente de oxígeno de la cetona resultante es oxígeno
molecular, aun cuando la reacción se lleva a cabo en la presen-
cia de agua. También indican que la hidroperoxipaladación interna
[i.e., (3) → (4)] de la olefina cordinante prevalece sobre la -
transhidroxipaladación resultante del ataque nucleofílico inter-
no de tipo Wacker por agua de la olefina cordinada.



Se han obtenido evidencias adicionales sobre la involucra-
ción de las especies hidro peroxídicas de paladio (2) como inter-
mediarios. La reacción del aducto (agente) estable hidropoximer-
curial (7) CF₃CO₂HgCH₂CHPh-OOH similar a (4), con una cantidad --
estequiométrica de Li₂PdCl₄ en THF a 20° logró acetofenona con --
rendimiento de 85% después de un tiempo de reacción de 4h ecu. 1.

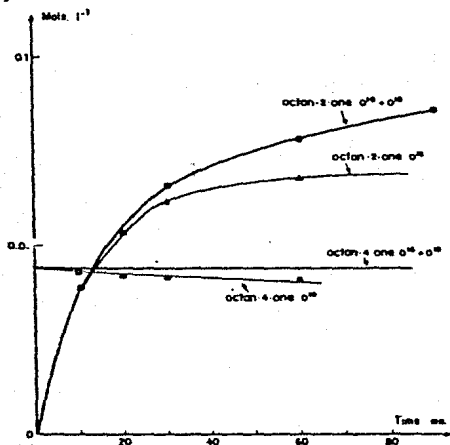


Fig. 2.- Incorporación de O^{18} en octan-2-ona durante la oxidación de oct-1-eno por (1) en presencia de H_2O^{18} de 99% y $MeSO_3H$.

Sin embargo, esta reacción de intercambio ocurrió a una velocidad menor que la observada anteriormente con los aductos alquiperoximercuriales.

También se ha producido octan-2-ona, aunque con rendimientos pequeños, de la reacción (1) con oct-1-eno en la presencia de un agente alquilante como FSO_3Me , CF_3SO_3Me ó $Ph_3C^+BF_4^-$ (tabla). También en este caso, un cambio en color de verde a rojo brillante se observó pero en todo caso el medio fue heterogéneo. Un mecanismo similar basado en la apertura de la parte peroxo por medio del agente alquilante no coordinante puede probablemente sugerirse (esquema) con base en trabajo anterior sobre complejos de disulfuro de osmio y molibdeno.

De aquí que la reactividad de los complejos peroxídicos hacia las olefinas parece ser más dependiente de la existencia en -

Tabla

R^+A^-	Producción de Octan-2-ona ^b
Nona	0
$MeSO_3H$	50
HBF_4^a	17.5
CF_3CO_2H	5
$Ph_3C^+BF_4^-^a$	20
$MeSO_3P^a$	13
$MeSO_3CF_3^a$	9.5

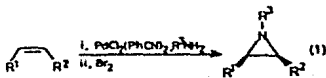
(1)=0.2 mol. l^{-1} ; oct-1-eno; Pd=11; R^+A^- : Pd=1; solvente= CH_2Cl_2 ; temp.= 20°C; tiempo de reacción= 3h. a) formación de precipitado.

b) Rendimientos basados en (1) determinación de G.L.C. usando diclorobenceno como calibrante interno.

el metal de sitios de coordinación para el sustrato vacantes y adecuados, que en la naturaleza de la fuente de oxígeno y en el carácter electrofílico del oxígeno coordinado.

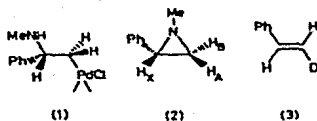
III.15. FORMACION DE AZIRIDINAS EN LA OXIDACION DE
 LOS COMPLEJOS DE β -AMINOALQUILPALADIO POR
 BROMO. AZIRIDINAS DE OLEFINAS¹⁵.

Hemos observado recientemente que la oxiaminación y diaminación de olefinas promovidas por paladio tiene lugar a baja temperatura. Estas reacciones son estereoespecíficas y se logran por aminopaladación de la olefina seguida por la oxidación del aducto organometálico en la presencia del nucleófilo añadido. Durante el curso de estos estudios observamos que la formación de las aziridinas tiene lugar con las aminas primarias, cuando se usa el bromo como oxidante. Reportamos ahora sobre esta reacción [ecuación (1)], la cual involucra un replazo intramoleculare de paladio y permite la transformación de una olefina en la aziridina correspondiente.

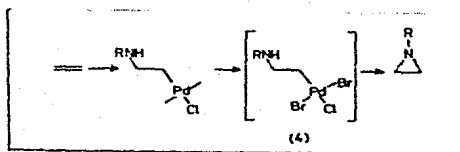


La aminopaladación de estireno con metilamina a -50°C dió el complejo de unión- σ (1) el cual, en la brominación subsiguiente, logro la aziridina (2) identificada por su espectro n.m.r. [(CCl_4 , Me_4Si) δ_{A} 1.34, δ_{B} 1.58, y δ_{X} 2.02; J_{AX} 6.4, J_{BX} 3.2, y J_{AB} 1.3 Hz]. También se demostró que otras olefinas sufrían la reacción de aziridinación como por ejemplo dec-1-eno y oct-2-enos. -- Así el dec-1-eno dió la N-metilaziridina correspondiente en un -- rendimiento aislado de 43%.

Como se muestra en la reacción el estireno específicamente -deuteriado (3), * hay cierta preferencia para la formación del isómero de aziridina (2; $\text{H}_{\text{A}} = \text{D}$) con la misma geometría que la de la olefina principiante. El análisis de n.m.r. del producto de la



aziridina indicó que la proporción de la adición general cis:----
trans fue de 4:1.**



Esquema

La formación del isómero principal (2; $H_A = D$) es consistente con una trans-aminopaladación seguida por un reemplaza interno oxidativo de paladio con nitrógeno con inversión de configuración en el carbón. (Esquema) Un intermediario (4) de paladio (IV) es posible y se ha sugerido previamente en la división oxidativa de las uniones de paladio-carbón. La inversión en el carbón encontrada aquí para la división oxidativa por el bromo está de acuerdo con los resultados procedentes de otras divisiones oxidativas de enlaces de paladio-carbón en presencia del nucleófilo libre.

Se conocen unos cuantos métodos para transformar una olefina en aziridina pero adolecen de falta de generalidad o simplicidad. El procedimiento que presentamos aquí parece promisorio y -- hay más trabajo en desarrollo sobre éste tema:

* Preparado por hidroaluminación de fenilacetileno seguido por un baño de D_2O . El fenilacetileno no cambiado se quitó por medio de tratamiento con $CuCl-NH_3$. De ésta manera se obtuvo β -deuterioes-

tireno con una proporción trans:cis de 88:12.

** El aislamiento sin cambio de β -duterioestireno y el análisis -
subsecuente de n.m.r. mostró que la extensión de isomerización fue
<2% y éste no pudo contar para la pérdida parcial de la estereo--
especificidad.

III.16. OXIDACION DE OLEFINAS TERMINALES E INTERNAS
PROMOVIDA POR CLORURO DE PALADIO Y POLIETI-
LEN GLICOL¹⁶.

Recientemente, describimos la aplicación del catalizador de -
transferencia de fase a la oxidación catalizada por paladio de ole-
finas a cetonas. Esta es una reacción útil para las olefinas termi-
nales, ya que las condiciones no son severas y los rendimientos --
son buenos. Sin embargo, las olefinas internas no reaccionan bajo-
estas condiciones.

Los glicoles de polietileno (PEG) se han empleado como agen--
tes de transferencia de fase y como solventes para promover una va-
riedad de reacciones incluyendo la alcoholilación de halobencenos-
y la reducción de alquinos con borohidruro de sodio y cloruro de -
paladio. El hecho de que los polietilén glicoles sean baratos los-
hace atractivos desde un punto de vista industrial. Nos pareció --
concebible que la aplicación de PEG (s) a la reacción de oxidación
de olefinas catalizadas por Pd(II) resultaría en reactividad refor-
zada comparada con el proceso de transferencia de fase con las sa-
les cuaternarias de amonio. Ahora deseamos reportar que ambas, las
olefinas internas y terminales se oxidan a cetonas usando polietil-
én glicoles.

Cuando el 1-deceno se expuso al oxígeno en una mezcla de PEG-
400 y agua, con el cloruro de paladio usado como el catalizador y
cloruro cúprico como reoxidante [25 mmol/l mmol/10 mmol/20 ml/1.5-
ml proporción de 1-deceno/PdCl₂/CuCl₂/PEG/H₂O], se formaron ceto--
nas con un rendimiento de 68%. Aunque el producto predominante fue
2-decanona, también se formaron cantidades pequeñas de decanona --
isomérica (ver la tabla 1 por datos). Aumentar la proporción de a-

gua ó disminuir la concentración del cloruro cúprico resulta en rendimientos reducidos de productos; sin embargo, la distribución de cetonas isoméricas es similar. Debe notarse especialmente que las observaciones de que el trifluoroacetato de paladio es un catalizador tan bueno como el cloruro de metal, y que el estado de oxidación del cobre [i.e., CuCl vs. CuCl_2] influye en la distribución de productos pero no en el rendimiento de cetonas. Para un conjunto de condiciones dadas, el rendimiento de decanonas disminuye si la longitud de la cadena de PEG aumenta (PEG-1000) o disminuye (PEG-200).

El sistema PEG hace posible efectuar la oxidación de olefinas de una manera mas fácil que en el caso de transferencia de fases. La formación de las decanonas isoméricas a partir del 1-deceno sugiere que el último está sufriendo isomerización a decenos internos y la oxidación subsiguiente logra la variedad de decanonas. En verdad, las olefinas internas se oxidan en la presencia de PEG-400 (tabla 2). Es interesante notar que 2- y 3- pero no la 4- y 5-cetonas se generaron por la oxidación del cis-2-deceno o trans-2-noneno. Un material de gran valor es la metil-etil cetona (butanona) la cual hasta aquí, no se ha producido comercialmente en forma directa a partir de los butenos. Ahora se puede aislar con un rendimiento de 71-82% usando 1-buteno o cis-2-buteno en PEG/ H_2O .

Es importante enfatizar que no solo las olefinas internas sufren oxidación con el uso de etilen glicol, sino que la velocidad de oxidación de las olefinas terminales es mayor cuando se compara con el uso de las sales cuaternarias de amonio como agentes de transferencia de fase. Por ejemplo, la velocidad de oxidación de 1-deceno inducida por PEG-400 es 3.1 veces más rápida que la oxidación catalizada por el bromuro de cetiltrimetilamonio del mismo sustrato bajo las mismas condiciones $\text{O}_2/\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$.

Tabla I
 Oxidación de Olefinas Terminales e Internas
 con el uso de PdCl₂ y PEG/H₂O

Sustrato (s)	S/PdCl ₂ /CuCl ₂ /PEG/ H ₂ O ^a	Rendimiento % ^b	Distribución de Productos, %
1-buteno	26.8/1/2/15/1	71	butanona, 100
3,3-dimetil- 1-buteno	25/1/10/20/2	27	3,3-dimetil-2-- butanona, 100
cis-2-buteno	26.8/1/2/15/1	82	butanona, 100
trans-2-no-- neno	25/1/2/20/2	62	2-nonanona, 63; 3-nonanona, 37
1-deceno	25/1/10/20/1.5	68	2-decanona, 88; 3-decanona, 7 ; 4,5-decanona, 5
	25/1/2(cuCl)/20/2	69	2-decanona, 46; 3-decanona, 25; 4,5-decanona, 29
	25/1 Pd(OCOFP ₃) ₂ / 2/20/2	70	2-decanona, 85; 3-decanona, 9;- 4,5-decanona, 6
cis-2-deceno	25/1/2/20/2	47	2-decanona, 60; 3-decanona, 40
trans-5-de-- ceno	25/1/2/20/2	40	5-decanona, 100
1,9-decadieno	25/1/10/20/2		2,9-decanodiona 55; dionas iso- mericas, 13; 3- cloro-2,9-deca- nodiona, 32

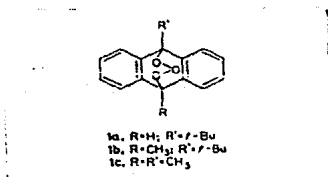
a) Las unidades son mmol/mmol/mmol/ml/ml. b) Los productos se identificaron por comparación de los tiempos de retención (cromatografía de gases) y propiedades espectrales (ir,nmr,ms) con materiales auténticos.

Por lo tanto, el PEG es superior para la oxidación de los olefinas, terminales e internas.

Se usó el siguiente procedimiento general: al CuCl_2 en agua se le añadió PdCl_2 , PEG-400, y el sustrato (ver tablas 1 y 2 para las proporciones que se usaron). Se burbujeó oxígeno a través de la mezcla de reacción agitada a 65° (1 atm- con la excepción para los butenos que se pasaron a 200 psi) y cuando se completó (se guida por gc), el trabajo se efectuó de la manera siguiente: a) - las cetonas volátiles se aislaron por medio de destilación; b) en otros casos se añadió una cantidad equivalente de agua, los productos se extrajeron con hexano, y se destiló el extracto de hexano secado.

III.17. OXIDACION DE OLEFINAS MEDIADA POR Pd(II) CON EL USO DE OZONIDOS TRANSANULARES DE 9-TER-BUTILANTRACENOS COMO FUENTE DE ATOMOS DE OXIGENO¹⁷.

Se ha dado mucha atención a las reacciones de transferencia de átomos de oxígeno con el uso de un complejo de metal de transición y algunos donantes de átomos de oxígeno como alquilhidropéroxidos, peroxiácidos, y iodobenceno, en relación con su importancia en los procesos biológicos, de monooxidación. Descubrimos recientemente que el ozónido primario transanular 1b obtenido del 9-ter-butil-10-metilantraceno tiene una termoestabilidad excepcional y que la epoxidación de olefinas con éste ozónido en diclorometano procede a temperatura de reflujo. Aquí reportamos que éste tipo de ozónido primario (1a y 1b) puede transferir un átomo de oxígeno en la presencia de una sal de Pd(II) a estirenos y estilbenos para lograr derivados de acetofenona y óxido de estilbeno,



respectivamente. Este descubrimiento añade un ejemplo adicional a la utilización de ozónidos primarios para las reacciones de transferencia de oxígeno, i.e., la epoxidación de alquinos y la oxidación de 1,3-difenilisobenzofurano con el ozónido transanular 1c de 9,10-dimetilantraceno a temperatura baja.

RESULTADOS Y DISCUSION

El ozónido 1a, se preparó con la ozonación del antraceno correspondiente a acetona a -78° con un rendimiento de 55%, de a---

cuerdo con el procedimiento para la preparación de lb. Aunque el 1a se obtuvo como cristales de punto de fusión de 93-94 °C, fué térmicamente inestable en una solución aún a temperatura ambiente como el ozónido conocido lc ($\Delta H_{30}^{\circ}C = 24.5$ kcal/mol). La descomposición térmica de 1a a antraquinona se monitoreó con espectroscopía UV a temperaturas oscilantes entre 19 y 39 °C, y dió la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$\log k = (13.8 \pm 0.5) - (23800 \pm 170)/2.303RT$$

La energía de activación ($E_a = 23.9 \pm 0.1$ kcal/mol, $\log A = 13.8 \pm 0.6$) de la descomposición térmica de 1a es menor que la obtenida para lb ($E_a = 28.6 \pm 0.5$ kcal/mol, $\log A = 14.6 \pm 0.3$).

La oxidación de los sustratos olefínicos con 1a y lb en la presencia de sal de Pd(II) se llevó a cabo con acetonitrilo bajo atmósfera de nitrógeno. Los resultados se resumen en la tabla I para los estirenos y en la tabla II para los estilbenos. Los óxidos de acetofenona y estilbeno son los productos mayores respectivos. Mientras que la reacción simple de lb con Pd(OAc)₂ sin una olefina produjo 10-(ter-butilperoxi)-10-metilantrona (4) con 86% de rendimiento (entrada 2), la adición de estireno a éste sistema de reacción dió 10-hidroxi-10-metilantrona (2b) con un rendimiento de 49-98% junto con su producto monooxygenado. El reemplazo del Pd(OAc)₂ por Pd(OCOCF₃)₂ no alteró el curso de la reacción, dando un resultado similar (entrada 10). En ambos casos, la adición 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, un pepenador de radicales, no surtió efecto (entrada 8, 11), indicando que en ésta reacción no se involucra ningún proceso de radical. La involucración de un radical peroxídico intermedio como es el 8 (ver abajo) también se elimina, ya que la descomposición térmica de lb con estireno en ausencia de Pd(OAc)₂ no resultó en oxidación alguna sino solamente en la polimerización del estireno. En la ausencia de lb se for

mó acetofenona del estireno con rendimiento del 9% (entrada 3), - más probablemente vía oxidación directa de olefina con Pd(II).

Debería hacerse notar que la oxidación del estireno con 1b-- y Pd(OAc)₂ no dió ningun óxido de estireno. El isobuteno se atrapo con un rendimiento de 11% procedente de la mezcla de reacción con estireno, 1b y Pd(OAc)₂.

La reacción de estirenos con el ozónido menos estable 1a en la presencia de Pd(OAc)₂ dió 10-hidroxi-antrona (2a) en un rendimiento de 40-55% y la correspondiente acetofenona con 39-55% de rendimiento, además, de la antraquinona (3) con 22-43% de rendimiento (entrada 13-15). La termólisis simple de 1a en diclorometano no dió antraquinona (3) con 72% de rendimiento.

La velocidad de reacción y el rendimiento de la acetofenona correspondiente aumentan en el orden, p-metxiestireno estireno p-cloroestireno. El resultado sugiere que se desarrolla una carga positiva en el átomo α-carbono en el estado de transición de la reacción.

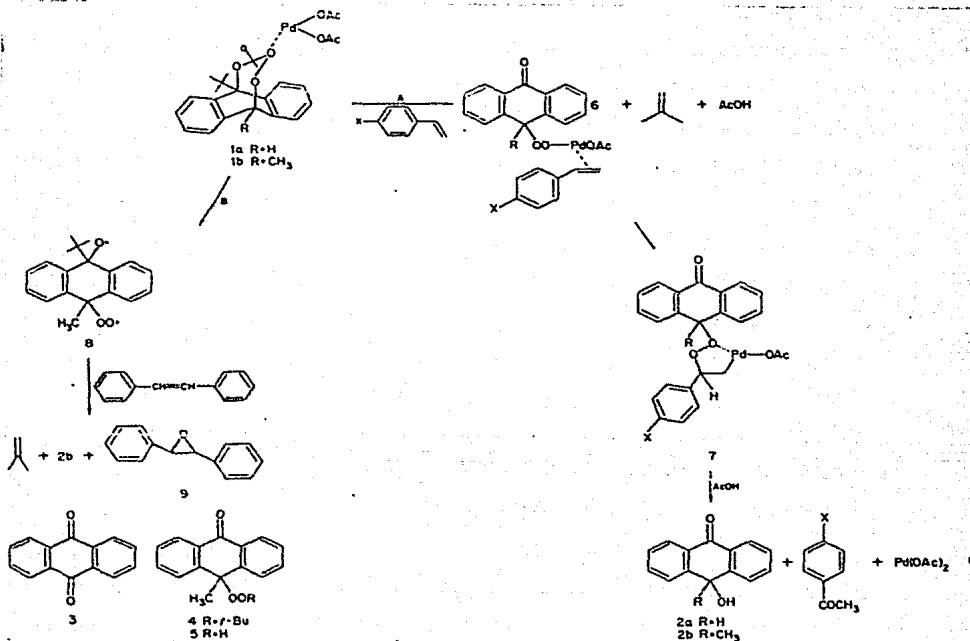
La oxidación de los estirenos por las sales de Pd(II) y los trióxidos 1a y 1b puede probablemente interpretarse por medio de un mecanismo (Esquema I, senda A) similar al sugerido por Mimoun y colaboradores para tenerse como responsable de la oxidación de las olefinas terminales con los complejos peroxídicos RCOOPdOO--t-Bu. El complejo 6 de paladio parece ser probablemente el más activo intermediario en ésta reacción. Aunque los intentos de aislar tales especies de la mezcla de reacción fallaron, observamos un descubrimiento interesante en la oxidación del estireno con el uso de 10-hidroperoxi-10-metil-antrona (5) como fuente de oxígeno. La oxidación del estireno con 5 en presencia de Pd(OAc)₂ dió acetofenona en 60% y 2b con 79% de rendimiento. Se cree que ésta --- reacción ocurre en dos pasos distintos, ya que la reacción de 5 -

Tabla I.- Oxidación de Estirenos por sales de Pd(II) y Ozónidos 1a y 1b^a

entrada	ozónido, mmol	Pd(OAc) ₂ , mmol	X en p-X- (C ₆ H ₄)CH=CH ₂ ^b	tiempo h	conver- sión de ozónido, %	rendimiento, %			acetfenona coresp.
						2	3	4	
1	1b (0.34)			71	27			70	
2	1b (0.5)	0.5		71	40			86	
3		0.5	H	74					9
4	1b (0.5)	1.0	OCH ₃	72	100	96			93
5	1b (0.34)	0.34	OCH ₃	70	100	93			90
6	1b (0.5)	1.0	H	69	96	87			84
7	1b (0.5)	0.5	H	72	100	82		9	77
8	1b (0.17)	0.17	H + EMP ^c	72	100	87			75
9	1b (0.5)	0.05	H	70	57	49		40	45
10	1b (0.67)	Pd(OOCF ₃) ₂ 0.67	H	47	100	98			96
11	1b (0.5)	Pd(OOCF ₃) ₂ 0.5	H + EMP ^c	48	100	95			95
12	1b (0.5)	0.5	Cl	70	87	73		14	66
13	1a (0.8)	0.8	OCH ₃	1	100	55	31		55
14	1a (0.65)	0.65	H	2	100	45	22		45
15	1a (0.9)	0.9	Cl	2	100	40	43		39
16	5 (0.6)	0.6	H	72	100	79			67

En la tabla I.- a) Las reacciones se llavaron a cabo a temperatura ambiente. b) Se usaron 5 cantidades molares de derivados de estireno no a trioxidos 1a y 1b. c) Se añadieron 10 cantidades molares de -2,6-di-ter-4-metilfenol (BMP).

Esquema I



con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y sin ningún derivado de estireno dió un complejo sólido de color amarillo naranja el cual se cree que tiene estructura 6 y la oxidación de p-metoxiestireno con este complejo dió p-metoxiacetofenona (85%) y 2b (87%).

La reacción de trans- y cis-estilbeno con ozónido 1b dió este reoespecíficamente óxido de trans-estilbeno con un rendimiento de 5-32% junto con 10-hidroxi-10-metilantrona (2b) en 16-41% y 10-(--

ter-butilperoxi)-10-metilatrona (4) con 49-68% de rendimiento (tabla II), indicando la misma estereoespecificidad que la de la epoxidación del estilbena por la termólisis de lb en diclorometano. - Ya que el óxido de cis-estilbena no sufrió ningún cambio bajo las condiciones de reacción, la formación inicial del óxido de cis-estilbena es improbable en la formación del óxido de trans-estilbena de cis-estilbena. El reemplazo de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ por $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ aumentó al rendimiento de óxido de trans-estilbena (entrada 19,22).- En ambos casos la adición de un pepenador de radicales disminuyó - el rendimiento del óxido de trans-estilbena (entrada 20,23), indicando involucración de un proceso de radicales en la epoxidación - del estilbena. Considerando las similitudes entre la reacción de ozonido lb con estilbena térmico y la ayudada por la sal de Pd(II) en la proporción del producto y la naturaleza del radical, la última reacción más probablemente involucra un radical peróxido, intermediario como el 8 en la senda B del esquema I. Los siguientes hechos también apoyan al mecanismo radical: (i) el estilbena no - sufrió ninguna reacción con los complejos de paladio peroxídicos - RCOOPdOO-t-Bu y con el complejo amarillo obtenido del hidroperóxido 5 y $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (ver arriba) y (ii) ambos los cis- y trans-estilbenos sufren epoxidación estereoespecífica para dar óxido de trans-estilbena por medio de la fotooxidación α -aciloinsensitizada en - la cual un intermediario de radical peroxídico se considera participante.

La reacción del trans-estilbena con el ozonido menos estable, con o sin el $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$, dió solo antraquinona (3) con 81% y 79% de rendimiento, respectivamente, y ningún óxido de trans-estilbena o 2a. Esto sugiere que la duración de un intermediario de radical peroxi puede ser probablemente demasiado corta para reaccionar con el trans-estilbena.

Tabla II.- Oxidación de Estilbenos por Sales de Pd(II)
y los ozónidos 1a y 1b.

entrada	ozónido,		estilbeno ^b	tiempo h	conver. de ozónido, %	producción, %			
	mmol	Pd(OAc) ₂ , mmol				2	4	5	epóxido 9.
17	1b (0.5)	1.0	trans-estilbeno	72	70	16	68	14	
18	1b (0.34)	0.68	trans-estilbeno+EMP ^c	72	80	30	40		
19	1b (0.5)	Pd(OCCF ₃) ₂ 0.5	trans-estilbeno	71	75	37	55	32	
20	1b (0.68)	Pd(OCCF ₃) ₂ 0.68	trans-estilbeno+EMP ^c	71	70	20	47	5	
21	1b (0.68)	1.36	cis-estilbeno	72	79	30	54	5	
22	1b (0.5)	Pd(OCCF ₃) ₂ 0.5	cis-estilbeno	71	73	41	49	25	
23	1b (0.5)	Pd(OCCF ₃) ₂ 0.5	cis-estilbeno + EMP ^c	71	70	45	30	3	
24	1a (0.7)	Pd(OCCF ₃) ₂ 0.7	trans-estilbeno	2	100		81		

a).- Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. b) Se usaron 5 cantidades molares - de estilbeno a trióxidos 1a y 1b. c) Se añadieron 10 cantidades molares de 2,6-di-ter-butil-4-me--tilfenol (EMP).

En resumen, puede haber dos sendas, heterólisis (esquema I, senda A) y homólisis (senda B), para la división del enlace de peróxido (enlace a) de los ozónidos transanulares 1a y 1b en la presencia de sal de Pd(II) dependiendo de la naturaleza del sustrato olefínico.

SECCION EXPERIMENTAL

Todos los puntos de fusión estan sin corregir. El NMR, IR, UV y los espectros de masa se midieron con espectrómetros Varian T-60 y FT-80A (o JNM-GX-400), JASCO IRA-1, Shimadzu, y JEOLJES-DX 300, respectivamente. Los analisis HPIC se llevaron a cabo con un cromatógrafo JASCO Twinkle equipado con Cromatopac C-R1B Shimadzu, usando una columna de sílica gel (ss-05) y eluente n-hexano-etil acetato.

Preparación de Ozónido Transanular (1a) de 9-ter-butilantraceno. Se preparó el 9-ter-butilantraceno de acuerdo con el procedimiento Parish's. A través de una solución que contenía un gramo de 9-ter-butilantraceno en 10 ml de acetona se burbujeó una corriente de ozono-oxígeno (1.5g de O_3/h) a $-78^\circ C$ hasta que se consumió el material iniciador. Después que el ozono excesivo fue barrido con N_2 a la misma temperatura, el solvente fue evaporado a $0^\circ C$ bajo presión reducida. Se filtraron cristales incoloros bajo $0^\circ C$, se lavaron con acetona, y se recrystalizaron a partir de acetona-n-hexano para dar 0.657g (55%) de 1a.

1a: punto de fusión $93-94^\circ C$ dec (de n-hexano-acetona) H NMR ($CDCl_3$, a $-20^\circ C$) δ 1.48 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 1.84 (s, 2H), 6.32 (s, 1H), 7.20-8.05 (m, 8H); espectro de masa, m/z (intensidad relativa) 282 (10), 267 (19), 225 (59), 208 (29), 193 (100), 57 (31); IR (Nujol) 1415, 1390, 940, 715, 680, 670 cm^{-1} , UV ----- ($CHCl_3$) 242 nm (ϵ 654); espectro de masa de alta resolución calcu-

lado para $C_{18}H_{18}O_3$ 282.12565, se encontró 282.12645. Análisis calculado para $C_{18}H_{18}O_3$: C, 76.57; H, 6.42. Se encontró: C, 76.58; H, 6.35.

Termólisis de 1a. Una solución de la (480 mg, 1.7 mmol) en $-CH_2Cl_2$ (20 ml) bajo N_2 se agitó a temperatura ambiente durante 5-horas. Después se evaporó el solvente bajo presión reducida, el residuo se pasó a TIC preparativo en sílica gel para dar 254 mg - (75 %) de antraquinona (3).

Procedimiento General para la Oxidación de las Olefinas por-Sales de Pd(II) y Ozónidos 1a y 1b. Bajo N_2 , el CH_3CN , el cual -- fue secado dos veces sobre P_2O_5 y destilado en fresco, se agregó a un vaso que contenía un ozónido, $Pd(OAc)_2$ o $Pd(OCOCF_3)_2$, y una-olefina. Después que la mezcla se agito a temperatura ambiente du-rante 70 h, el solvente se evaporó bajo presión reducida. El resí-duo se pasó al TIC preparativo sobre sílica gel, diluyendo con -- benceno.

Reacción de Estireno con 1a y $Pd(OAc)_2$. Una solución 1a (184 mg, 0.65 mmol), $Pd(OAc)_2$ (146 mg, 0.65 mmol) y estireno (340 mg, - 3.25 mmol) en CH_3CN (10 ml) bajo N_2 se agitó a temperatura ambien-te durante 2 h. Se obtuvieron: acetofenona (35 mg, 45%), 10-hidro-xiantrona (2a) (62 mg, 45%), y antraquinona (3) (30 mg, 22%) (iden-tificado por NMR y IR) (tabla I entrada 14).

Reacción de Estireno con 1b y $Pd(OAc)_2$. Una solución de 1b - (150 mg, 0.5 mmol), $Pd(OAc)_2$ (114 mg, 0.5 mmol) y estireno (260 - mg, 2.5 mmol) en CH_3CN (10 ml) bajo N_2 logró acetofenona (47 mg, - 77%), 10-hidroxi-10-metilantrona (2b) (93 mg, 82%), y antraquino-na (3) (9 mg, 9%) (tabla I, entrada 7).

2: 1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.65 (s, 3H), 2.83 (br s, 1H), 7.13-8.12- (m, 8H); IR (Nujol) 1660, 1605 cm^{-1} . Análisis calculado para $C_{15}-H_{12}O_2$: C, 80.33; H, 5.39. Se encontró: C, 80.43; H, 5.36.

Reacción de p-Metoxiestireno con el Complejo Obtenido en la Reacción de 10-Hidroperoxi-10-metilantrona (5) con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Bajo N_2 se añadió $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (287 mg, 1.2 mmol) a una solución de 5 (307 mg, 1.2 mmol) en CH_3CN (10 ml), y la mezcla se agitó durante 5 h a temperatura ambiente. Se filtró un complejo amarillo anaranjado (410 mg) que se depositó de la mezcla de reacción, se filtró y se lavó con CH_3CN . Complejo: punto de fusión >250 °C; $^1\text{H NMR}$ ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 1.57 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 7.23-8.26 (m, 8H). Análisis calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Pd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 46.32; H, 4.11. Se encontró: C, 45.61; H, 2.99.

A una solución del complejo (200 mg) en CH_3CN (10 ml) seco se añadió p-metoxiestireno (0.4 ml), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 43 h. La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida. El residuo se pasó al TIC preparativo sobre sílica gel con benceno como diluyente para dar p-metoxiacetofenona (63 mg, 83%) y 2b (96 mg, 87%). El trans-estilbeno no mostró reactividad a este complejo.

Reacción del Estireno con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 10-Hidroperoxi-10-metilantrona (5). Bajo N_2 una solución de 5 (150 mg, 0.6 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (140 mg, 0.6 mmol), y estireno (325 mg, 3 mmol) dieron acetofenona (50 mg, 67%) y 2b (110 mg, 79%) (tabla I, entrada 16)

Determinación de Parámetros de Activación. La reacción se llevó a cabo a 19-30 °C en CHCl_3 con la (1.4×10^{-3} M) y midiendo el cambio de absorbancia a 250 y 300 nm. El valor de λ_{max} se obtuvo después de permitir que la reacción continuara durante 300 min para verificar que la absorbancia ya no cambiaba. La constante de velocidad observada se obtuvo de la pendiente de la gráfica de primer orden de $\ln[(A_0 - A) / (A_t - A_{\infty})]$ contra el tiempo. Todos los valores k_{obs} se determinaron de pendientes de gráficas de primer orden de $\ln[A_0 / (A_0 - A_t)]$ contra tiempo. Las energías de activación

se calcularon de gráficas de Arrhenius de las constantes de velocidad.

Análisis de los Derivados de Acetofenona y de 10-hidroxi-10-metilantrona (1b). La acetofenona y 1b se analizaron por cromatografía líquida de alta presión con fenilbenzoato como un estandar interno.

III.18. TER-BUTIL TRIFLUOROACETATO PEROXIDICO DE PLATINO: SINTESIS, CARACTERIZACION Y OXIDACION DE LAS OLEFINAS TERMINALES A LAS-METIL CETONAS¹⁸.

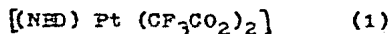
INTRODUCCION

Los complejos alquilperoxídicos de los metales de transición M-OOR juegan un papel esencial como intermediarios en las oxidaciones catalíticas de sustratos orgánicos por alquil-hidroperóxidos. La síntesis y la caracterización de tales especies solo se ha reportado para la cobaloxima de piridina, Co(III) salcomina, y los complejos de iridio(III). Recientemente hemos demostrado que los carboxilatos peroxídicos de ter-butyl paladio(II) bien caracterizados con la fórmula general $[RCO_2Pd-OO-t-Bu]_4$ selectivamente transfieren un átomo de oxígeno a las olefinas terminales y producen la metil-cetona correspondiente. En contraste con el paladio y el rodio, y con excepción de las fosfinas, los complejos de platino no catalizan la oxidación selectiva de sustratos como las olefinas por sendas no radicales. Aunque los complejos hidroperoxídicos ya han sido postulados como intermediarios en la protonación de complejos peroxídicos, e identificados en la reacción de H_2O_2 con compuestos hidroxídicos de platino, ninguna especie de Pt-OOR se ha descrito hasta el momento. Debido a nuestro interés en la química de los peróxidos de metales de transición y su papel en las oxidaciones catalíticas, hemos sintetizado un trifluoroacetato peróxido de ter-butyl platino con la fórmula $[(CF_3CO_2)_2Pt(OOt-Bu)(t-BuOH)]_2$ capaz de oxidar en forma selectiva las olefinas terminales a metilcetonas. La selección del ligante trifluoroacetato fue motivado por nuestro descubrimiento precedente que los sustituyentes de aceptadores de electrones fuertes sobre el -

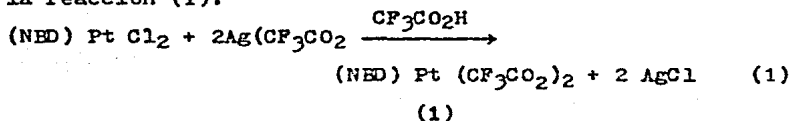
metal refuerzan grandemente la velocidad de transferencia de oxígeno de complejos alquil-peroxídicos a olefinas.

RESULTADOS Y DISCUSION

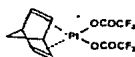
Síntesis y Caracterización de:



Este complejo fue preparado de la reacción de $(\text{NED}) \text{Pt} \text{Cl}_2$ - $(\text{NED}; \text{Norbornadieno})$ con trifluoroacetato de plata de acuerdo a la reacción (1):

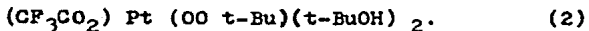


Este complejo es similar al reportado anteriormente $(\text{NED}) \text{Pt} (\text{RCO}_2)_2$ con $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ o CH_2F . El espectro infrarrojo de 1 exhibió las vibraciones del grupo del trifluoroacetato [$\nu(\text{COO})_{\text{asym}} = 1400\text{-cm}^{-1}$] característico de una estructura unidentada. El espectro -- ^1H NMR de 1 exhibió una señal para los protones olefínicos del grupo NED a $\delta = 6$ p.p.m. (TMS de referencia, $J_{\text{Pt-H}} = 76$ Hz) indicando efecto desescudante fuerte debido a los grupos de trifluoroacetato. El espectro ^{19}F NMR (ref. CFCl_3) mostró una señal aguda única a $\delta = -75.15$ p.p.m. (valor positivo campo-abajo) el cual está de acuerdo con la estructura propuesta 1:



1

Síntesis y caracterización de:



El complejo 1 se disuelve en 80% de t-BuOOH (o t-BuOOH puro), dando una solución de color naranja oscuro la cual, al concentrarse bajo vacío y trabajo subsiguiente con pentano y éter, produce un polvo naranja que se seca bajo vacío.

El análisis elemental está de acuerdo con la fórmula 2. Este compuesto es relativamente inestable en ambos, el estado sólido y en solución y es amorfo de rayos X. Todos los intentos por obtener cristales sencillos de varios solventes fallaron.

El espectro infrarrojo de 2 exhibió una absorción amplia a 3400 cm^{-1} indicando la presencia de grupos hidroxílicos. Un margen lateral (hombro) a 870 cm^{-1} podría asignarse a una vibración de $\nu(\text{O-O})$ peroxídica. Las vibraciones de trifluoroacetato aparecieron como señales amplias a 1720 cm^{-1} [$\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$] y 1450 cm^{-1} [$\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$]. Los grupos t-Bu se identificaron con las vibraciones a 1180 cm^{-1} [$\nu(\text{C-C})$] y 2980 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$], y también por un doblete a $1387\text{-}1365 \text{ cm}^{-1}$, las intensidades de los cuales están en la proporción 1:2.

La presencia de dos señales a $\delta = 1.28$ y $\delta = 1.25$ p.p.m. en el espectro ^1H NMR de 2 (solución de CDCl_3) fue asignado a los protones de ter-butilo del t-BuOH y de un grupo t-BuOO, respectivamente. Al añadir el CF_3COOD , la separación de las dos señales t-Bu se vuelve más evidente. El proton hidroxílico del t-BuOH aparece como una señal amplia a 3-6 p.p.m., la posición del cual es solvente y dependiente de la concentración.

El espectro de ^{19}F NMR (solvente = CDCl_3) se caracterizó por una señal aguda a -76.5 p.p.m. y una amplia a -74.6 p.p.m., indicando dos clases diferentes de grupos CF_3CO_2 en el complejo.

En los espectros ^1H disparado ^{13}C NMR, los grupos CF_3CO_2^- se identifican en 113 y 157 p.p.m. Una señal amplia a 25.5 p.p.m. se

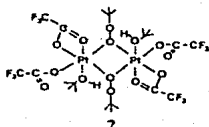
atribuyó a los átomos de carbono del metilo del grupo OOt-Bu, y una señal aguda 30.8 p.p.m. corresponde a los grupos de metilo del t-BuOH coordinado. Además, los átomos de carbono terciarios del OOt-Bu y t-BuOH respectivamente aparecen como señal amplia a 80.5 p.p.m., y como aguda a 68.5 p.p.m. La presencia de estas señales amplias indica un intercambio significativo con respecto a los grupos de OOt-Bu sobre el centro de platino.

Los dos átomos de oxígeno de los grupos de CF_3CO_2 están diferenciados en el espectro de ^{17}O NMR, cada uno dando dos señales - $\delta(\text{C}=\text{O}) = 353, 360$ p.p.m., $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{Pt}) = 132, 144$ p.p.m.

Esto indica la presencia de trifluoroacetatos unidentados en ambiente diferente, y confirma los datos del ^{19}F NMR. Los átomos de oxígeno peroxidico del grupo Pt-O-O-t-Bu aparecen respectivamente como señales amplias a 1250 y 230 p.p.m. La asignación de la señal posterior se estableció de la comparación con el espectro de ^{17}O NMR del $[\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Pd}-\text{OOt}-\text{Bu}]_4$ [$\delta(\text{O}-\text{t}-\text{Bu}) = 245$ p.p.m.]. La señal de ^{17}O esperada para el grupo t-BuOH es una banda relativamente amplia ($\delta = 59$ p.p.m.).

No se encontró ninguna señal en el espectro de ^{195}Pt NMR (se extiende sobre 6000 p.p.m. centrado en PtCl_4^{2-}). Esto está de acuerdo con un sistema dinámico de valencia mezclada, con un equilibrio $\text{Pt(II)} \rightleftharpoons \text{Pt(IV)}$.

Por lo tanto sugerimos la siguiente estructura para el 2:



Todos los resultados de NMR se pueden tomar en cuenta por un intercambio concentrado de los grupos $\text{O}^{\text{O}t\text{-Bu}}$ y CF_3CO_2 sobre los centros de metal en el 2, éste intercambio es ayudado por las moléculas del $t\text{-BuOH}$.

Oxidación de 1-Octeno por 2

Contrario a los complejos de $[\text{RCO}_2\text{Pd-O-O-t-Bu}]_4$ el complejo-2 no sufre reacción de transferencia de oxígeno a olefinas terminales a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando se llevó a cabo la oxidación del 1-octeno por el 2 a 70°C bajo N_2 (solvente $\text{C}_2\text{-H}_4\text{Cl}_2$; 1-octeno: 2= 30), se produjo 2-octanona en forma selectiva con cerca de 100% de rendimiento en dos horas basado en 2 (o 50%-basado en oxígeno activo) mientras que la solución se oscureció en forma progresiva.

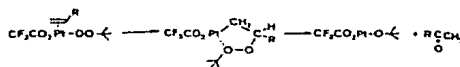
En presencia de $t\text{-BuOOH}$ en exceso (temperatura = 70°C , $t\text{-BuOOH}$: 1-octeno: 2=1:1:0.02), la formación de la 2-octanona se volvió ligeramente catalítica (cambio = 3 en dos horas), mientras que otros productos secundarios no identificados se produjeron si multaneamente.

Bajo las mismas condiciones, el uso de $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ o $[(\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-Norbornadienil})\text{Pt}(\text{OAc})]_2$ como catalizador para la oxidación de 1-octeno por $t\text{-BuOOH}$, resultó en la formación de únicamente muy bajas cantidades de 2-octanona. Esto por lo tanto confirma el fuerte efecto acelerante del grupo trifluoroacetato unido al metal en la velocidad de oxidación, como se ha mostrado previamente.

La reacción de transferencia de oxígeno de 2 a 1-octeno podría atribuirse a la formación de una especie $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Pt(II)O}^{\text{O}t\text{-Bu}}]$ reactiva resultante de la descomposición de 2 que tiene lugar a más alta temperatura. El mecanismo de oxidación de olefinas ter

minales por 2 podría por lo tanto ser similar al de la oxidación por $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Pd}-\text{O}(\text{t}-\text{Bu})]_4$. Implicaría la peroximetación pseudo-cíclica de la olefina coordinada, dando lugar a la formación del aducto 3 peroximetálico pseudo-cíclico de 5 miembros, el cual se descomponen la cetona metílica y en el complejo ter-butoxi de platino (esquema 1).

Esquema 1



Así, en contraste con el paladio, el platino forma complejos peroxídicos de alquilos con t-BuOOH menos bien definidos, los cuales son mucho menos reactivos hacia las olefinas terminales. Una fuerte diferencia de reactividad también observamos anteriormente en la oxidación estequiométrica de olefinas terminales a metil cetonas por $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}-\text{OOH}]^+$ y especies de $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}-\text{OOH}]^+$ generadas de la protonación por ácidos fuertes no coordinantes de los complejos peroxo correspondientes. Otra dificultad de la oxidación de olefinas por peróxido catalizada por platino viene también del hecho de que el platino (II) se oxida más fácilmente a platino (IV), en contraste con el paladio.

SECCION EXPERIMENTAL

Materiales

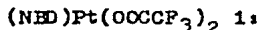
H_2PtCl_6 de grado reactivo, ácido trifluoroacético, trifluoroacetato de plata, 80% de hidróperóxido de ter-butil y norbornadieno fueron disponibles comercialmente y se usaron sin más purificación. El 1-octeno fue pasado a través de una columna que contenía alúmina activa para quitar impurezas peroxídicas, destilado sobre sodio y almacenado bajo nitrógeno.

Aparato

Se grabaron los espectros infrarrojos sobre un modelo Perkin-Elmer 457 y los espectros de ^1H NMR por un Varian CFT 20 (solvente: CDCl_3). ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F y los espectros de ^{195}Pt NMR se midieron en un espectrómetro Brouker WM 250.

Los espectrómetros de masa se obtuvieron con un espectrómetro de masa Kratos MS 80. La identificación de productos se logró con una union de GIC-MS y la comparación con los espectros de masa de nuestras auténticas tablas.

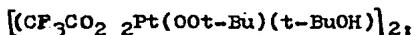
Preparación de:



El trifluoroacetato de plata se añadió (5.1 g) a una suspensión de $(\text{NEt})\text{PtCl}_2$ (4.1 g) en CF_3COOH (20 cm^3) bajo nitrógeno, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Se introdujo pentano (5 cm^3) y se quitó el AgCl por filtración, y subsiguientemente el filtrado se concentró bajo presión reducida. El producto se cristalizó después del enfriamiento a 0 °C. El precipitado cristalino blanco de 1 se aisló por filtración y se secó durante 5 horas bajo vacío. El rendimiento de ésta fracción fue de 75-85% típicamente. Se obtuvo una segunda fracción de agujas blancas (cerca de 10% de rendimiento) del segundo filtrado a 15 °C. - Ambas fracciones se degradaron lentamente por la humedad y fueron fotosensitivas. Para períodos largos, el compuesto tiene que almacenarse a temperatura bajo 5 °C y protegerse de la luz.

Análisis: Descubierta (%): C, 25.92; H, 1.62; F, 22.10 Pt---
(II) $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_4$ requiere (%): C, 25.74; H, 1.57; F, 22.21.

Preparación de:



El (NED)Pt(CF₃COO)₂ (1.1 g) se reactivó con 3 cm³ de 80% (o-puro) hidropéroxido de ter-butyl a 0 °C y la solución rojo naranja se agitó durante 6 horas, mientras que la temperatura fue fijada progresivamente a 35-40 °C. La solución rojo oscuro se concentró bajo presión reducida. El aceite rojo así obtenido se trituró con pentano seco para dar un precipitado color naranja el cual -- fue filtrado bajo nitrógeno seco y se lavó tres veces con una mezcla de n-pentano y dietil-éter, y finalmente secado en vacío (rendimiento 60%).

Análisis: Descubierto (%): C, 25.40; H, 3.32; Pt, 33.46.

Pt₂C₂₄H₃₈O₁₄F₁₂ requiere (%): C, 24.67; H, 3.27; Pt, 33.39.

Procedimiento de Oxidación.- La olefina se oxidó en un tubo de Schlenk conectado a una línea de vacío-nitrógeno. La reacción de oxidación se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, y libre de oxígeno. En un procedimiento típico, el complejo peroxídico se disolvió en C₂H₄Cl₂ conteniendo un estándar interno (o-diclorobenceno), y la solución fue equilibrada durante 10 minutos antes que se empezara la reacción. Se introdujo la olefina y se siguió la evolución del sistema por análisis de GIC de muestras - alicuotas (columna de 3 m. de largo, 10% FFAP en Chromosorb WAW-DMCS).

III.19. ESTUDIOS CINÉTICOS SOBRE LA OXIDACIÓN HOMOGÉNEA DE LAS OLEFINAS CON CATALIZADORES DE PALADIO (II)¹⁹.

La oxidación de sustancias olefínicas en solución homogénea bajo la influencia catalítica de los complejos de paladio (II) se ha estudiado extensivamente en los últimos años. El reporte reciente de Maitis contiene referencias a la mayor parte del trabajo importante en este campo. El esfuerzo se ha concentrado principalmente en determinar los efectos de varios factores (la naturaleza del sustrato, solvente, catalizador, y agente oxidante) en la composición del producto. La reacción generalmente resulta en la formación del enlace carbón-oxígeno, pero frecuentemente es acompañada por la isomerización y la polimerización. Aún con el sustrato más simple, etileno, uno o más de por lo menos 15 productos puede contenerse bajo condiciones varias.

La mayoría de los estudios cinéticos reportados previamente se refieren a reacciones de olefinas de peso molecular bajo (etileno, propeno y butenos) en solución acuosa y con el complejo de paladio inicialmente en la forma de ion tetracloropaladato (II). También se han reportado estudios cinéticos para reacciones en sistemas acuosos de ciclohexeno y estireno y para etileno en ácido acético, y el problema cinético general ha sido discutido recientemente.

En los experimentos presentes nuestro objetivo original fue determinar las condiciones bajo las cuales los estudios cinéticos podrían extenderse a un amplio rango de sustancias olefínicas y catalizadores de paladio (II). La mayoría de los compuestos olefínicos son de baja reactividad y tienen baja solubilidad en el agua que los estudiados previamente. Como más representativo de la

clase de sustrato como un todo hemos escogido estudiar varias olefinas terminales de peso molecular superior, los cuales tienen la ventaja que, en presencia de agua, sufren reacciones de estequiometría simple para formar metil cetonas. Se ha intentado combatir el problema de la baja reactividad usando soluciones de catalizadores de concentración baja de cloruro. Como se muestra en la parte inferior, éste procedimiento nos llevó a complicaciones mecanísticas que en parte frustraron el objetivo inicial. Los experimentos presentes deben por lo tanto considerarse como si fueran de una naturaleza exploratoria y representan los resultados preliminares de un estudio continuo de oxidación de olefinas en solventes mezclados. Debido a que algunos de los sistemas descritos --- aquí probablemente no sean estudiados con más detalles, parece apropiado presentar los resultados generales del estudio a la fecha.

EXPERIMENTAL

Materiales.- Cloruro de paladio (Johnson, Matthey), olefinas (R. Emmanuel), tetrahidrofurano (thf), diglimo[bis(2-metoxietil)éter], y 1,2-dimetoxietano (B.D.H.) se usaron tal como se proporcionaron. Se determinó el contenido de hidroquinona del thf por medición de e.m.f. como 0.098 g por 100 g, y ésta cantidad se permitió en los experimentos cinéticos. La acetona (Fisons, SRL o AR) se calentó bajo reflujo por varias horas sobre $K(MnO_4)$, destiló, se redestiló sobre Na_2CO_3 , y se destiló de nuevo antes de usarse, pero éstos ejemplos dieron resultados idénticos a esos obtenidos con materiales no tratados. El dioxano (Fisons AR) se destiló sobre sodio inmediatamente antes de usarse. Algunos ejemplos de diglima y 1,2-dimetoxietano fueron destilados sobre sodio inmediatamente antes de usarse. p-Benzoquinona (bgn) (Fisons, SRL) -- fue cristalizada a partir del petróleo ligero (p.f. 80-100 °C) en

presencia de carbón vegetal activado y se almacenó en un desecador en la oscuridad. Las muestras se recrystalizaron en no más de dos semanas antes de usarse. Los complejos de paladio que se encuentran en la lista de la tabla I se prepararon por métodos proporcionados en la literatura. Los otros complejos que se usaron fueron muestras preparadas por trabajadores anteriores en este laboratorio.

Instrumentos.- Cromatógrafos Varian 1200 y Pye 104 (ambos -- con detectores de flama-ionización), espectrofotómetros Unicam SP 800 y 500, un espectrofotómetro Perkin-Elmer 475 i.r., un puente de conducción Pye (No. 11700) y un potenciómetro vernier de precisión Pye (no. 7568) se usaron.

Tabla I
Análisis de complejos de paladio

		Análisis %			
		Pd	C	H	N
[PdCl ₂ (NPh) ₂]	Encontrado:	27.2	45.1	2.8	7.4
	Calculado:	27.8	43.8	2.6	7.2
[PdBr ₂ (NPh) ₂]	Encontrado:	22.3	35.0	2.3	6.1
	Calculado:	22.5	35.6	2.1	5.9
[PdCl ₂ (NMe) ₂]	Encontrado:	40.9	19.3	2.6	11.2
	Calculado:	40.6	18.5	2.3	10.8
[PdCl ₂ (dmsO) ₂]	Encontrado:	31.7	15.0	5.7	
	Calculado:	31.8	14.4	3.6	
[PdCl ₂ (dmsO) ₂] ₂	Encontrado:	41.3	10.9	2.3	
	Calculado:	41.6	9.4	2.4	

dmsO = Dimetilsulfóxido

Mediciones E.M.F.- Las concentraciones de hidroquinona se de

determinaron midiendo los valores e.m.f. de una celda que consistía de un electrodo cilíndrico de platino brillante (2.5×0.75 cm. radio), la solución de muestra y un electrodo de calomel saturado (Radiómetro K 401) con una unión de conexión porosa entre el electrodo y la muestra. Los electrodos se sostuvieron con un aro de teflón en un matraz (100 cms.^3) que se barrió con nitrógeno saturado con vapor de agua a la misma presión de vapor como la de la muestra. Todas las medidas se hicieron a 25.0 ± 0.1 °C. Antes que se hiciera cada medición el conjunto se lavó con agua y luego con una solución de NaCl 1.0 M conteniendo HCl 0.01 M, y drenado. En promedio la celda tardó 10 min. en llegar al equilibrio. La reproducibilidad de los valores de e.m.f. fue ± 0.06 mV. Las calibraciones se llevaron a cabo bajo condiciones correspondientes a esas empleadas en los experimentos cinéticos y en todos los casos se obtuvieron líneas rectas buenas de las gráficas de $\log \left(\frac{[\text{bgn}]}{[\text{H}_2\text{bgn}]} \right)$ contra e.m.f.

Experimentos Cinéticos.- Se prepararon mezclas de reacción pesando el catalizador y la p-benzoquinona en un matraz volumétrico (25 o 50 cm^3), añadiendo solvente, y llevando la solución hasta 25 °C (± 0.1 °C). Una cantidad conocida de olefina se añadió entonces para principiar la reacción. Se tomaron muestras (2 o 5 cm^3) a intervalos y se agregaron por dilución a 100 cm^3 con NaCl 1.0 M conteniendo HCl 0.01 M. Esta solución entonces fue usada para la medición del e.m.f. descrita anteriormente.

Productos.- Para las reacciones en dmsO acuoso y dmf acuoso y (NN-dimetilformamida) las cantidades de olefina no reaccionada y de octan-2-ona se determinaron con una técnica de i.r. Las mezclas de reacción se inundaron con agua, se secaron sobre Na_2SO_4 , y se hicieron en volúmenes conocidos. Las absorciones de éstas soluciones se midieron a 1620 y 1730 cm^{-1} en celdas de 2 mm de clo-

ruro de sodio. Se obtuvieron líneas rectas buenas para gráficas-- de absorción contra concentración en los experimentos de calibración con oct-1-eno (absorción a 1620 cm^{-1}) y con actan-2-ona (absorción a 1730 cm^{-1}). Las soluciones que contenían grandes proporciones de cetona no pudieron analizarse con precisión por el contenido de olefinas. Para las reacciones en la acetona acuosa, los productos se examinaron por medio de una técnica cromatográfica.-- Para los experimentos en los cuales una concentración inicial alta (0.25 M) de olefina se usó, las mezclas de reacción se apagaron con cloruro de sodio acuoso y extraídas con n-hexano. Las soluciones de n-hexano se lavaron con agua, se secaron sobre ----- Na_2SO_4 , y se mezclaron con n-nonano como referencia interna. Las pérdidas durante el procedimiento de extracción se determinaron -- como no mayores del 7 y 9% para el oct-1-eno y octan-2-ona respectivamente. Para las mezclas de reacción que contenía una concentración baja de (menos de 0.01 M) de olefina, se añadió n-nonano directamente a la mezcla de reacción como un estándar interno y -- una muestra de la mezcla de reacción se inyectó en el cromatógrafo de gases. Se llevaron a cabo análisis cromatográficos usando -- una columna de 5 pies x 1/4 pulgada de dinonil ftalato (15%) en -- Emacol 60/100 con una temperatura de horno de $130\text{ }^\circ\text{C}$, o una columna de 20 pies x 1/4 de pulgada de Apiezon L (10%) a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Los -- isómeros de octeno no fueron distinguibles en éstas columnas. En -- ambos casos la respuesta de los detectores de ionización de llama para oct-1-eno y octan-2-ona relativa al n-nonano se determinó: -- por comparación de áreas pico para soluciones que contenían cantidades conocidas de éstos tres compuestos. Se llevaron a cabo algunos análisis cromatográficos de gases usando columnas capilares para determinar la composición isomérica del componente olefínico de las mezclas de reacción.

RESULTADOS

Solventes y Complejos de Paladio.- La conversión del oct-1--eno a octan-2--ona, como se ha medido por la técnica de i.r. descrita arriba, fué de solamente cerca de 70% completa después de 5 horas a 90 °C en dmsu acuoso (20% agua v/v) que contiene p-benzoquinona (bgn). La quinona fue inestable en ambas de las soluciones y en similares que contenían dmf en lugar del dmsu. Las mezclas acuosas que contenían acetona, thf, diglimo, o 1,2-dimetoxietano se encontraron mas estables, y la reacción de oxidación fué mas rápida en éstos solventes.

La actividad de varios complejos de paladio (II) se determinó en acetona acuosa y en dioxan acuoso. Los resultados cualitativos fueron similares en estos dos solventes. Los complejos se consideraron reactivos si, al añadirles oct-1--eno (en ausencia de quinona), se formó un precipitado de paladio dentro de una hora a temperatura ambiente. Los resultados son: (insoluble) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{SO}_4]$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$, $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$, $[\text{Pd}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$, y $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$; (soluble pero no reactivo) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ (X = Cl, NO_3 , CN, ClO_4 , o CCl_3CO_2), cis- y $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{py})_2]$, $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{bipy})_2][\text{Cl}_4]_2$ (aq), $[\text{Pd}(\text{apd})\text{Cl}]\text{Cl}$, Pd(edda), $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, y cis- y $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{gly})_2]$; y (soluble y reactivo) PdCl₂, PdBr₂, PdSO₄, Pd(NO₃)₂, Pd(ClO₄)₂ (aq), $\text{cis-}[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2][\text{ClO}_4]_2$ (aq), $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$ (M=K, Na, NH₄, o NEt₄), $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ (L=PhCN, MeCN, o dmsu), $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$, $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$, y $[\text{PdCl}_2(\text{dmsu})]_2$. Del ultimo grupo, bis(benzonitrilo) dicloropaladio (II) fué seleccionado para pruebas adicionales. En cada caso el solvente fué una mezcla de un volumen de agua y cuatro volúmenes de acetona o de uno de los éteres de la lista de arriba. Las muestras de las soluciones que contienen bgn

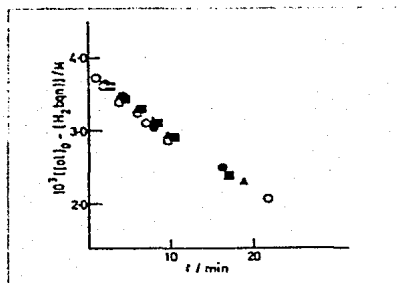
y H_2 bgn se analizaron por el último como en los experimentos cinéticos. Se llevaron a cabo experimentos en soluciones similares que contenían además (a) oct-1-eno, (b) octan-2-ona, (c) $[PdCl_2(NCPh)_2]$, y (d) octan-2-ona y el complejo de paladio juntos. En todos los casos la concentración de H_2 bgn permaneció sin cambiar por 3-5 horas a 25 °C.

Espectros.- Los espectros (u.v. y visibles) de las soluciones de $[PdCl_2(NCPh)_2]$ en los solventes acuosos de 20% v/v fueron similares (λ_{max} 416-422 nm, ϵ_{max} 210-290 l mol⁻¹ cm⁻¹). Las soluciones de $PdCl_2$, $[PdCl_2(NCMe)_2]$, y $[PdCl_2(NCPh)_2]$ dieron espectros similares en un solvente dado. Solamente las soluciones en la acetona acuosa mostraron cambios significativos con el tiempo. En éste solvente, con $[PdCl_2(NCPh)_2]$ 10⁻³ molar, el máximo de absorción se movió de 425 (ϵ 260) a 384 nm (ϵ 1060 l mol⁻¹ cm⁻¹) en 7 horas a 25 °C. La adición del ácido perclórico a las soluciones de $[PdCl_2(NCPh)_2]$ en los solventes acuosos v/v de 20% no dieron ningún cambio en los espectros iniciales, con la excepción de una pequeña reducción en absorción a todas las longitudes de onda bajo 470 nm en el caso de las soluciones de 1,2-dimetoxietano. En las soluciones de acetona acuosa las intensidades de los máximos en los espectros de las soluciones finales disminuyeron con el aumento de la concentración de ácido perclórico.

Conductividad.- Las conductividades de las soluciones de $[PdCl_2(NCPh)_2]$ en dioxan acuoso a 20% no fueron significativamente diferentes de la del solvente. Una solución del complejo (0.0-01 M) en diglimo acuoso tuvo una conductividad de 4.9×10^{-5} S cm⁻¹ a 25 °C comparada con 2.9×10^{-5} S cm⁻¹ para el solvente. En ambos solventes la conductividad aumentó solo ligeramente con el tiempo. En la acetona acuosa, los cambios en conductividad con el tiempo fueron mucho más marcados y fueron dependientes de las

concentraciones de $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ y de la quinina presentes. En la ausencia de la quinona, las gráficas de conductividad contra el tiempo para estas soluciones fueron sigmoides y los gradientes iniciales aumentaron linealmente con la concentración del complejo de paladio. Para una solución de una composición dada, el tiempo tomado para la conductividad para llegar a un valor permanente fue similar al requerido por el espectro de la solución para llegar a su forma final.

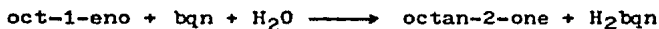
Mediciones Cinéticas.- Los resultados primarios de las mediciones cinéticas dieron la variación de la concentración de H_2bgn con el tiempo. De estos datos los gradientes iniciales mostrados en la tabla 2 se determinaron $v_1 = \{(d[\text{H}_2\text{bgn}]/dt)_{t \rightarrow 0}\}$. Se obtuvieron resultados similares de los experimentos con hex-1-eno, hept-1-eno, y dodec-1-eno, pero, bajo condiciones comparables, mostraron una disminución general en reactividad con el aumento del peso molecular.



Oxidación de oct-1-eno en acetona acuosa a 25 °C
 [catalizador] = 2.0×10^{-3} M: (Δ) y (■), pruebas con $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ como catalizador; (o), puntos obtenidos después de adicionar además una cantidad de oct-1-eno a la mezcla de reacción final de la prueba representada por (Δ); (●), $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$ como catalizador.

Tabla 2

Gradientes iniciales de pendientes de H_2bqn
 contra t de la reacción (a 25 °C):



(a) $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$

Dioxan ^a		1,2-Dimeto-				thf		Acetona ^b	
$[\text{ol}]_0^c$	v_1^d	$[\text{ol}]_0$	v_1	$[\text{ol}]_0$	v_1	$[\text{ol}]_0$	v_1	$[\text{ol}]_0$	v_1
1.83	1.7	2.92	4.4	3.86	2.8	3.99	4.5	0.96	0.42
1.99	1.6	3.91	4.8	8.31	6.8	7.51	6.8	1.33	0.65
2.61	2.2	7.73	7.1	12.6	8.3	11.4	7.8	1.47	1.07
3.78	3.5	14.5	9.7	17.6	9.3	14.0	8.0	2.25	1.45
3.78	3.5	21.3	10.3	22.6	9.0	16.4	8.5	3.81	2.03
3.86	2.9			25.3	10.5	23.3	9.7	4.87	2.2
7.90	4.8							7.12	2.7
11.1	5.5							12.8	4.0
14.6	6.0								
20.9	6.5								

(b)

Solvente	$[\text{ol}]_0$	$10^3 [\text{PdCl}_2 - (\text{NCPH})_2] / \text{M}$	v_1
Dioxano	8.0	1.01, 2.00, 4.18	2.5, 4.8, 9.1
thf	14.0	1.03, 2.01, 4.21	5.1, 8.3, 18.0
Diglimo	12.0	1.02, 2.01, 2.98, 4.16	3.5, 8.9, 14.5, 22.0
Acetona ^b	3.8	0.49, 0.99, 2.00, 2.95, 3.52, 3.91	0.33, 1.0, 1.5, 3.3, 3.3, 2.7
	247	1.79, 4.11, 6.11, 9.89, 11.7, 14.7, 16.6, 19.9	12, 40, 70, 130, 170, 220, 310, 370

(c) $[ol]_0 = 3.8$, $[PdCl_2(NCPh)_2] = [PdCl_2(NCMe)_2] = 2.0 \times 10^{-3}$ M

Duración/h	v_i	
	$[PdCl_2(NCPh)_2]$	$[PdCl_2(NCMe)_2]$
0.25	8.8	9.5
0.50	8.2	9.5
1.0	4.7	5.7
1.5	3.2	3.5
2.5	1.7	1.5
4.0	1.5	1.5

(d) $[ol]_0 = 3.75$, $[PdCl_2(NCPh)_2] = 2.0 \times 10^3$, y $[NaClO_4] = 5 \times 10^{-2}$ M en acetona^b

10^3 NaCl / M	v_i
0	1.6
0.15	1.9
0.50	1.85
1.00	1.35
1.50	1.2
2.50	0.75

a) En todos los casos el solvente nombrado es el componente orgánico de una mezcla conteniendo 20% de agua (v/v). b) Las soluciones duran. c) $[ol]_0 = 10^3 \times$ concentración estequiométrica de oct-1-eno/ M. - d) $v_i = 10^6 \times$ Gradiente inicial/ mol l⁻¹ s⁻¹.

Las soluciones de $[PdCl_2(NCPh)_2]$ y de $[PdCl_2(NCMe)_2]$ en acetona acuosa mostraron un efecto de añejamiento. Las velocidades de reacción iniciales del oct-1-eno en éstas soluciones variaron con el tiempo que pasó entre la preparación de la solución del complejo y la adición de la olefina [Tabla 2(c)]. El efecto de añejamiento disminuyó y perdió importancia al ser aumentada la concentración de la olefina inicial hasta cerca de 0.25 M. En el caso en que el efecto de añejamiento fue-

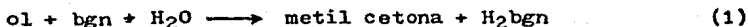
significativo [aparte de los experimentos de la lista de la Tabla 2 -- (c)], Las soluciones de acetona acuosa del complejo de paladio y de quinona se dejaron descansar durante por lo menos 3 horas antes de añadir la olefina para principiar la reacción. La reproductividad de las rutinas individuales se ilustra en la figura, la cual también muestra que los complejos de benzonitrilo y acetonitrilo tienen la misma actividad catalítica [cf. también Tabla 2 (c)]. Los resultados mostrados en la figura también demuestran que las soluciones de $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ retienen la misma actividad catalítica al final de una reacción como poseyeron al principio.

Se investigaron ligeramente algunos otros factores para las reacciones de oct-1-eno en acetona acuosa. El benzonitrilo, (0.004-0.007 M), perclorato de sodio y ácido perclórico (cada uno hasta 0.05 M), y la adición de hasta 4% por volumen de n-nonano, octan-2-ona, o benceno y se encontró que tenían efectos sin importancia en el curso de las reacciones. La adición del cloruro de sodio, hasta cerca de 2.5×10^{-4} M, aumentó la velocidad inicial ligeramente, las velocidades iniciales disminuyeron al aumentar la concentración de cloruro por encima de este valor [Tabla 2 (d)]. Los complejos $\{[\text{PdCl}_2(\text{dmsO})_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{dmsO})]_2$ son un tanto catalizadores menos activos que el complejo de benzonitrilo. Se hizo un intento de comparar las actividades catalíticas del PdCl_2 y $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$, Sin embargo, se encontró necesario calentar el PdCl_2 bajo reflujo con acetona durante varias horas para obtener soluciones suficientemente concentradas. Las velocidades iniciales de reacción del oct-1-eno fueron menores cuando estas soluciones se usaron en la preparación de las mezclas de reacción que para las soluciones comparables de $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$. Cuando el complejo de benzonitrilo se calentó bajo reflujo en acetona antes de usarse su actividad se redujo y dos complejos de paladio fueron igualmente activos como catalizadores.

Productos de Reacción.- Los análisis de productos (usando las técnicas cromatográficas) se llevaron a cabo en un número de mezclas de reacción desde la oxidación de oct-1-eno en acetona acuosa con $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ como catalizador. En todos los casos la octan-2-ona fue el único producto de oxidación detectado. Con las concentraciones de olefina por abajo de 0.01 M, las mezclas de reacción dejadas por la noche se descubrió que tenían (dentro del error experimental) rendimientos cualitativos de octan-2-ona. En los experimentos con alta concentración de olefina (ca. 0.25 M) se llevaron a cabo análisis con muestras tomadas después de intervalos de hasta 2.5 horas. En éstos casos el porcentaje de determinación de la reacción se calculó de la cantidad de octan-2-ona formado y de la cantidad de olefina (isómeros mezclados) que quedan. Los valores correspondieron dentro del error experimental. Se hicieron comparaciones en unos pocos de casos entre la extensión de la reacción como fue determinada por la técnica cromatográfica y por las mediciones de e.m.f. También se encontró correspondencia en estos casos. La olefina no reaccionada se examinó en algunas mezclas después de que ca. 90 % de conversión a octan-2-ona habría ocurrido. En estos casos el 6-8% de la olefina original se había isomerizado.

DISCUSION

Se ha observado frecuentemente que la oxidación de una olefina terminal bajo condiciones similares a las usadas aquí resulta en la formación de la metil cetona correspondiente como producto principal. Nuestros resultados de análisis de productos son, por lo tanto, como podría haberse esperado, y suponemos que la estequiometría de las oxidaciones reportadas en el presente trabajo pueden probablemente ser representados como en (1) donde ol = una olefina terminal. Así,

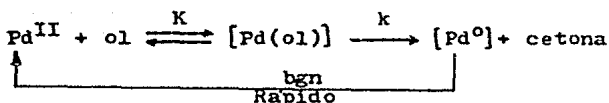


durante el curso de una reacción particular, las concentraciones de un ion cloruro, un ion hidrógeno, y del complejo de paladio permanecen -- constantes.

Moiseev y colaboradores y Henry llevaron a cabo estudios cinéticos sobre la oxidación de olefinas de bajo peso molecular bajo condiciones que en muchos dieron constantes de velocidad de primer orden para las rutinas individuales. Nuestro método de seguir la reacción fue esencialmente ese de Vargaftig y colaboradores, pero nuestras condiciones de reacción difieren de las usadas en estudios cinéticos anteriores en dos aspectos principales: la naturaleza del solvente, y la concentración total de cloruro. Estas condiciones, una alta proporción de componente orgánico en el solvente y bajo concentración de cloruro, -- fueron dictadas por las bajas solubilidades y bajas reactividades de las olefinas usadas aquí comparadas con las del etileno y otros de peso molecular bajo. Bajo nuestras condiciones, los resultados para rutinas individuales no se adecuaron a una ecuación de velocidad de orden simple, y la discusión presente esta por lo tanto limitada a considerar los valores de los gradientes iniciales dados en la tabla 2. Estos valores muestran que, dentro el error experimental de la medición de los gradientes iniciales, (a) para un solvente dado los valores de v_i se aproximan a un valor constante a medida que la concentración estequiométrica de la olefina se aumenta {este valor limitante es cerca -- del mismo que el de diglimo, 1,2-dimetoxietano y thf, pero es ligeramente más bajo que el dioxano y aun más bajo para la acetona [Tabla 2-(a)]}, (b) las velocidades iniciales muestran una dependencia aproximadamente lineal de la concentración de paladio (II), excepto en las soluciones añejadas de acetona a concentración alta de la olefina [Tabla 2 (b)], y (c) la actividad catalítica de una solución recientemente preparada (fresca) de $[PdCl_2(NCPh)_2]$ en acetona es de 6-7 veces más grande que la de una solución añejada, i.e. una usada varias horas des

pues de la preparación Tabla 2(c) .

Los estudios cinéticos anteriores han demostrado que el mecanismo para la oxidación de las olefinas con catalizadores de paladio (II) -- probablemente implica la formación rápida de un complejo π de la olefina y su descomposición lenta para dar una acetona y Pd^0 . Una especie de Pd^{II} probablemente sea regenerada a partir de la última en presencia de un agente oxidante adecuado. Con bgn como oxidante, el esquema-mecanístico puede representarse en resumen como sigue:



En éste esquema $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ es una representación general de las especies catalíticas, K es una constante compuesta que involucra las constantes de equilibrio para la formación de los π -complejos, $[\text{Pd}(\text{ol})]$, y k es una constante de velocidad compuesta. $[\text{Pd}^0]$ representa la forma reducida de un catalizador. Su naturaleza exacta no se conoce, pero se lo tiene una existencia pasajera y es rápidamente oxidada por la quinona, bgn. El esquema de arriba nos lleva a la ecuación de velocidad (2) donde $[\text{ol}]$ = concentración de olefina libre y $[\text{Pd}]_0$ = concentración estequiométrica del catalizador. Con concentración de catalizador bajas,

$$\frac{d[\text{H}_2\text{bgn}]}{dt} = \frac{kK[\text{ol}][\text{Pd}]_0}{(1 + K[\text{ol}])} \quad (2)$$

el valor de $[\text{ol}]$ al principio de una reacción es aproximadamente igual a la concentración estequiométrica de la olefina. Así, las variaciones en v_1 mostradas en la tabla 2(a) y (b) son ampliamente consistentes -- con el tipo de conducta que se ha dicho anteriormente por la ecuación (2). Resultados similares (detalles no dados aquí) con hex-1-eno y dodec-1-eno en 1,2-dimetoxietano acuoso muestran la tendencia esperada de las velocidades en disminución con el aumento del peso molecular de

la olefina,

Para tener en cuenta la conducta detallada en las rutinas individuales, es necesario obtener una forma de ecuación adaptable e integrada (2). Esto es difícil porque tales formas contienen la concentración de olefina libre como una variable y ésta cantidad no se conoce a partir de nuestras mediciones, excepto como una función más bien complicada de la constante K. Un análisis más detallado de los resultados cinéticos es por lo tanto un proceso largo y, aunque proporcionan un mayor apoyo adicional a la ecuación (2), no puede reproducirse en forma conveniente aquí. Una consideración del mecanismo detallado de estas reacciones, también requeriría algún conocimiento de los equilibrios entre las especies del paladio en solución. Esto es probable que sea una situación complicada (probablemente involucre varios iones agua-cloro y, posiblemente, formas diméricas y nos ha llevado a controversia aún en el caso de la reacción del etileno en solución acuosa a concentración alta de cloruro. Nosotros, por lo tanto, diferimos, (posponemos) la discusión de éstos problemas hasta que nuestro trabajo corriente esté más avanzado. Sin embargo, varios puntos generales resultan de la consideración de los resultados del estudio exploratorio presente.

Efectos de los Cambios de Solvente.- Hay tres maneras en las que un solvente pueda influir en las reacciones presentes. (i) Por reacciones con el sustrato, así determinando la naturaleza del producto y apareciendo en la ecuación estequiométrica para la reacción en su totalidad. En éste respecto, el alto contenido de agua domina y se espera -- que lleva al mismo producto en todos los solventes usados. (ii) Por -- reacción con el catalizador, así afectando el mecanismo estequiométrico. (iii) Por solvatación y otros efectos medios, que se dan en todas las reacciones en solución y generalmente están menos bien definidas -- que los efectos descritos bajo (i) e (ii).

Las reacciones en los solventes de eter-acuoso estuvieron libres-

de efectos de añejamiento y la conducta cinética general fue similar - en todos éstos solventes, sugiriendo que los efectos medios probablemente sean responsables de cualesquier diferencias. Por ejemplo, las - velocidades limitantes ligeramente mas bajas en el dioxan acuoso comparadas con los otros éteres pueden asociarse con su constante dieléctrica mas baja. (A 25 °C, dioxan acuoso al 20% tiene $\epsilon_r = 10.7$, mientras las soluciones acuosas al 20% de otros éteres tienen valores de ϵ_r en el rango de 17.4-19.9). Por otra parte, el efecto de añejamiento cinético en acetona acuosa [Tabla 2(c)] y los cambios espectroscópicos y de conductividad que ocurren en las soluciones de acetona acuosa de los - complejos de paladio (II) sobre períodos similares a los requeridos para el añejamiento sugieren que las influencias del tipo (ii), de arriba, probablemente operen en éste solvente. La formación compleja entre el solvente y el catalizador probablemente es de tomarse en cuenta por la marcada reducción en velocidades de oxidación de olefina observadas en dmsO y dmf.

Efectos de Varios Catalizadores.- Los dos complejos $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$ tienen efectos catalíticos idénticos (ver figura) y - pueden considerarse como fuentes convenientes de PdCl_2 fácilmente soluble, que produce complejos aguacoloro o clorohidroxo en el desplazamiento de los ligantes nitrilos. De los experimentos cualitativos con varios catalizadores de paladio (II) (ver seccion de resultados), parece que todos los complejos clasificados como reactivos tienen en común que se esperaría que todos produjeran concentraciones significativas - de agua-iones bajo las condiciones que se usaron (de costumbre), mientras que con el grupo no reactivo se esperaría que fuera estable a la acuacion. Estos resultados son consistentes con la visión de que una - molécula de agua coordinada (o ion hidróxido) se requiere en un complejo catalítico activo.

Efecto del Oxidante.- Cuando se ha consumido todo el bgn en una -

rutina particular el catalizador es reducido por la olefina, y los precipitados de metal paladio. Sin embargo, en nuestras rutinas la reacción de oxidación aún procede sin precipitación del catalizador aún cuando la proporción $[H_2bgn] : [bgn]$ es bastante alta. El potencial de reducción del sistema $bgn + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2bgn$ debe ser lo suficientemente inferior bajo éstas condiciones (e.g. aún con $[H_2bgn] : [bgn] = 1:1$, el valor calculado a pH 7 es solo 0.29 V) ciertamente considerablemente más bajo que el valor requerido antes que la oxidación del paladio metal a cualquier complejo aguacoloro debería ocurrir a cualquier extensión apreciable en, digamos, una solución de 10^{-3} M. Esto sugiere que la transferencia de electrones ocurre antes de la descomposición del complejo paladio-olefina a Pd^0 haya llegado demasiado lejos. Los resultados que se muestran en la figura demuestran que la especie de paladio retiene su reactividad inicial cuando se usa de nuevo para una segunda rutina. Así, una vez que el período de añejamiento ha terminado, el equilibrio entre las especies catalíticas parece permanecer sin cambio durante el curso de una rutina.

Actualmente estamos estudiando algunas reacciones similares a las descritas arriba pero bajo condiciones tales que la concentración de la olefina libre permanece constante. Las ecuaciones cinéticas más fáciles obtenidas bajo éstas condiciones deberían, esperamos, llevar a una mejor comprensión de los detalles del mecanismo.

$$* 1 M = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

• en = Etilendiamina, py = piridina, bipy = 2,2'-bipiridina, ---- apd = 3-azapentano-1,5-diamina, edda = etilendiamino-NN'-diacetato, y-gly = glicinato.

III.20. PARAMETROS CINETICOS DE LA OXIDACION DE
OLEFINAS C_3-C_6 EN UN ELECTRODO DE PLATI
NO²⁰.

La realización durante los sesentas de una planta de adiponi-
trilo por dimerización electroquímica de acrilonitrilo ha sugerido
que muchos otros problemas difíciles en el campo de la química
orgánica sintética podrían resolverse por alta selectividad y buenos
rendimientos corrientes por medios electroquímicos; consecuen-
temente, ha despertado un gran interés en la electroquímica orgá-
nica y muchos trabajos experimentales y revistas se han publica-
do. Durante los últimos años se ha empezado a desarrollar cierto-
desencanto principalmente porque las reacciones electrosintéticas
específicas de interés práctico no se han materializado. Esto es
cierto particularmente en el campo de las reacciones de oxidación
porque estos son más difíciles que las reacciones de reducción en
dos aspectos importantes: la no reproducibilidad de los electro-
dos sólidos que se necesitan y la más alta reactividad de los in-
termediarios producidos durante reacciones anódicas. Las fallas -
de la electroquímica orgánica se deben principalmente al hecho de
que aun no hay una comprensión coherente de los mecanismos deta-
llados por medio de los cuales las condiciones experimentales di-
versas bajo las cuales se conduce la electrólisis determinan la -
eficiencia y la especificidad del método electroquímico: el papel
de los distintos parámetros, i.e. potencial electrolítico, natura-
leza del sustrato, del solvente, del electrolito de apoyo y del -
electrodo, la temperatura, las condiciones de transporte deben de
ser consideradas más cuidadosamente.

En esta perspectiva, el objetivo del presente trabajo ha si-
do contribuir a la elucidación del mecanismo de reacción de olefi-

nas relativamente simples en un electrodo de platino en solventes no acuosos.

Fleischmann y Pletcher han observado que algunos compuestos orgánicos, con un átomo de carbono particularmente activo, entre los cuales el propileno y otras olefinas, en solventes no acuosos pueden oxidarse, probablemente a su cation-radical correspondiente a potenciales de electrodo proporcionales a sus primeros potenciales de ionización. Otros trabajos han mostrado que las olefinas pueden oxidarse en posición alílica y han determinado los productos de reacción; la influencia del solvente y la de los electrolitos de apoyo se han examinado pero no se ha conducido ningún estudio específico sobre la influencia de la estructura de las olefinas y de los materiales de los electrodos que no sean de platino. En este trabajo la conducta cinética electroquímica de siete olefinas diferentes (propileno, cis y trans-2-buteno, 1-cis y trans-2-penteno y ciclohexeno) se han determinado en ácido acético anhídrido en un electrodo de platino.

EXPERIMENTO

Las curvas de corriente-potencial se han obtenido con una celda de dos compartimientos. En el compartimiento principal estaba el electrodo activo (un alambre de platino con una superficie geométrica de 8 mm^2) y el contra electrodo (una lámina cilíndrica de platino con una área de superficie de 10 cm^2). El otro compartimiento se conectó al principal por un capilar de Luggin y contenía el electrodo de referencia. El electrodo de referencia, contra el cual todos los potenciales en este escrito se mencionan, fue un electrodo de calomel de NaCl 1M acuoso. Las contribuciones a la baja ohmica se revisaron por medio de la técnica acostumbrada de interrupción de corriente. Su valor absoluto, en el

rango de corriente examinado, nunca fue mayor de 15 mV. Ya que éstos están en la región del error experimental ($\sim 1\%$) no se ha introducido ninguna corrección ohmica .

Antes de cada curva de polarización el electrodo se sujetó a un ciclo, potencioestático de 6 pasos alternativos anódicos y catódicos de 30 segundos cada uno para estandarizar las condiciones superficiales. El valor potencial catódico fue de 0.2V y el anódico fue entre 1 y 1.5V de acuerdo a la oxidabilidad de la olefina. Se ha usado ciclos similares muy ampliamente en soluciones acuosas y se ha comprobado que son efectivos también en estas condiciones experimentales.

Las curvas de polarización voltamétrica lineal lentas se obtuvieron entre 1 y 3V por cada olefina a varias concentraciones; se aplicaron los potenciales por medio de un potencióstato AMEL 551 impulsado por un generador de funciones AMEL 563 a una velocidad de revisión de 2 mV por seg^{-1} ; se grabaron las curvas con una grabadora HP 7035B X-Y y luego se convirtieron a las gráficas $E \sim \lg i$ más comunes .

Todas las soluciones usadas fueron LiClO_4 1M en AcOH . Mientras que el AcOH de grado reactivo proporcionado por Merck se consideró suficientemente seco, el LiClO_4 puro (BDH) se secó por medio de un vacío fundiéndose a 250 °C y se recristalizó también bajo vacío.

El contenido de agua de las soluciones así obtenidas se verificó por medio de la titración de KF con detección de punto final biamperométrico y nunca fue más alta de $5 \times 10^{-2} \text{M/l}$. Todas las olefinas líquidas y gaseosas fueron productos de grado reactivo -- con pureza superior a 99%; la solubilidad de los productos gaseosos en la solución empleada se determinó por medio de coulometría de corriente constante.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las figuras 1 y 2 muestran las curvas de polarización para las soluciones de ácido acético 1M en LiClO_4 ; los resultados obtenidos en la presencia de concentraciones diferentes de olefina (1-penteno en la fig. 1, cis-2-penteno en la fig. 2) se comparan con las obtenidas con el electrolito de apoyo solo.

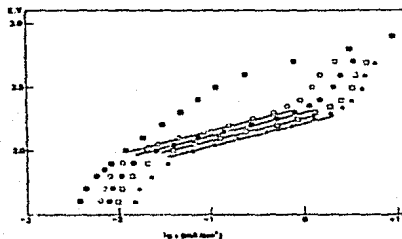


Fig. 1.- Curvas de polarización en acético a varias concentraciones de 1-penteno. ■ solución base; ○ $3.2 \times 10^{-3}\text{M}$; ● $6.26 \times 10^{-3}\text{M}$; □ $1.23 \times 10^{-2}\text{M}$; △ $2.38 \times 10^{-2}\text{M}$.

En la presencia de las olefinas, se registran corrientes --- significativas a potenciales de electrodo que dependen de la naturaleza de la olefina y de su concentración; de cualquier manera, éstos potenciales siempre son inferiores por algunos cien milivoltios que los necesarios para obtener corrientes similares en la solución en blanco. Todas las curvas de polarización en la presencia de olefina muestran una sección lineal la cual indica que a éstos potenciales el proceso está probablemente bajo control de carga-transferencia. Esta sección se carga a potenciales mas anódicos a medida que la concentración de olefina disminuye; pero la

pendiente de Tafel (180 ± 10 mV para las olefinas reportadas en las figuras) es, dentro del rango del error experimental, independiente de la concentración de olefina. A potenciales altos, la reac-

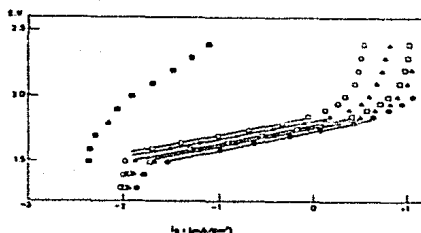


Fig. 2.- Curvas de polarización en ácido acético a varias concentraciones de cis-2-penteno. ■ Solución base; ○ $8.15 \times 10^{-3} M$; ▲ $1.65 \times 10^{-2} M$; □ $3.58 \times 10^{-2} M$; △ $4.68 \times 10^{-2} M$; ● $7.5 \times 10^{-2} M$.

ción parece volverse una controlada de difusión; en la figura 2 - la corriente limitante está bien definida, mientras que en la figura 1, con una olefina más resistente a la oxidación, no se puede obtener un valor muy bien definido porque las corrientes limitantes ocurren a potenciales donde una oxidación significativa de la solución base principia.

Las secciones Tafel de las curvas de potencial de corriente se han analizado para obtener los parámetros cinéticos requeridos para aclarar el mecanismo de reacción.

Bajo control de carga-transferencia a altos sobrepotenciales la relación entre corriente y potencial es:

$$i = K C^x e^{-FE/RT}$$

donde K es la constante heterogénea de velocidad, z es el número de electrones intercambiados en el estado limitante de velocidad, C la concentración de las especies en reacción, X el orden de reacción con respecto a éstas especies, el coeficiente de transferencia, E el potencial de electrodo, T la temperatura absoluta, R y F son las constantes del gas y de Faraday. De ésta ecuación, inmediatamente obtenemos:

$$\alpha = \frac{RT}{zF} \left(\frac{\partial E}{\partial \ln i} \right)_C \text{ and } X = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln C} \right)_E$$

los valores del primer parámetro, α , se pueden inferir directamente del logaritmo-potencial de las gráficas de corriente; son diferentes para las distintas olefinas, pero son independientes de la concentración, en el rango del error experimental; los valores principales para cada olefina se reportan en la tabla 1. Las figuras 3 y 4 muestran gráficas de $\lg i$ contra $\lg C$ a varios potenciales de electrodo en la región Tafel de las curvas de polarización (fig. 3, 1-penteno; fig. 4, cis-2-penteno). De éstas gráficas, --

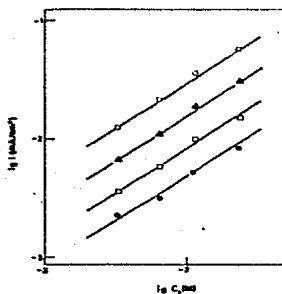


Fig. 3.- Curvas de $\lg i$ vs. $\lg C$ para 1-penteno a varios potenciales de electrodo; \bullet $E = 2.05V$; \square $E = 2.10V$; \triangle $E = 2.15V$; \circ $E = 2.20V$.

las órdenes de reacción con respecto a la concentración de olefina se han obtenido; como muestran las gráficas, son independientes del potencial de electrodo en la totalidad de la región Tafel. Los valores para las distintas olefinas se recogen en la Tabla 1, En esta tabla los valores del primer potencial de ioniza--

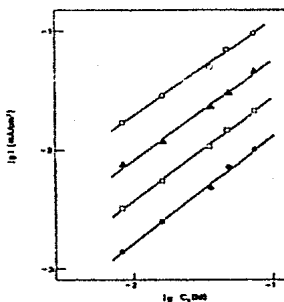


Fig. 4.- Curvas de $\lg i$ vs. $\lg C$ para cis-2-penteno a varios potenciales de electrodo: \circ $E=1.60V$; \triangle $E=1.65V$; \square $E=1.70V$; \diamond $E=1.75V$.

ción también se han reportado juntos con los potenciales de media onda tomados de las curvas de potencial de corriente a la misma concentración de olefina ($4 \times 10^{-2} M/l$). (Debido a la alta irreversibilidad de las reacciones, de hecho los potenciales de media onda son dependientes de la concentración).

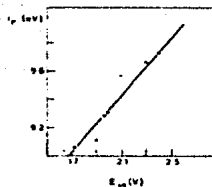


Fig. 5.- Potenciales de primera ionización (I_p) contra potenciales de media onda ($E_{1/2}$).

Tabla 1.- Parámetros de Cinética Experimental
de la Reacción de Oxidación de Olefinas

Olefina	$b = (3E/2 \ln k)$	X	I_0 (eV)	E_p (V)
propileno	160	0.87	9.73	2.39
cis-buteno	160	0.92	9.29	1.98
trans-buteno	150	0.73	9.27	1.96
1-penteno	180	0.83	9.66	2.30
cis-2-penteno	140	0.85	9.11	1.90
trans-2-penteno	180	0.73	9.06	1.71
ciclohexeno	180	0.73	9.05	1.62

La figura 5 grafica los valores de los primeros potenciales de ionización contra los potenciales de media onda, La pendiente de 45° indica que la diferencia entre los dos potenciales es casi constante y sugiere una identidad energética sustancial entre los procesos considerados.

Para acertar sobre el mecanismo de reacción seguido durante la oxidación de las olefinas examinadas, varios mecanismos posibles se han considerado y los parámetros cinéticos requeridos por ellos se han determinado.

La tabla 2 recoge los mecanismos propuestos y los valores -- calculados de b (pendiente Tafel) y X (orden de reacción con respecto a la olefina, indicada por S , concentración).

Una comparación entre los valores experimentales y los teóricos sugerirán ahora el mecanismo más probable y paso determinante de la velocidad (RDS) seguido por las distintas olefinas.

Los pasos A_3 , A_4 , B_2 , B_3 y C_2 no pueden ser los pasos determinantes de la velocidad (proporcion) porque todos requieren un valor de b (pendiente Tafel) de 60 mV o menos, mientras que los valores experimentales van de 140 a 180 mV.

Tabla 2.- Parámetros Cinéticos Teóricamente
Requeridos para Diferentes Mecanismos de --
Reacción.

Mecanismo	RDS	b	X
(a) 1) $S_{...} \rightarrow S_{...}$	A_1	—	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow \infty \end{array} \right.$
2) $S_{...} \rightarrow S^* + e$	A_2	$RT/2F$	1
3) $S^* \rightarrow S^* + H^+$	A_3	RT/F	1
4) $S^* \rightarrow S^* + e$	A_4	$RT/(1+\alpha)F$	1
(b) 1) $S_{...} \rightarrow S^* + e$	B_1	$RT/2F$	1
2) $S^* \rightarrow S^* + H^+$	B_2	RT/F	1
3) $S^* \rightarrow S^* + e$	B_3	$RT/(1+\alpha)F$	1
(c) 1) $S_{...} \rightarrow S^* + e$	C_1	$RT/2F$	1
2) $S^* \rightarrow S^* + H^+ + e$	C_2	$RT/(1+\alpha)F$	1

Así el RDS solo puede ser la extracción del primer electrón de la olefina (pasos A_2 , B_1 , C_1): estos pasos requieren que $b = RT/\alpha F$ y esta relación puede justificarse con todos los valores experimentales de b , dado para los valores de α fluctuantes entre 0.33 y 0.43.

Esta conclusión también está apoyada por la linealidad entre la primera ionización y los potenciales de media onda (fig. 5). Pero todos estos pasos requieren un orden de reacción de 1 con respecto a la concentración de olefina mientras que los ordenes de la reacción experimental fluctúan entre 0.73 y 0.92. Esto se puede explicar suponiendo que A_2 es RDS a valores bajos de concentración de olefina (y consecuentemente valores de corriente bajos). A medida que aumenta las concentraciones de olefina también el grado de adsorción en la superficie del electrodo de platino aumenta y el paso A_1 se vuelve corresponsable en el control total de la velocidad de la reacción (avance proporcional), disminuyendo el orden de la reacción con respecto a la olefina. Esto no sería posible en el caso de B_1 y C_1 RDS. Con A_2 (y, parcialmente --

A_1) el curso subsiguiente de la reacción resta por decidirse.

Los productos de oxidación principales del propileno y otras olefinas son derivados alílicos; esto confirma la formación de un catión alílico que reacciona con sustancias nucleofílicas en solución (ácido acético, agua residual, el sustrato mismo). Con A_2 como RDS es más bien inmaterial saber si el catión se forma en uno- (C_2) o dos (A_3 y A_4) pasos.

Aunque todas las olefinas examinadas se oxidan de acuerdo al mismo mecanismo y con el mismo RDS, algunas diferencias significativas entre ellas se pueden inferir por los valores de los ordenes de reacción.

De la tabla 1 se puede apreciar que los ordenes de reacción regularmente disminuyen con el número de átomos de carbón en la olefina; otra tendencia interesante es que los ordenes de reacción para los transderivados son inferiores y para los de cis- son superiores que las de las olefinas lineales correspondientes. Esto confirma que los fenómenos de adsorción son relevantes en la determinación del orden de reacción, los cis-compuestos y olefinas cortas son adsorbibles más fácilmente en platino que los correspondientes trans-compuestos y olefinas más largas.

En conclusión, se puede decir que la energía requerida para oxidizar olefinas en electrodo de platino se determina principalmente por sus propiedades electrónicas mientras que los aspectos cinéticos de la reacción son influidos por la estructura de la olefina y su interacción con la superficie del electrodo; el electrodo no es precisamente un resumidero de electrones, pero puede jugar un papel electrosintético y, en el caso de los sustratos más complejos, determinar efectos estereoespecíficos interesantes.

IV. OXIDACION DE ALCOHOLES

IV.1. OXIDACION ANODICA DE METANOL CON ELECTRODOS
DE PALADIO EN SOLUCION ALCALINA²¹

El metanol es un atractivo combustible para celdas combustibles a causa de su reactividad electroquímica, su actividad y bajo costo. Algunos estudios han sido reportados sobre el mecanismo de la oxidación anódica de metanol en electrodo de platino tanto en medio ácido como alcalino. En medio ácido, el metanol puede -- ser oxidado en electrodo de platino a bióxido de carbono y agua, -- mientras en medio alcalino, el principal producto de oxidación -- fue reportado como ion formato.

En vista de la utilización de energía, la oxidación completa a iones carbonato es deseable, el cual fue supuesto por los presentes autores para ser parcialmente completada por el uso de --- electrodos de paladio, porque el paladio tiene una afinidad particular por el hidrógeno. Experimentos preliminares en la oxidación anódica de metanol en un electrodo de paladio activo en solución alcalina, mostró que el combustible pudo ser convertido en ion -- carbonato.

En éste artículo, estudios cuantitativos en la oxidación anódica de metanol se describen, y es propuesto un probable mecanismo concerniente a la reacción transferida.

EXPERIMENTO

Prueba del Electrodo.- El paladio negro puro (99.99%) fue depositado electrolíticamente sobre una placa de paladio limpio de solución de cloruro de paladio 0.2 M. La lámina de paladio paladinizado fue lavada enteramente, entonces se calentó para expeler -

hidrógeno absorbido a 200 °C en vapor de nitrógeno. El disco obtenido tuvo 1.2 cm de diámetro.

Solución Electrolítica.- El reactivo comercial de KOH se disolvió en agua destilada, a la cual se agregaron cantidades conocidas de K_2CO_3 y una prueba material (combustible) tales como el metanol, etanol, etc. Aunque una pre-electrólisis es necesaria antes de agregar la prueba material para obtener un potencial reversible. Se obtuvo un potencial idéntico estable para la prueba material en la presente solución indiferente de pre-electrólisis. - Acordadamente, las medidas fueron llevadas a cabo sin pre-electrólisis.

El electrodo, sin embargo, no dió un potencial estable en la solución cuyas concentraciones de KOH y prueba material fueron menores de 0.1 y 0.2 M, respectivamente. Entonces todas las medidas fueron hechas en la solución que contenía estos reactivos a más de 0.2 M.

Medidas de Potencial.- Los potenciales fueron medidos a 25°C por el método directo por un capilar-Luggin, se usó un óxido mercuríco (NaOH 2M) a mitad de la celda como un electrodo de referencia. El cambio en la unión del líquido potencial debido a la concentración y variación en el compartimiento de la prueba de electrodo se corrigió con la ecuación Lewis-Sargent.

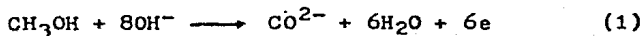
Determinación de la Eficiencia de la Corriente.- Una celda de tipo H con dos partes fueron conectadas por un poro de vidrio que fue usado como una celda de electrólisis, una lámina suave de platino se usó como un contador de electrodo. La concentración de la solución electrolítica fue mantenida en 5.5 y 5.0M para KOH y metanol, respectivamente. El ion carbonato en la solución fue previamente removido por adición de cantidades apropiadas de $Ba(OH)_2$. Por polarización, anódicamente la prueba del electrodo, en elec--

trólisis de corriente constante se llevó a cabo por varios períodos de 10 min en vapor de nitrógeno. Los iones carbonato formados en el electrodo de prueba fueron determinados gravimétricamente en la forma de BaCO_3 . En otras palabras, el total de electrones usados durante la electrólisis, fueron calculados de la intensidad de corriente y del tiempo de la electrólisis.

RESULTADOS

Curvas de Corriente-Voltaje.- Ejemplos de curvas de corriente-voltaje de metanol en concentraciones variadas están dadas en la fig. 1, la cual muestra que el metanol es muy reactivo en el electrodo de prueba. Cada curva cae en la línea Tafel con $\alpha=0.50$ en el rango de densidad de corriente bajo 30 mamp/cm^2 . En densidades de corriente mayores la relación corriente-voltaje se desvía de la línea Tafel, indicando que un proceso de difusión contribuye en la región.

Si la velocidad de oxidación de metanol a carbonato en el electrodo de prueba [ecuación (1)] es suficientemente rápida, solo se espera una pequeña polarización debida a una alta densidad de corriente anódica para soluciones de formalín o formato, ambos son considerados para ser estables en el curso de la oxidación de metanol. Si, por ejemplo, el producto final fuera iones formato, se observaría una gran polarización para formato debido a las bajas densidades de corriente anódica.



Las curvas de corriente-voltaje obtenidas por éstas dos sustancias oxidables están dadas en la fig. 2, la cual muestra que aun el formato es muy activo en el electrodo de prueba. El caso distinto con electrodo de platino, el formato da altas densidades

de corriente en pequeña polarización. Estos resultados sugieren - que el metanol puede ser oxidado a carbonato en el electrodo de - prueba.

Determinación de Corriente Eficaz.- La existencia de la reac- ción de oxidación para formar carbonato fue esperada en la medida de la curva corriente-voltaje, pero como el método es indirecto, - la formación de carbonato fue determinada para confirmar que la - formación de carbonato es la reacción principal. Los iones carbo- nato formados en el electrodo de prueba fueron determinados como $BaCO_3$.

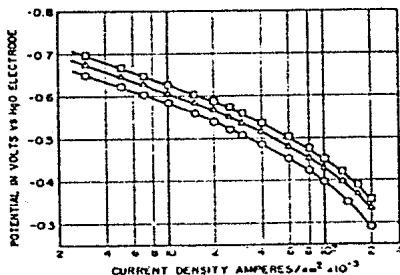


Fig. 1. Curvas corriente-voltaje de metanol en el electrodo de paladio en solución de - KOH. [KOH] = 4M, [K₂CO₃] = 1M, 25°C. □, metanol 4.27M, Δ, metanol 2.48M; o, metanol --- 0.75M.

La corriente eficaz fue también determinada coulométricamente. En la reacción de oxidación (1), una mol de iones carbonato - se formaría de una mol equivalente de metanol, por lo cual seis - moles de electrones están sueltas en el electrodo de prueba. La - eficiencia está entonces definida como la reacción de una mol de - una cantidad de carbonato determinada analíticamente para ser ca- culada de las cantidades eléctricas observadas. La eficiencia fue encontrada para ser siempre sobre 80% para todas las densidades - de corriente estudiadas. Esto muestra que el proceso de activación

es independiente de la densidad de corriente. Que la reacción de oxidación para formar carbonato fue la reacción principal, se --- confirmó por la determinación directa de productos de oxidación.

Reactividad del Paladio por Varias Substancias.- Se piensa-- que el paladio tiene una particular afinidad por el hidrógeno y - que la banda de carbono ocurre en el espectro infrarrojo por la adsorción gaseosa de metanol sobre níquel, podemos esperar que el metanol es también adsorbido sobre paladio con el átomo de hidrógeno en el grupo metilo.

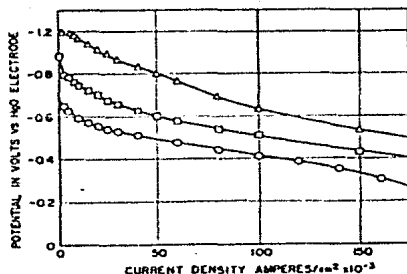


Fig. 2. Curvas corriente-voltaje de metanol,-

formalin, y formato de potasio en electrodo de paladio en solución de KOH. Concentración de combustible = 1M, [KOH] = 4.5M, [K₂CO₃] = 0.1M a 25°C. ○, metanol 1M; Δ, formalin 1M; □, formato 1M.

Sin embargo, los átomos de hidrógeno pertenecientes a cualquier grupo alquilo no son necesariamente considerados para combinar con el paladio. Para saber que átomo de hidrógeno es propenso a sufrir la oxidación, la reactividad en el electrodo de prueba se midió para las siguientes especies: etanol, isopropanol, glicerina, etiléter, acetona y ácido acético. las curvas de corriente-voltaje para estos compuestos están mostrados en la fig. 3. Las substancias no mostradas en la figura son éter y ácido acético las cuales no dan potencial estable debido a las muy pequeñas densi--

dades de corriente. Al contrario, alcoholes, formalín, y ácido fórmico fueron provistos para ser conformes como combustibles. Todas estas substancias tiene uno o más átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbon adyacente al átomo de oxígeno terminal, mientras algunos no conformes no tienen átomos de hidrógeno. El átomo de hidrógeno está considerado a ser sujeto a adsorción en paladio trayendo enlaces de escisión C-H.

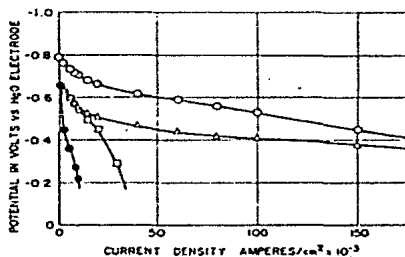


Fig. 3. Curvas corriente-voltaje de alcoholes y acetona en electrodo de paladio en solución de KOH. Concentración de combustible = 1M, -- [KOH] = 4.5M, [K₂CO₃] = 0.1M, 25 °C. ○, metanol 1M; △, glicerina 1M; □, 2-propanol 1M; ●, acetona 1M.

DISCUSION

Vetter introdujo el orden de reacción electroquímica Zrj (ó-Zoj), en los análisis de reacción del electrodo. El mecanismo probable de la oxidación de metanol, será considerado aquí con el método Vetter's. Observó la corriente flotando a través del electrodo de prueba a una polarización anódica apropiada la que se expresó por la ecuación (2)

$$i = k_1 K_1 C_{CH_3OH}^{2/3} \cdot C_{OH}^{-1/3} \cdot \exp \left[\frac{neFE}{RT} \right] \quad (2)$$

donde las notaciones son las mismas que aquellas expresadas en el texto de Vetter's. Con la condición de que el potencial difiera -

entre la doble capa de Helmholtz y la masa de la solución es omitida, obtenemos (3) a C_{OH^-} y E fijos

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{CH_3OH}} \right)_{C_{OH^-}, E} = Zr_1 \quad (3)$$

Zr_1 puede así obtenerse de la idea de $\log i$ medido en E fijo contra $\log C_{CH_3OH}$.

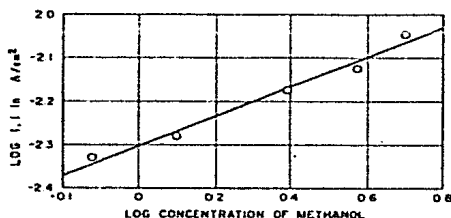


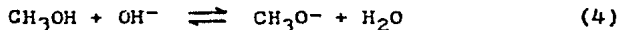
Fig. 4. Gráfica de $\log i$ vs. $\log c$ de metanol a $E = -0.625V$ vs. electrodo de HgO . La variación de potencial debida a la carga en la concentración de metanol fue justa para asumir que el coeficiente de actividad del metóxido es constante. $[KOH] = 4M$, $[K_2CO_3] = 1M$, $25^\circ C$.

Las curvas corriente-voltaje fueron medidas a concentraciones fijas de $KOH(4M)$ y $K_2CO_3(1M)$ con variación de concentraciones de metanol. Se observó que las curvas son independientes de la velocidad agitada de la solución, ya que la presencia de exceso de electrolito está considerada para mantener la condición de soporte (3), Zr_1 puede ser obtenida de las curvas corriente-voltaje medidas a varias concentraciones. Las ideas de $\log i$ a $0.625V$ contra electrodo de HgO contra logaritmo de concentración de metanol están mostradas en la fig. 4, la cual da una línea recta para dar $Zr_1 = 1/3$.

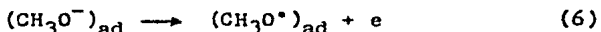
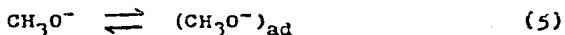
Similarmente Zr_2 fue obtenida por variación de la concentración de hidróxido a concentraciones fijas de otras especies. El efecto de la variación del coeficiente de actividad en E fue eva-

luada por medio del coeficiente de actividad de KOH entre 2.5 y 7.5. La variación del período de actividad con E en éste rango -- fue estimado en pocos milivolts, lo cual no es una cantidad adecuada que permita una conclusión diferente. Las inclinaciones de $\log C_{OH^-}$ muestran que Zr2 fue 2/3. Esto indica que los iones hidróxido participan en el proceso de activación por un factor de 2/3.

Una parte de metanol en solución alcalina se disocia en ion metóxido,



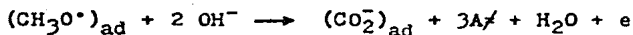
Esto puede ser también investigado por el decrecimiento de la banda infrarroja a 1110 cm^{-1} con el incremento de la concentración de hidróxido. Así el CH_3O^- formado sería adsorbido sobre --- electrodos de paladio y fácilmente libera un electrón para formar el radical metoxi, CH_3O^\bullet



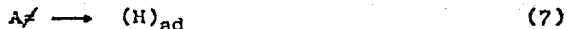
donde $()_{ad}$ denota especies adsorbidas. CH_3O^\bullet tiene tres átomos de hidrógeno idénticos los cuales pueden ser adsorbidos sobre paladio.

El valor de Z introducido por Vetter está considerado para corresponder a b' dado por Parsoms, y b' es el número de moles de especies B', por ejemplo metanol, para formar una mol de complejo activado en la reacción de transferencia. La Z obtenida para metanol en el electrodo de prueba fue 1/3, mostrando que tres moles de complejo activado son formadas por una mol de metanol, mientras el OH^- fue mostrado para participar en la formación del complejo por un factor de 2/3.

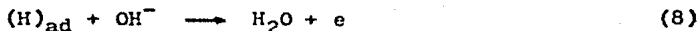
Con las reacciones (4), (5), y (6) podemos razonablemente su-
poner que el complejo activado (A^\ddagger) es formado a través de la ---
reacción de activación (7).



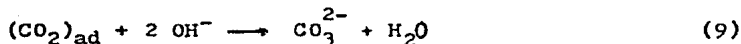
con



En esta reacción (H^{A})_{ad} sería fácilmente combinado con OH^- a tra-
ves de



y al mismo tiempo el $(\text{CO}_2^-)_{\text{ad}}$ sería oxidado a ion carbonato a tra-
vés de la reacción rápida (9).



Este mecanismo puede ser probable porque el $(\text{CO}_2^-)_{\text{ad}}$ es la forma ad-
sorbida de formato, de donde el átomo de hidrógeno adherido al á-
tomo de carbón es liberado y porque la reacción (8) se observó --
que es más rápida comparada a la reacción de oxidación del meta--
nol.

En suma, las reacciones (4) a (9), dan la reacción de oxida-
ción sobre-todo (1). El mecanismo propuesto aquí será examinado -
después por otros métodos.

IV.2. REACTIVIDAD Y COMPOSICION EN LA SUPERFICIE.
 OXIDACION ANODICA DE METANOL EN ALEACION DE PLATINO-ORO²²

INTRODUCCION

Se sabe que los cambios sistemáticos de la reactividad de un catalizador pueden ser producidas por aleación con cantidades que aumentan de otro metal cuyas propiedades catalíticas se distinguen de aquellas del catalizador. Si la influencia del proceso de transporte es omirida, la reactividad puede ser expresada por la velocidad constante del paso velocidad-determinante de la misma reacción neta en la aleación o por parámetros cinéticos equivalentes. Similares declaraciones aplicadas a reacciones electroquímicas en los cuales los electrodos afectan el estado de los reactivos e intermediarios. Ordinariamente se asumió de la interpretación de los datos cinéticos de los tipos de arriba, que la composición en la superficie es igual a aquella de la masa para cada una de las aleaciones. Evidencia indirecta semejante a propia-conistencia de resultados o independencia de la reactividad del pretratamiento extenso, han sido reportados en soportar ésta proposición ya que la verificación experimental es difícil en la mayoría de los casos. Para éstas incertidumbres el autor estudia una reacción electroquímica en una puesta de aleaciones para la cual la composición de la superficie puede ser determinada de una manera indirecta.

Datos experimentales en la oxidación anódica de metanol en soluciones ácidas serán reportados y discutidos para aleaciones heterogéneas platino-oro en ésta comunicación. Estas aleaciones se componen de una fase rica de platino α_1 y una fase oro-rica α_2 . Está fundado que la fase α_1 se porta semejante al platino con respecto a la formación electroquímica y eliminación de la capa de oxígeno y de capa de átomos de hidrógeno adsorbidos, mien--

tras la fase α_2 tiene las propiedades electroquímicas del oro.-- Estas conclusiones se derivan de los siguientes resultados. Curvas voltamétricas corriente-voltaje pueden ser construidas en una primera aproximación de acuerdo a la ecuación.

$$I(U) = a' I_{Pt}(U) + b' I_{Au}(U) \quad (1)$$

de las curvas respectivas de platino suave y oro en solución ácida. El parámetro a' está de acuerdo con otro parámetro c' para una aleación dada (2). Aquí I designa la densidad de corriente, U el potencial, a' y b' son constantes determinadas para un propio

$$c' = S_{QH} / S_{QH, Pt} \quad (2)$$

mínimo-cuadrado. S_{QH} es la cantidad total de átomos de hidrógeno-adsorbidos sobre cada aleación en mcoul. por cm^2 , $S_{QH, Pt}$ que sobre platino se obtiene por las curvas de integración $I-U$ en la región de hidrógeno así llevada. Los parámetros a' (ó c') y b' representan una medida relativa de la fase α_1 y α_2 , respectivamente, en la superficie. Es una medida relativa ya que los factores de aspereza están incluidos en a' y b' . Estas aleaciones de datos cinéticos en la oxidación de metanol para ser correlacionadas con aquellas sobre la composición de la superficie. La oxidación de metanol fue escogida como una reacción conveniente por varias razones. Como sobre platino, la influencia del proceso de transporte es omitido al pie y en la porción saliente de la primera duración de agitación del barrido anódico en soluciones ácidas. Los datos cinéticos son analizados en ésta región. La velocidad de oxidación del metanol sobre oro es mucho más pequeña que aquella sobre platino. La oxidación anódica de metanol es inhibida por capas de oxígeno sobre metales de platino. Desde la formación (o reducción) de las capas de oxígeno en las fases α_1 y α_2 , respectivamente, ocurre en los mismos rangos de potencial sobre todas las aleaciones, el efecto de inhibición de las capas de oxígeno en la-

oxidación de metanol puede ser esperado que sea el mismo. Diferentes mecanismos han sido sugeridos para la oxidación anódica de metanol sobre platino. Trabajo más reciente es revisado extensamente en éste artículo. Una evaluación crítica de recientes mecanismos serán dadas bajo condiciones de nuevos resultados .

PARTES EXPERIMENTALES

Los electrodos fueron preparados como describe para el suplemento de aleaciones platino-oro repartidas en forma de hilos. El oro contenido en las aleaciones estudiadas fue de 5, 10, 20, 70% de átomos. Las medidas fueron llevadas a cabo a 30 °C en un vaso-pyrex de diseño convencional en soluciones no agitadas. Las soluciones fueron hechas de H_2SO_4 A.R., agua bidestilada, y metanol - A.R. El oxígeno molecular fue removido por agitación extensiva de las soluciones con helio purificado antes de las medidas actuales. El potencial de electrodo U fue medido contra un electrodo de hidrógeno en la misma solución como electrodo de prueba. La densidad de corriente I y la componente capacitiva $1/\omega Cs$ de la impedancia interfásial en circuitos en serie fueron computados sobre la base de área de superficie geométrica de los electrodos.

El ensamble para las medidas de curvas voltamétricas I-U y del ohmio y componente capacitiva de la impedancia voltamétrica con voltaje alternado superimpuesto fue descrito previamente. La velocidad de barrido fue 30 mv/seg., y la frecuencia para la impedancia medida fue 1000 c.p.s. Las medidas fueron siempre llevadas a cabo sobre todos los electrodos de aleación en la misma solución (H_2SO_4 0.5M + CH_3OH XM; X= 0.004, 0.01, 0.1, 1). El procedimiento fue el mismo para todos los electrodos: limpieza en solución de ácido crómico caliente, enjuague en agua bidestilada, inserción en la solución, y removimiento de trazas de oxígeno molecular de la solución por agitación con helio y con electrodo acir

cuito abierto. El registro de las curvas I-U y de las curvas $1/wCs$ fue empezado después del 20^o ciclo. Tomó cerca de 15 ciclos antes que las curvas se aproximaran a su forma las cuales cambian solo ligeramente con el número de ciclos subsecuentes. La conductancia inicial se atribuye como en los estudios previos en H_2SO_4 1N a la eliminación de impurezas de la superficie por la formación intermedia de las capas de oxígeno. Las curvas I-U y las curvas $1/wCs-U$ fueron registradas en el registrador Varian F80 X-Y si una grande resolución fue requerida. En otro caso fueron fotografiadas de las pantallas del osciloscopio Tektronix 502.

RESULTADOS

Diferentes curvas experimentales son puestas juntas como un ejemplo para las medidas sobre aleación de oro a 30% de átomos en la fig. 1. Las curvas son reproducidas de los trazos originales. Las curvas sólidas representan barrido anódico. Las curvas a y b fueron registradas en ausencia de metanol, curvas a' y b' en H_2SO_4 0.5M + CH_3OH 0.1M. Las curvas exhiben 3 regiones las cuales son características de platino: región de hidrógeno (0 a 0.4v), región de doble-capa (0.4-0.6v), y región de la capa de oxígeno (0.6-1.5v). La reducción de ondas en la capa de oxígeno sobre las fases α_1 y α_2 están marcadas. Como se esperaba en las bases del suplemento común las curvas I-U de cada una de las aleaciones coincidió en la región del oxígeno con la curva previa de la misma aleación. Así que los parámetros a', b', c' de las presentes comunicaciones pueden ser usadas aquí para caracterizar la composición en la superficie.

La curva b $1/wCs-U$ refleja como en platino las mismas regiones como la curva a I-U. La componente capacitiva tiene pequeños valores en la región del hidrógeno de la gran pseudocapacidad de átomos de H adsorbidos. La transición de la región de la doble-ca

pa a la región de potencial de la capa de oxígeno es menos empinado en la curva b que sobre platino. Esto se atribuye a la presencia de la fase α_2 . La influencia de la fase α_2 en la forma de las curvas $1/wC_S-U$ es mejor en contenido de oro arriba de 50 átomos %. Una cantidad relativa grande de la fase α_2 se requiere ya que las capacidades de la doble-capa de las fases son en paralelo y desde la capacidad de la fase α_2 es más pequeño que aquella de la fase α_1 . La curva R_S-U la cual no se muestra y no se facilita en información adicional. Ya que la impedancia es grandemente capacitiva — aquí, las curvas wC_S-U dan más detallada información en general — que las curvas R_S-U .

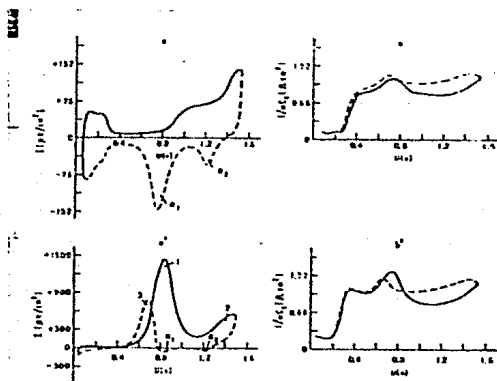


Fig.1 Curvas periódicas corriente-potencial (a y a') y curvas capacitivas componente-potencial (b y b') a 1000 c.p.s. a un % de 30 átomos de Au mezclado con 30 mv/seg.: a y b en H_2SO_4 0.5M; a' y b' en H_2SO_4 0.5M+ CH_3OH 0.1M.

La curva a' inhibe las ondas de oxidación del metanol 1 y 2 — durante el barrido anódico y la onda 3 durante el barrido catódico

Se parece mucho a la curva sobre platino. Como sobre platino el pico de las densidades de corriente de las tres ondas son considerablemente más pequeñas que sus computadas por un proceso difusión--controlado a $\alpha C_m \geq 0.01M$ bajo las presentes condiciones. Así que la influencia del proceso de transporte se omite. La comparación de la curva a' con la curva a muestra que la porción ascendente de la onda 1 bajo 0.7v, es en la región potencial de omisión de cubierta de oxígeno. La formación de la capa de oxígeno en la fase α_2 empieza a casi 0.75v durante el barrido anódico. Así que el pico de la onda 1 se atribuye como sobre platino al efecto de inhibición de la capa de oxígeno, aquí en la fase α_2 . La onda 2 se localiza en la región potencial de grandes cubiertas de oxígeno y no se entrará en detalles por esta razón. Las dos ondas de reducción de las capas de oxígeno en las fases α_1 y α_2 son justamente reconocibles en la curva a'. Una onda de oxidación de metanol no existe entre 1.10 y 0.9v. Durante el barrido catódico, aunque la fase α_2 está libre de capa de oxígeno. La onda 3 aparece cuando parte de la capa de oxígeno en la fase α_1 ha sido reducida. Basado en el análisis del efecto de las capas de oxígeno en la oxidación de metanol, se concluyó que la oxidación de metanol ocurre a una velocidad notable solamente, sobre la fase platino-tico de las aleaciones. Esta conclusión será confirmada subsecuentemente por la fuerte evidencia de la correlación entre la velocidad de oxidación de metanol y la composición de las aleaciones.

La evidencia por la adsorción de metanol sobre la aleación con 30% de átomos de Au se presenta por la curva b' (ver también fig. 2, curva b). La pseudo-capacidad en la región de hidrógeno es más pequeña en la curva b' que en la curva B, porque, las moléculas de metanol ocupan en parte los sitios para la adsorción de hidrógeno. Las moléculas de metanol son adsorbidas en la región de -

doble-capa ya que la capacidad es más pequeña en presencia que en ausencia de metanol. Esto hace que la región doble-capa se mire más clara en la curva b' que en la curva b. La formación de la capa de oxígeno empieza a casi 0.75v. durante el barrido anódico como indicó el rápido crecimiento de la capacidad entre 0.75 y 0.85 v en las curvas b y b'. Los valores de $1/wCs$ no dieron mucho de las curvas b y b' en la región de potencial de la capa de oxígeno, La adsorción de metanol se omite aquí. Estos resultados corresponden a aquellos sobre platino los cuales se obtuvieron por diferentes técnicas.

La velocidad I_M de la oxidación de metanol a $c_M = 1M$ está ideado como una función de potencial en la porción ascendente de la curva 1 para diferentes aleaciones en la fig. 3; I_M es prácticamente igual a la densidad de corriente en contenido de oro bajo 30% de átomos; de otra manera

$$I_M(U) = I(U) - I_R \quad (3)$$

la densidad de corriente residual I_R fue determinada como el valor mínimo de la densidad de corriente entre 0.2 y 0.5v durante el barrido anódico. La inclinación semilogarítmica muestra la existencia de dos diferentes regiones Tafel para cada aleación. La velocidad I_M no difiere mucho del potencial dado para las aleaciones con oro conteniendo arriba de 20% de átomos. Entonces decrece rápidamente con el contenido de oro arriba de 30% de átomos. Similares inclinaciones son obtenidas a otras concentraciones de masa de metanol. Sin embargo, ellas son menos seguras en la región Tafel más baja, ya que el término correctivo I_R llega a ser más grande con decrecimiento c_M .

Conclusiones sobre el mecanismo de oxidación del metanol se han derivado de la porción ascendente de onda 1 para $U > 0.65v$. Los resultados en la fig.3 establecen que el mecanismo a potenciales-

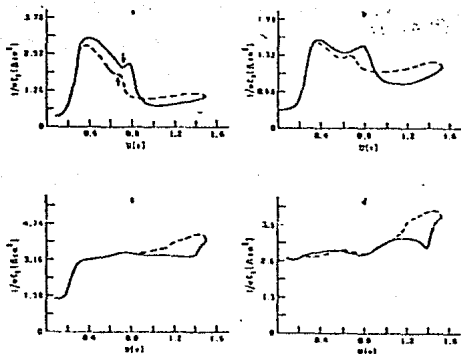


Fig. 2 Curvas de capacidad componente-potencial en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 1M en mezclas diferentes: curva a, 10 átomos en % de Au; curva b, 30 átomos en % de Au; curva c, 50 átomos en % de Au; - curva d, 70 átomos en % de Au .

bajos ($U < 0.65v.$) es diferente de aquel en potenciales arriba de $-0.65v.$ A $U > 0.65v.$ La inclinación b de la línea Tafel

$$U = a + b/\log I \quad (4)$$

es 68 mv. ($\alpha_n=0.85$) para las aleaciones con 5 y 10% de átomos de Au, 82 mv. ($\alpha_n=0.71$) para la aleación de 30% de átomos de Au, y - 106 mv. ($\alpha_n=0.55$) para las aleaciones de 40 y 50% átomos de Au, - de donde

$$\alpha_n = \frac{2.3 RT}{bF} \quad (4a)$$

los valores de b de las aleaciones con contenido de oro entre 5 y - 30% de átomos de Au están cerca al valor de 86 mv. ($\alpha_n=0.67$) encontrada sobre platino. En la región Tafel bajo 0.65 mv. el valor de b aumenta de 143 mv. ($\alpha_n=0.4$) para las aleaciones con 10 y 20% de

átomos de Au a 161 mv. ($\alpha_{\eta} = 0.36$) para las aleaciones con 40 y 50% de átomos de Au. El pequeño descenso de Θ_M con potencial bajo 0.7v fue omitido en la determinación de los valores de b. Esto parece—justificado por los resultados sobre platino a $C_M = 1M$.

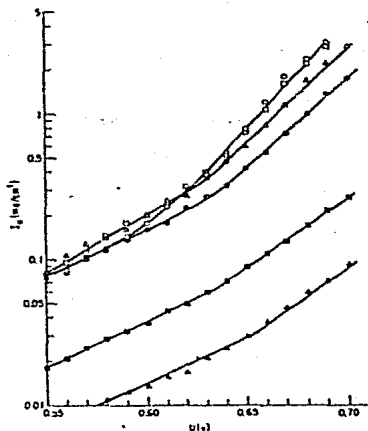


Fig. 3. Pendientes Tafel en la velocidad de oxidación de metanol en H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 1M en diferentes mezclas en el aumento de la porción de la onda 1:0, 5 — átomos en % de Au; \square , 10 átomos en % de Au; Δ , 20 átomos en % de Au; \bullet , 30 átomos en % de Au; \blacksquare , 40 átomos en % de Au; \blacktriangle , 50 átomos en % de Au.

El cambio de la forma de las curvas $1/wC_S - \eta$ con aumento en el contenido de oro (10,30,50,70 % de átomos) están ilustrados a $C_M = 1M$ en la fig. 2. La curva 'a' en la aleación de 10% de átomos de

Au es muy similar a la curva sobre paladio. La adsorción de hidrógeno ha sido grandemente reemplazada por la adsorción de metanol. Un considerable decrecimiento en la capacidad de doble-capa resulta de la adsorción de metanol en la región de doble-capa. Durante el barrido anódico, el comienzo de la formación de la doble-capa es paralelo por la eliminación de las moléculas de metanol adsorbidas, durante el barrido catódico la adsorción de metanol empieza después que la capa de oxígeno ha sido reducida grandemente. Pequeñas protuberancias las cuales están marcadas por flechas en la curva "a" aparecen en la curva a una aleación de 5 y 10% de átomos de Au como en platino a $C_M \geq 0.1M$. Ellas están caracterizadas por la eliminación o formación de una capa adsorbida de especies orgánicas como sobre mercurio. Estas protuberancias no son detectables en contenidos de oro arriba de 10% de átomos a $C_M \leq 1M$. La transición de

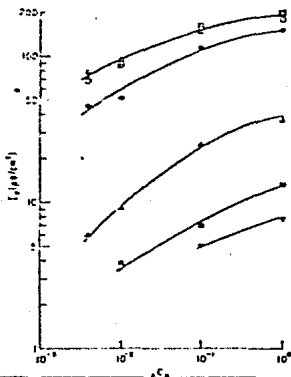


Fig. 4. Velocidad de oxidación de metanol a 0.6v durante el barrido anódico como una función de la concentración del volumen de metanol: 0,5 átomos en % de Au; □, 10 átomos en % de Au; Δ, 20 átomos en % de Au; ●, 30 átomos en % de Au; ▲, 40 átomos en % de Au; ■, 50 átomos en % de Au; ▼, 70 átomos en % de Au.

la región de doble-capa a la región de la capa de oxígeno llega a ser menos pronunciada con aumentos de contenido de oro y no está discernible arriba de 40% de átomos de Au y algunos más largos. Se concluye de la pequeña variación de la capacidad entre 0.4 y 1.0v durante el barrido anódico y catódico sobre las aleaciones con contenido de oro arriba de 40% de átomos que la adsorción de metanol en la fase α_2 es poco omitida. Esto está de acuerdo con resultados previos sobre oro.

La velocidad de I_M de la oxidación de metanol a 0.6v durante el barrido anódico, está ideado como una función de la concentración en masa de metanol para diferentes aleaciones, en la fig. 4 I_M fue determinado de acuerdo a la ecuación 3. El término correctivo I_R es muy pequeño a $C_M = 0.01M$ para las aleaciones con contenido de oro bajo 30% de átomos. El potencial arriba está localizado en la región Tafel más baja de la fig. 3. La forma de las tres curvas superiores en la fig. 4 es similar a aquellas de isotérmicas de adsorción. I_M no aumenta mucho con C_M y tiende hacia un valor límite el cual se aproxima más a $C_M = 1M$. Resultados similares se obtienen a otros potenciales en la región Tafel baja. Se concluye que I_M representa la velocidad de oxidación de moléculas adsorbidas. La variación de I_M con la composición de las aleaciones también se ilustra en la fig. 4. Las aleaciones con 5, 10 y 20% de átomos de Au, poseen cercanamente la misma reactividad. Arriba de 20% de átomos de Au la velocidad I_M disminuye rápidamente con el contenido de oro.

Se encontró que las corrientes de picos I_p de las ondas 1 y 3 dependen de una manera característica sobre el contenido de oro. Como sobre platino, éstas corrientes de pico decrece suavemente con agitación en aleaciones sobre platino-rico, indicando la influencia de la difusión de ácido fórmico el cual es formado como un -

intermediario de la oxidación de CH_3OH a CO_2 . Las corrientes de pico están en la fig. 5 para $0C_M = 1M$ y $0C_M = 0.01M$ como una función---

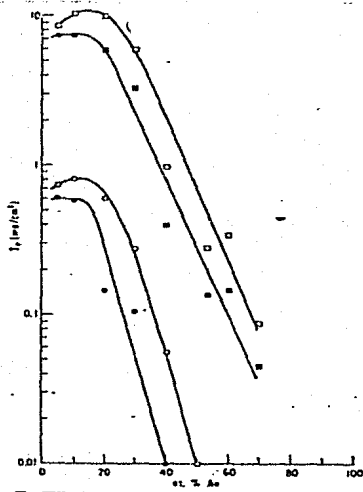


Fig.5. Velocidad de oxidación de metanol en la cima de las ondas 1 y 3 como una función de la composición del volumen de las mezclas \square , onda 1, CH_3OH 1M; \circ , onda 1, CH_3OH 0.01M \blacksquare , onda 3, CH_3OH 1M; \bullet , onda 3, CH_3OH 0.01M

de la composición de masa de las aleaciones. Las curvas en la fig. 5 tienen una forma parabólica. La variación de I_p con aumento en el contenido de oro es poco más a 20% de átomos. Arriba de éste valor las corrientes de pico decrecen rápidamente con el contenido de oro. Se demostró para platino que la cubierta de metanol es omitida a los potenciales de picos durante el barrido respectivo. La misma conclusión se derivó aquí de las curvas $1/wC_s-U$ para las --

aleaciones platino-oro. Así que I_p es representativo de la velocidad inhibida de la oxidación de metanol sobre una superficie con -- una poca cubierta de oxígeno.

DISCUSION.

Reactividad y composición de la superficie.- Los parámetros a' y c' los cuales son una medida para la cantidad de la fase platino-rico sobre la superficie están en la fig.6 como una función de la composición de masa de las aleaciones. El resultado de la curva 1 tiene una forma parabólica. El aumento de a' y c' entre 0 y 20% de átomos de Au fue atribuido a un aumento en el factor de aspereza de la fase α_1 . Este incremento recompensa la disminución de a' la cual se debe al gradual reemplazamiento de la fase α_1 . Arriba de 20% de átomos de Au la fase α_1 es rápidamente reemplazada por

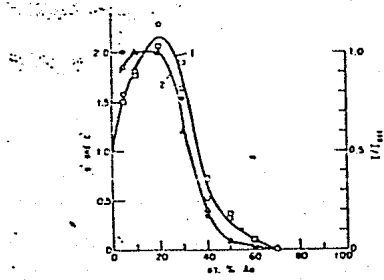


Fig. 6 Parámetros a' y c' , midiendo la cantidad del platino-rico en la superficie de la fase, y proporción I/I_{max} como funciones de la composición del--volumen: Curva 1; \square , a' ; \circ , c' ; curva 2: Δ , $I_{p,max}$ para la onda 1 a CH_3OH 1M; \bullet , $I_{m,max}$ para 0.6v a CH_3OH 1M.

la fase α_2 con incremento del contenido de oro. Los resultados en --

la fig. 4 y 5 fueron usados para obtener la curva 2. La proporción $I_m/I_{m,max}$ fue computada a $C_M = 0.1M$ para diferentes composiciones de los datos de la fig. 4 con $I_{m,max} = 150 \mu a/cm^2$. De los datos de la fig. 5 la razón $I_p/I_{p,max}$ fue determinada por la onda 1 como una función de composición a $C_M = 1M$ con $I_{p,max} = 10 ma./cm^2$. Entonces las diferentes escalas de la ordinaria para las curvas 1 y 2 fueron normalizadas como muestra la fig. 5.

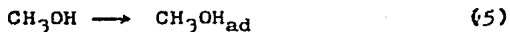
La forma de la curva 2 en la fig. 6 es muy similar a la de la curva 1. Las reactividades específicas I_m e I_p dependen cerca-mente a la misma manera sobre la composición de masa como la cantidad de la fase platino-rico sobre la superficie. En una primera aproximación I_m e I_p son proporcionales a la cantidad de la fase α_1 sobre la superficie. Esta es una evidencia directa de que la oxidación del metanol ocurre a una velocidad notable solo en la fase α_1 . Ya que cada una de éstas dos velocidades es proporcional al producto de una velocidad constante y de la parte electroquímicamente activa del área de superficie geométrica, se concluye que la respectiva velocidad constante es independiente de la cantidad de la fase α_2 sobre la superficie. Sin embargo, existen sistemáticas desviaciones de ésta regla a contenidos de oro arriba de 40% de átomos como la comparación entre las curvas 1 y 2 que se muestra. Estas desviaciones son paralelas por el aumento de valores de b encontrados de los resultados de la fig. 3.

El hecho que $I_{m,max}$ e $I_{p,max}$ dependan de la misma manera sobre la composición de la masa implica que la inhibición de la oxidación de metanol en el pico de la onda 1 por la capa de oxígeno sobre la fase α_1 está cerca a la misma para todas las aleaciones. Una condición similar se sostiene por la inhibición a los picos de la onda 3 de acuerdo a los resultados de la fig. 5.

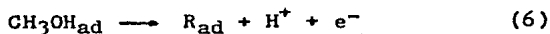
En años recientes las variaciones en la reactividad de la --

misma reacción electroquímica han sido correlacionados al cambio de la banda-d característica de las aleaciones. Usualmente la banda-d característica es asumida igual que la masa. Esto puede ser fácilmente checado si existe una correlación entre la reactividad específica I_M e I_p de la oxidación de metanol y la banda-d característica de la masa de aleaciones de platino-oro. La banda-d característica fue computada bajo proposición de la banda-d de platino, está gradualmente llena con incremento en el contenido de oro. El llenado de la banda-d está perfeccionado entre 30 y 40% de átomos de Au para aleaciones homogéneas. Esto ocurre aún en cantidades mínimas de oro para aleaciones homogéneas. La fig.6 demuestra que la reactividad decrece más lentamente con contenido de oro y que ello sería si el decrecimiento fuera controlado por la banda-d característica. El presente sistema ejemplifica la sobre simplificación en las que las correlaciones entre reactividad y la banda-d característica están basadas. En muchos casos la banda-d característica en la superficie, no será igual a aquélla de la masa, y no hay método seguro para determinar la banda-d característica en la superficie.

Mecanismo de oxidación de metanol en la región Tafel más alta.- Se demostró en la sección presedente que la fase platino-rico tiene propiedades electroquímicas de platino con respecto a la oxidación de metanol en solución ácida. Por ésta razón, las conclusiones para platino se derivaron por primera vez con consideración de la cubierta θ_M bajo condiciones de trabajo aplicado también a las aleaciones platino-oro. Ambos, el paso de adsorción y el paso de --



carga subsecuente, fueron establecidos como pasos de velocidad-de-



terminada a $\alpha_{CM} \geq 0.01M$ en HClO_4 en la porción de onda 1, entre más-

o menos 0.68 y 0.78v. Durante el barrido anódico y en la porción de caída de la onda 3 entre cerca de 0.7 y 0.6v durante el barrido anódico. Los resultados no permiten la especificación de la configuración del radical R más allá de su limpia composición $\text{---CH}_3\text{O}$. similarmente los sencillos pasos de la ecuación 6 no son conocidos. Sería putualizado que el mecanismo predice satisfactoriamente la dependencia del pH observado experimentalmente ya que el potencial U, medido contra el electrodo de hidrógeno en la misma solución como el electrodo de prueba, difiere en una primera aproximación solamente por una constante de n, el sobre voltaje de la oxidación de metanol, en concentraciones de masa de metanol entre 0.01 y 1 M.

Mecanismo de la oxidación de metanol en la región Tafel más baja.- En general es difícil dilucidar el mecanismo de la oxidación anódica de combustibles a potenciales bajos. Las densidades de corriente aquí son pequeñas. Las reacciones que contribuyen no importan a grandes velocidades de oxidación que tienen que considerarse. Las conclusiones subsecuentes de oxidación de metanol en la región Tafel más baja son tentativas. Los valores de α_n de la región Tafel más baja en la fig. 3 y los resultados en la fig. 4 sugieren que una reacción del tipo 6 es velocidad-determinada. La existencia de dos regiones Tafel se puede atribuir a diferentes calores de adsorción de las especies ($\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ad}}$ o R_{ad}) de la ecuación 6 en las regiones respectivas. El intercambio de densidades de corriente, las cuales son obtenidas por extrapolación de las líneas Tafel, por ejemplo a $U = 0$, son más grandes en la región Tafel más baja que en una más alta. Las ligaduras sueltas de las moléculas de metanol son oxidadas en la región Tafel más baja. Esto puede guiar a una configuración diferente de R.

IV.3; UN REGISTRO PARA EFECTOS ESTRUCTURALES EN
LA SUPERFICIE EN ELECTROCATALISIS.
ELECTRODOS DE PLATINO PLATINIZADO²³

El entendimiento de la relación entre estructura del catalizador y la actividad a avanzado a través del estudio de catálisis por metales soportados, ya que esto da condiciones favorables para determinar los efectos del tamaño de la partícula del catalizador y de aquí de los sitios de rejilla de coordinación inusual, tales como puntas y esquinas del cristal. En algunos sistemas se ha encontrado que la actividad específica es casi independiente del grado de dispersión del catalizador, mientras que en otras de ambas velocidades y mecanismo que han sido demostrados. Tales descubrimientos han permitido la clasificación de reacciones catalizadas sobre metales puros como estructura-insensible(fácil) y estructura-sensitiva (exigente).

Aunque los catalizadores son típicamente menos bien caracterizados que en los reportes mencionados arriba, estudios análogos de sistemas electrocatalíticos, usan varias clases de electrodos de alta área, han sido hechos, con particular énfasis en las propiedades de electrodepósito del grupo de metales del platino. Kazova et al. encontró la velocidad de electroadsorción sobre platino suave para ser un orden de magnitud más grande que en platino platinizado y atribuyó la diferencia a un efecto específico estructural, la variación del potencial en el cual el platino fue electrodepositado fue mostrado para efectuar su estructura y propiedades adsorptivas y electrocatalíticas; los electrodos depositados cerca del potencial de hidrógeno reversible dio adsorción anómala de hidrógeno y baja actividad específica, para oxidación de metanol comparados con aquellos depositados en potenciales más positivos y con platino suave. Woods no encontró diferencias en la velocidad espe-

cífica de electrooxidación de ácido acético sobre platino suave, platino negro, platino electrodepositado con o sin adición de plomo, y platino raney. Bien caracterizados los depósitos de platino de medidas de partículas muy pequeñas (alrededor de 1nm) han sido estudiadas en grafito pirolítico y sustratos de oro. El mismo resultado relevante en el presente trabajo fue que ambos adsorción y oxidación de metanol fueron retardados con decrecimiento de partículas. Blurton et al. Han encontrado también que la actividad de la partícula con un rango de medida 1-5 nm y menos, en la forma de platino altamente dispersado en un soporte conductor de carbón. La actividad específica de éste material por reducción de oxígeno fue de algunas 20 veces menos que la actividad de electrodos comparables hechos de platino negro cristalino.

En el presente estudio las propiedades adsorptivas y electrocatalíticas de platino depositado a diferentes potenciales fueron examinadas usando los métodos aplicados para platino suave en la parte I. La conducta de Teflon-ligadura en platino negro (Cynamid-AA2), del tipo usado como un electrodo de gas en celdas combustible, fue también estudiada. Como antes, el índice de actividad R fue usado como una medida alternada de actividad específica catalítica en la electro oxidación de metanol.

EXPERIMENTAL

Los aparatos y la técnica experimental fueron como se describió en la parte I excepto que, en orden para minimizar la posibilidad de polarización en la concentración a bajo potencial (0-580v) y concentraciones de metanol más altas (0-5M) fueron usadas en determinaciones de actividad para la oxidación de metanol. Por ésta misma razón, los experimentos fueron restringidos para cargas bajas de platino.

Electrodos de laminillas de platino de área geométrica alre-

dedor de 1 cm^2 fueron platinizadas bajo condiciones potencioestáticas en una solución de ácido cloroplatínico al 2% en HCl 1M, usando un electrodo de referencia Ag/AgCl.

Los potenciales de deposición son referidos para el electrodo reversible de hidrógeno en HCl 1M ($-0.233V_{\text{Ag/AgCl}}$). los electrodos fueron lavados y remojados en agua destilada por un mínimo de 1 Hr. antes de usarlos.

RESULTADOS

Las propiedades adsorptivas del hidrógeno y del oxígeno, como determinadas por volumetría cíclica, dependieron fuertemente sobre el potencial de deposición y sobre el tratamiento electroquímico - después de la deposición. Cualitativamente, los resultados fueron similares a aquellos reportados en otra parte. En potenciales de deposición de 0.06v y sobre, los voltamogramas cíclicos en H_2SO_4 - 1M fueron similares en forma que aquellos de platino suave, los picos en la región de hidrógeno están bien definidos. Con ciclos continuados, un decrecimiento continuo ocurre en la corriente, indicando un decrecimiento en el área real, como es comunmente encontrado con electrodos platinizados, pero las formas del voltamograma fueron similares. El electrodo Teflon-ligadura dio voltamogramas normales los cuales no fueron afectados por ciclos.

Cuando el potencial de planitización fue catódico para el electrodo de hidrógeno reversible los voltamogramas cíclicos mostraron una variedad de desviaciones de los picos usuales, dependiendo de las condiciones de preparación y tratamientos subsecuentes. La figura da un ejemplo y muestra los cambios que ocurrieron cuando un electrodo fresco se preparó y fue sujeto a ciclo anódico-catódico. Los cambios de ciclo a ciclo fueron considerables. Los picos en la región de hidrógeno fueron pobremente definidos, aunque llegaron a ser más claros después de muchos ciclos. En éstos barridos rápido-

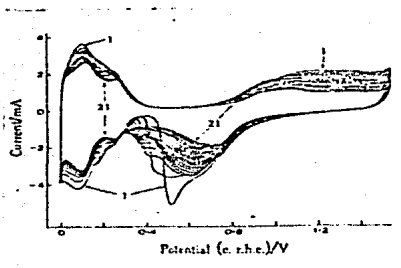


Fig. 1. Voltanogramas cíclicos sobre un electrodo frescamente platinizado A-0.07 V_{v.r.h.e.} barridos 10 y 2100 están marcados. Velocidad de barrido - 40 mV s⁻¹.

la razón de las áreas del hidrógeno y regiones de óxido fueron irregularmente altas. Los picos de reducción de óxido mostraron una estructura considerable no evidente con platino suave. A velocidad de barrido más altas las áreas de hidrógeno cayeron y los picos observados más como aquellos encontrados para platino suave. Un ejemplo se muestra en la fig. 2. Hubo un decrecimiento en el área de-

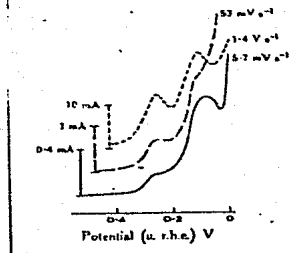


Fig. 2 Efectos de la velocidad de barrido en voltagramas catódicos en la región de hidrógeno para un electrodo platinizado a -0.06 V_{v.r.h.e.} las cargas de hidrógeno integradas son: 1.4 V_s⁻¹, 2.3 mC; 53 mVs⁻¹, 4.7 mC; 5.7 mVs⁻¹, 7.4 mC.

la región catódica de hidrógeno con el aumento en la velocidad de barrido, análogas a la dependencia de curvas carga anódica sobre la densidad de corriente reportadas por Petukmova et al.

La fig. 3 resume los resultados de un estudio sistemático de

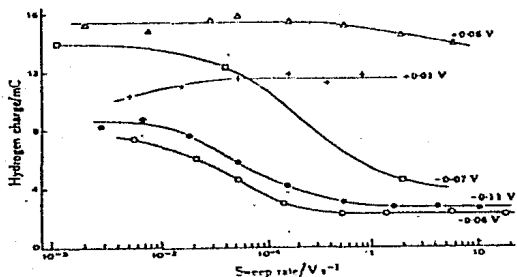


Fig. 3 Dependencia de la carga de hidrógeno en la velocidad de barrido para electrodos platinizados a los potenciales (v.r.h.e.) indicados.

la dependencia de la carga de hidrógeno Q_{H_2} sobre la velocidad de barrido para electrodos platinizados a diferentes potenciales. Hay una incertidumbre en la integración, que parte del hecho de que el potencial óhmico gotea en solución con electrodos ásperos es significante a velocidades de barrido más altas y el propio límite catódico para la integración llega a ser difícil de establecer. Sin embargo, el descubrimiento sobre todo es claro. Cuando la platinización se lleva a cabo a potenciales positivos para el electrodo de hidrógeno reversible, la carga de hidrógeno es independiente de la velocidad de barrido. Por las anómalas clases de electrodos preparados en potenciales catódicos la cantidad de hidrógeno alcanza valores límite a bajas ($< 10 \text{ mVs}^{-1}$) y altas ($> 1 \text{ Vs}^{-1}$) velocidades de barrido, y la razón de los dos valores es cerca de 3:1. Análogos resultados de curvas de carga dependiendo del espesor y edad del -

depósito.

(b) Oxidación del metanol

Tabla I

Actividades de Electrodos Platinizados para
la Electrooxidación de Metanol

(Metanol 0.5M en H₂SO₄ IM A 0.58V)

Electrodo	Tratamiento Subsecuente ^a	Factor de Aspereza	R (S ⁻¹)
Electrodos platinizados a			
0.23V.v.r.h.e. por 5 min	-	5.0	0.077
0.21	80	36	0.054
0.15	5	6.3	0.082
0.13	30	800	0.12
		{ -	180
0.11	27	{ 2000	87
0.07	5	-	85
		{ -	134
0.06	5	{ 1500	87
-0.01	5	-	165
		{ -	85 ^b
-0.04	5	{ 3000	16
		{ -	122 ^c
-0.07	5	{ -	40 ^d
Teflón platino negro	-	1500	0.15
platino liso		1.6	0.14

a) Número de ciclos de potencial triangular entre 0.05 y 1-S₀V.b) Q_H, a medido a 40 mVs⁻¹. A velocidad de barrido alta Q_H puede ser doblada aproximadamente. c) Velocidad de barrido bajo límite de Q_H, a usado. d) Velocidad de barrido alto límite de Q_H, a usado.

La tabla I resume activamente los índices medidos para un número de electrodos platinizados. También están incluidos los valores para Teflón-ligando de platino negro y el valor base platino suave. Estos dos últimos no son significativamente diferentes, lo cual indica que no hay cambio de actividad específica con dispersión del catalizador bajo una medida de cristales de alrededor de 15nm.

La tabla muestra que, en general el platino platinizado tiene una actividad un poquito más bajo que el platino suave. El grado de diferencia depende de la interpretación precisa dada para la velocidad de barrido de $\frac{dA}{dt}$ del área medida de hidrógeno. Si asumimos que el área verdadera está dada a velocidades de barrido más altas entonces los valores \mathcal{R} de electrodos preparados recientemente pasan de más o menos 0.04 a 0.09 s^{-1} . La relación con potencial de platinización no está claro, aunque la actividad parece ser mínima a un potencial de deposición de cerca de 0V. Los ciclos anódico-catódico aumenta la actividad casi arriba del valor para platino suave. Este efecto no es simplemente debido a un factor de aspereza más bajo, como puede verse por comparación de actividades para el electrodo recientemente depositado a 0.07 V (Factor de aspereza 85, $\mathcal{R} = 0.039 s^{-1}$) y aquel depositado a 0.06V y tratado con 1500 ciclos anódico-catódico (factor de aspereza 87, $\mathcal{R} = 0.12 s^{-1}$).

Se concluye, que la actividad específica de platino electrodepositado recientemente es cerca de 1/4 a 1/2 que la del platino suave. Estas comparadas con otros reportes, de actividades un poquito más bajas, tan pequeñas como 1/40 de aquellas para platino suave. Los valores más altos encontrados aquí son probablemente debidos a la selección de condiciones para evitar concentración de polarización, así, permitiendo las medidas para reflejar más claramente los efectos intrínsecos de la estructura de la superficie.

Discusión y Conclusiones

Las formas de voltamogramas cíclicos para platino platinizado en H_2SO_4 1M muestra una variedad de desviaciones para aquellas en contradas con platino suave, y éste fenómeno es probablemente un resultado de diferencias en la estructura de la superficie. La adsorción de hidrógeno y especies conteniendo oxígeno (O_{ad} y OH_{ad}) son por lo tanto reacciones de estructura sensitiva, como se concluyó en la parte I. Aunque la disolución y la redeposición de platino en ciclo anódico-catódico produce una superficie recristalizada cuyas propiedades se acercan a aquellas de platino suave, como se indicó por voltamogramas cíclicos y medidas del índice de actividad. Sin embargo, no hay una simple conexión entre la forma de un voltamograma y la actividad de oxidación de metanol, ya que recientes depósitos preparados a potenciales positivos da aparentemente voltamogramas normales aun hay valores del índice de actividad significativamente más bajos que para platino suave.

El platino depositado a potenciales negativos tiene la propiedad de adsorber anormalmente grandes cantidades de hidrógeno. El "exceso" de hidrógeno depositado y reoxidado con cinéticas relativamente bajas y no se detecta a altas velocidades de barrido. Este hecho, junto con la apariencia normal de voltamogramas a altas velocidades de barrido (fig.2), indica que el alto límite de velocidad de barrido (fig.3) corresponde a Q_{Ha} como medida sobre un electrodo suave, por lo cual la cubierta máxima en un átomo de hidrógeno por platino. Uno entonces puede concluir de los resultados presentes que el exceso de hidrógeno adsorbido representa unos dos átomos extra de hidrógeno por átomo de platino. Esta figura comparada con valores arriba de seis átomos de hidrógeno de los resultados de Petukhova et al., quien considera tal hidrógeno para ser un estado débilmente encadenado disuelto en el platino. El más bajo ---

valor encontrado aquí es más sugestivo de adsorción de hidrógeno - en forma molecular, una molécula por átomo de platino, pero la evidencia es una conclusión muy tentadora. De acuerdo a Petukhova et al., las bases estructurales de estas propiedades anómalas es la -- presencia de una "Estructura Defectuosa" del platino resultado de oclusión y eliminación subsecuente de hidrógeno envuelto durante -- la plantinización a potenciales negativos. Esto es una hipótesis -- razonable.

En la parte I se concluyó que la actividad máxima para la -- oxidación de metanol fue una propiedad de una ordenada estructura de la superficie. Los resultados para electrodo Teflón-ligadura in dica que el platino negro tiene ésta propiedad y que la partícula-pequeña no tiene efecto en la actividad específica. Esto es consistente con lo visto que los efectos del tamaño de la partícula no -- son esperados para cristales más grandes que 5nm.

Todos los electrodos platinizados recientemente tienen valor significativamente debajo de aquel de actividad de platino suave y la cuestión parte de éstos resultados del desorden de la superficie o de un efecto del tamaño de la partícula o de ambos. Desafortunadamente, la evidencia es inconclusa. El desorden, de acuerdo a lo arriba interpretado, está específicamente asociado con la adsorción anómala de hidrógeno la cual se encuentra solamente en algunos electrodos. De estudios microscópicos el tamaño de la partícula -- la sería esperado para variar mucho más con potencial de deposición que contaría para los principales resultados uniformes de R . Desde la recristalización por ciclos anódico-catódico aumentaría -- el orden de ambas superficies y tamaño de partículas, sus efectos -- en aumento de actividad no son de mucha ayuda para resolver la question. La única conclusión firme que surge es que cualquier efecto de una disminución en el tamaño de la partícula o generación de --

efectos de enrejado es más baja la actividad específica de platino para electrooxidación de metanol, más bien para producir el acrementamiento deseado en el desarrollo más eficiente de electrocatalisis.

IV.4. LA OXIDACION CATALITICA DE METANOL EN PRESENCIA DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE AGUA²⁴

Un número de estudios han sido hechos de la oxidación electroquímica de metanol en soluciones acuosas. Una reciente investigación fue hecha correlacionando la oxidación catalítica y electro-lítica de metanol en la misma solución acuosa, como parte de una serie de estudios de la posibilidad de usar la determinación coulométrica de la cantidad de hidrógeno adsorbido en metales como una medida de área de superficie activa por varios procesos heterogéneos. En estudios previos en éstas series, las áreas han sido medidas, y las reacciones han sido estudiadas y correlacionadas solamente en soluciones acuosas de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. El estudio de la oxidación catalítica de metanol sobre platino platinizado ha sido extendido a soluciones metanólicas conteniendo solo pequeñas cantidades de agua para evaluar el uso del método coulométrico de medidas en áreas catalíticas en soluciones no-acuosas. Al mismo tiempo, se esperó que el estudio daría información sobre el efecto del agua en la velocidad de oxidación de metanol.

Materiales y Métodos Experimentales

El catalizador de platino fue preparado por sellos de alambre largos de 0.08 mm de diámetro en tubo de vidrio de 6 mm. El alambre expuesto fue de 1-3 cm de largo y el contacto eléctrico fue hecho a través del mercurio. Los alambres fueron inmersos en agua regia, y luego cargados catódica y anódicamente en ácido sulfúrico 2 N. La limpieza del catalizador fue checada por observación de la uniformidad en la evolución de hidrógeno. Los catalizadores fueron entonces enjuagados con agua destilada y laminados con platino negro. Una solución al 3% de ácido cloroplatínico conteniendo 0.06% de acetato de plomo fue usada como la solución lami

nadora. El laminado fue hecho a 5-50 ma por 60-300 seg, dependiendo del área de superficie del lecho de platino y de la delgadez de los depósitos desecados. Los catalizadores fueron cargados anódica- y catódicamente varias veces en ácido sulfúrico 2N para limpiar la superficie. El catalizador preparado fue lavado y colocado en una celda que contenía ácido sulfúrico 2 N y una gran gasa de electrodo de platino para usarse como un electrodo no polarizable. La gasa del electrodo fue platinizada en algunos experimentos, y en otros no. El hidrógeno fue burbujeado a través de solución hasta que el potencial entre el catalizador y la gasa de platino llega a ser constante. Esta diferencia de potencial fue aproximadamente cero. Los potenciales medidos fueron comparados con otro electrodo de hidrógeno en la misma solución. El flujo de hidrógeno fue parado y, después se permite al sistema pararse por unos minutos, un polarograma fue obtenido por oxidación del hidrógeno sobre el catalizador de platino. La velocidad de barrido del potencial fue cerca de 3.3 mv/seg. Los polarogramas fueron tomados repetidamente hasta que se obtuvieron resultados reproducibles. Si las curvas de corriente-voltaje decrecieron después de cada carrera, los aparatos fueron desensamblados y vueltos a limpiar.

El catalizador de platino fue enjuagado con agua bidestilada, metanol recientemente destilado, y finalmente con una solución de metanol de la misma composición que aquel para ser estudiado. Fue puesta en una celda que contenía la solución apropiada de metanol con cloruro de hidrógeno agregado como un soporte electrolítico. Los polarogramas para la oxidación de hidrógeno adsorbido fueron obtenidos de la misma manera descrita arriba.

El área bajo los polarogramas de hidrógeno fue determinada y usada como una medida de la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre la superficie del metal. La fig.1 muestra las curvas típicas de --

corriente-voltaje en la región del hidrógeno, tomada en ácido sulfúrico acuoso y en soluciones metanólicas de cloruro de hidrógeno. El área sombreada es el número de coulombs que se usaron como una medida de la actividad catalítica del metal. La corriente residual usada para separar gráficamente la cantidad de solución de hidrógeno que derrama y obra recíprocamente en el electrodo como se ilustra en ambos casos. Esta corriente residual fue determinada por una inmediata corrida de un polarograma en la misma solución de hidrógeno saturada. Esto dio el potencial para el principio de oxidación de la solución de hidrógeno. Reconociendo que la concentración de hidrógeno adyacente al electrodo había sido algo reducida, el actual residual fue preparado de éste potencial a la curva más alta. Los resultados obtenidos por éste método da áreas que concuerdan dentro del error experimental (+5%) con determinaciones en cubierta de oxígeno en ácido sulfúrico. Los resultados en metanol no pudieron ser checados contra la cubierta de oxígeno debido a la oxidación del metanol. Es obvio que las figuras que determinan las áreas en metanol están sujetas a muchos más errores que las determinadas en ácido sulfúrico.

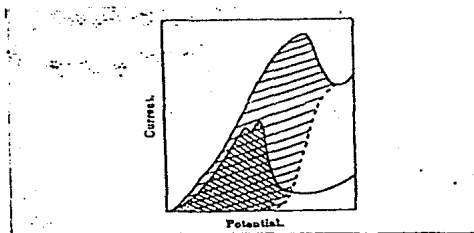



Fig. 1 Curvas típicas corriente voltaje para la oxidación de hidrógeno en soluciones de cloruro de hidrógeno metanólico y ácido sulfúrico acuoso:  área medida en soluciones de ácido sulfúrico acuoso 2 N.

El oxígeno, entonces, fue burbujeado sobre el catalizador de platino y la velocidad de oxidación de metanol fue seguida por medidas de concentración de formaldehído como una función de tiempo. La concentración de formaldehído fue medida por el método de ácido cromotrópico. Las corridas Blank fueron hechas, ambas, sin platino y con platino usando nitrógeno o hidrógeno en lugar de oxígeno. Es to estableció de hecho que en el tiempo estudiado, la oxidación ca talítica fue solo una reacción significativa.

El metanol fue purificado por destilación fraccionada sobre magnesio. El contenido de agua en la solución de metanol fue deter minada por el método de Karl Fischer. Toda el agua fue redestilada de permanganato de potasio. Todos los otros químicos fueron eficaz mente del más puro grado comercial. Todos los experimentos fueron corridos en baños de agua mantenidos a $25.0 \pm 0.1^{\circ}$.

Resultados Experimentales

Cualitativamente, puede ser observado que el área bajo la — porción de la curva atribuida a la oxidación de hidrógeno adsorbido es mucho más grande en solución metanólica de cloruro de hidrógeno que en soluciones acuosas de ácido sulfúrico, pero la velocidad de crecimiento de éste máximo es mucho más lento en las solu ciones metanólicas. La lentitud de crecimiento de ésta región de — de la curva es probablemente debida a la presencia del ion cloruro ya que la lenta adsorción fue también notoria en soluciones acu sas de cloruro de hidrógeno. La medida del área del hidrógeno en — ácido sulfúrico 2N es proporcional, pero no igual que la medida en la solución metanólica.

El área de hidrógeno es proporcional al área de superficie — activa del catalizador y puede verse en la fig. 2. Puede verse que la velocidad de oxidación de metanol es proporcional al área bajo la curva en la región de hidrógeno el área fue medida sobre elec—

todos inmersos en sistemas acuosos o metanólicos. Para comparar con estudios previos en sistemas acuosos y porque la más grande incertidumbre en el dibujo residual en soluciones metanólicas. Todos los resultados fueron reducidos a una unidad de área como en ácido sulfúrico acuoso 2N.

La introducción de pequeñas cantidades de agua en la solución de metanol causaron un decrecimiento en la cantidad medida de hidrógeno adsorbido sobre el catalizador (fig.3), y correspondiente, hubo un decrecimiento en la velocidad de la oxidación catalítica de metanol. Aunque suaves diferencias en los dos resultados, se puede concluir que el cambio en la velocidad de oxidación de metanol sobre los cambios del contenido de agua es esencialmente debido a cambios en el área adecuada del catalizador. Este punto se —

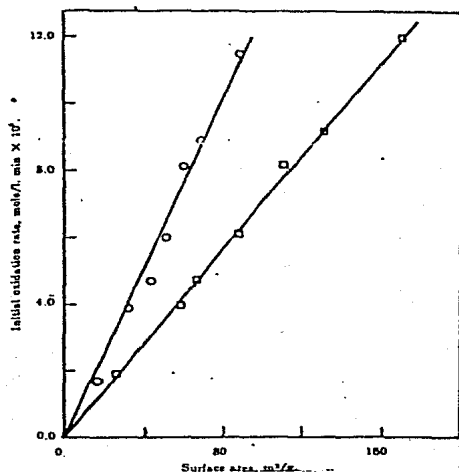


Fig. 2 Efecto del área del catalizador en la velocidad de oxidación de metanol : \circ , área - medida en ácido sulfúrico 2N; y \square , área medida en ácido hidroclórico 0.03 N en metanol.

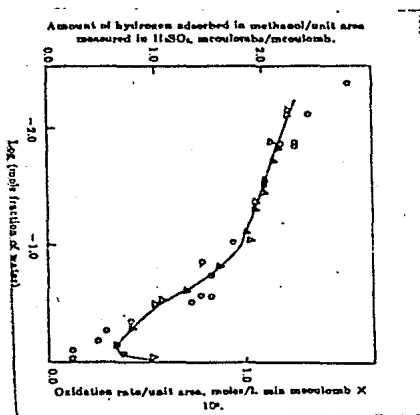


Fig. 3 Efecto del agua en la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre platino y en la velocidad de oxidación de metanol en soluciones metanólicas: Δ , cantidad de hidrógeno adsorbido; y \circ , velocidad de oxidación de metanol.

enfaticó más tarde y se realizó sobre el paso del agua corriente - concentrada del mínimo a la más alta concentración final de metanol de la línea sólida, la velocidad de oxidación por unidad de área medida en ácido sulfúrico cambió por un factor de 4.75. De otra manera, la velocidad de oxidación por unidad de área medida en las soluciones de metanol fue constante a un valor de 0.55×10^{-6} mol/l. min mcoulomb con un porcentaje de desviación por la corrida 13 de $\pm 0.06 \times 10^{-6}$.

La figura 4 muestra el efecto de la presión de oxígeno en la velocidad de oxidación de metanol. La inclinación de ésta curva es 0.5, indicando que la reacción es la mitad del orden con respecto al oxígeno.

Como la reacción continuó y formó formaldehído en la solu-

ción, se alcanzó eventualmente un estado fijo en el cual la velocidad de oxidación de formaldehído llegó a ser igual que la velocidad de formación de formaldehído (fig. 5). Puede verse en la fig. 5 que la adición de agua decrece el estado-fijo de la concentración de formaldehído mientras la adición de ácido hidroclicórico causó un

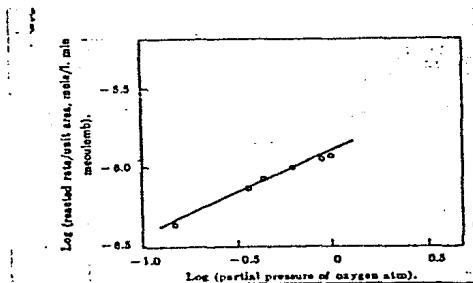


Fig. 4 Velocidad de oxidación inicial como una función de la presión parcial de oxígeno con un contenido de agua constante (contenido de agua, 5-6 mg/ml de solución).

incremento en la velocidad de reacción y un incremento en la concentración del estado-fijo de formaldehído. Esto se muestra en otra forma en las fig. 6 y 7. La fig. 7 fue obtenida por sustracción del efecto de agua mostrado en la fig. 6, así que, los resultados se expresan en términos del efecto del ácido hidroclicórico en un sistema con un constante contenido de agua (fracción mol de 0.028).

Discusión de Resultados

Ha sido asumido comunmente, desde el número de sitios calculados de adsorción de oxígeno de acuerdo con el número de sitios calculados de adsorción de hidrógeno, que el electrodo de platino-platinizado está completamente cubierto con hidrógeno a una presión de hidrógeno de 1 atm sobre una solución acuosa de ácido sulfúrico. El hecho que el área bajo la curva en la región de hidrógeno es más grande en soluciones de metanol que en solución es acuo-

sas de plomo, la cuestión como para que sea medida en el área determinada en soluciones de metanol. Hay tres posibles explicaciones para los resultados.

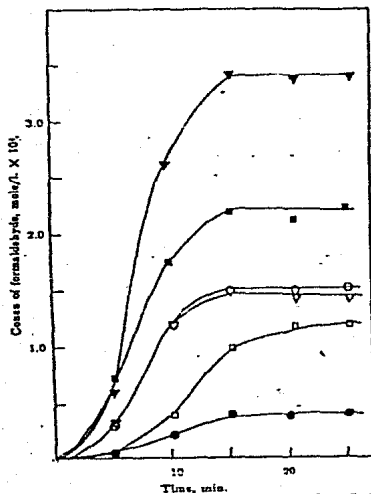


Fig. 5 Cambio de concentración de formaldehído durante la oxidación de metanol -- conteniendo diferentes cantidades de agua y cloruro de hidrógeno, y área de superficie del catalizador (milicaoulombs) son como siguen, respectivamente: \blacktriangledown , 0.078, -- 0.24, 58.9; \blacksquare , 0.040, 0.12, 51.0; \circ , 0.028, 0.03, 42.3; y \bullet , 0.169, 0.03, 58.9

(1) El área más grande en el medio no acuoso es debido a un error experimental. Se a discutido el método del residual de dibujo que puede ser un error apreciable en las áreas determinadas en soluciones metanólicas de hidrógeno. Un mayor error no puede ser visualizado en la determinación de ácido sulfúrico. Esto es verdad ya que ésta área, de acuerdo con las áreas obtenidas por métodos de

cubierta de oxígeno.

Sin embargo, la curva de velocidad de oxidación en la fig. 3 es casi idéntica en forma con la curva de adsorción de hidrógeno. La velocidad de oxidación fue medida por unidades de área en ácido sulfúrico mientras que la curva de adsorción de hidrógeno abarcó las áreas medidas en metanol. En otras palabras, la velocidad de oxidación por unidad de área como medida en soluciones de metanol fue constante. Es difícil ver como cualquier error en la determinación de la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre platino platinizado en metanol o en mezclas solventes pueden reflejarse en las medidas de la velocidad.

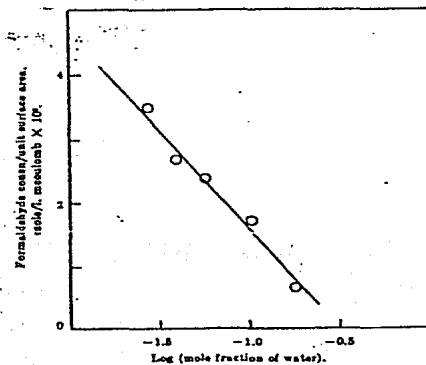


Fig. 6 Efecto del agua en la concentración estado-fijo del formaldehído.

(2) El área más grande en metanol es causada por otra reacción electroquímica. La oxidación electroquímica de metanol en la región potencial de hidrógeno ha sido mostrada. Sin embargo, las conclusiones de éste estudio fueron que la oxidación procede por una descomposición catalítica y que el material oxidado en la región potencial de hidrógeno fue hidrógeno obtenido de la descompo-

sición del metanol. Si el electrodo fuera cubierto completamente con hidrógeno en ácido sulfúrico 2N, es difícil de visualizar más hidrógeno en la superficie, ya que el hidrógeno viene del hidrógeno disuelto o de la descomposición. También, es difícil ver una explicación del dato en la fig. 3 en términos de éste error.

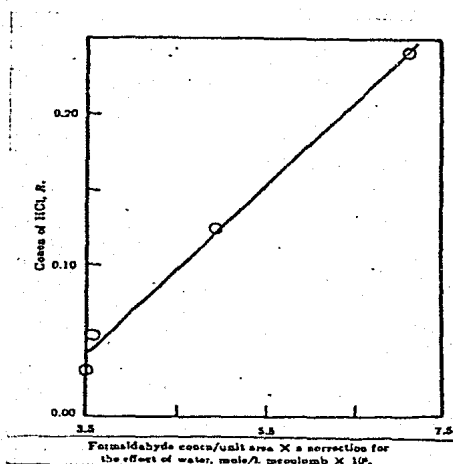


Fig. 7 Efecto del ácido hidrocblórico en la concentración estado-fijo del formaldehído.

(3) El área más grande en el metanol es observada porque el electrodo no está completamente cubierta por hidrógeno en soluciones con ácido sulfúrico. Un competitivo equilibrio existe entre solvente y el hidrógeno. La cantidad medida de hidrógeno es proporcional a, pero no igual al número total de sitios. Este equilibrio puede ser cambiado para poner más hidrógeno sobre el electrodo en metanol porque la solubilidad del hidrógeno es más grande en meta-

nol que en agua. Es difícil ésta proposición con la observación experimental que el número de sitios medidos por cubierta de oxígeno no igual al número medido por cubierta de hidrógeno en ácido sulfúrico. Esto, sin embargo, parece ser solo una explicación de acuerdo con el efecto de agua en el dato cinético.

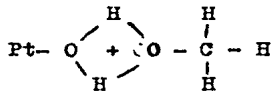
No importa cual explicación sea aceptada, es bien claro en la fig. 3 que el agua no entra en la reacción de metanol, pero cambia la actividad catalítica del metal.

El dato cinético puede resumirse en la siguiente ley de velocidad.

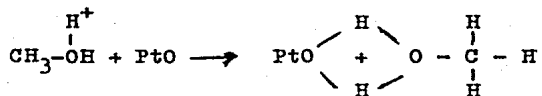
velocidad de oxidación de $\text{MeOH} \leftarrow (\text{MeOH})^0 (\text{área}) (\text{P}_{\text{O}_2})^{1/2} (\text{HCl})$

La dependencia de primer-orden del área del catalizador se muestra en la fig. 2, la dependencia de medio-orden del oxígeno se muestra en la fig. 4, y la dependencia de primer-orden del ácido hidroclopórico se muestra en la fig. 7. La dependencia de cero-orden del metanol es probablemente causada por su alta concentración, puesto que en sistemas acuosos ha sido mostrado que la reacción es de primer orden arriba de 1M aproximadamente. Aproximadamente en 1M, el orden tiende hacia cero.

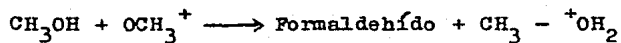
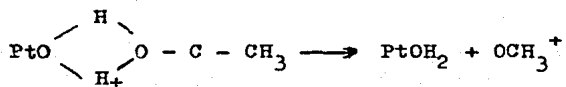
La ley de velocidad arriba mostrada se puede interpretar en términos de la siguiente actividad compleja



Esta actividad compleja, puede estar de acuerdo con la ley de velocidad, envuelve un sitio de platino, un átomo de oxígeno, un proton, y una molécula de metanol. muy probablemente, una molécula de metanol protonada, o en la superficie o en la solución, es unido a un óxido en la superficie, PtO.



Esta superficie oxidada puede sostener una reacción con una molécula de metanol probablemente en dos rápidos pasos para producir formaldehído.



IV.5. OXIDACIONES HOMOGÉNEAS DE ALCOHOLES CON SALES DE PALADIO (II)²⁵

La oxidación heterogénea de alcoholes a carbonil compuestos-- catalizados por compuestos de metales nobles, ha sido conocida desde la oxidación Strecker's de alcohol cinámico a cinamilaldehído con PtO y oxígeno. Más recientes oxidaciones heterogéneas de alcohol con platino y paladio son discutidas por Ioffe y por Heyns y Pavisen. La capacidad de sales de paladio (II) disueltas para efectuar oxidaciones similares fueron fuertemente defendidas por observaciones de Berzelius que sobre reflujo de una solución etanólica-húmeda de cloruro de potasio paladio más del paladio llegó a ser reducido. Un reciente y corto estudio por el grupo de Moiseev's indica que éstas reacciones cuando se llevan a cabo en la mayoría -- (95-98%) en sistemas acuosos son lentas aún a reflujo. La tendencia de sustancias de alcoholes anhidros para reducir el paladio -- (II) bajo muchas profundas condiciones ha sido notada como una no-deseada reacción, y la más aproximada reducción análoga por alcoholes de Rhodio(III) a Rhodio(I) a sido mostrada para explicar una-- anómala "alcohol- catalizado" ligado displicentemente una reacción. El presente artículo explora la oxidación homogénea de alcoholes -- simples por sales de paladio (II) como una potencial útil reacción sintética.

Cuando 1-butanol no diluido fue agitado por 2 horas bajo 3-- atm de oxígeno a 100° y en la presencia de PdCl₂ 0.040 M, la mezcla enfriada se encontró que contenía n-butiraldehído y su Di-n-butiril n-butilatá y agua. En ausencia de sal de paladio solo trasas -- de productos de oxidación fueron encontradas. La lenta reoxidación de paladio (0) atómico por oxígeno molecular es grandemente facilitada por adición de un reoxidante, e.g. una sal de cobre. Una oxidación paralela con PdCl₂ 0.020M y Cu(NO₃)₂.3H₂O 0.100M produjo --

Tabla I
 Productos de oxidación de 1-butanol

catalizador	Temp ^o C	butaraldehído				relación aldehído/éster
		agua ^b	libre ^c	como acetal ^c	n-butirato ^c	
d	100	0.4	0.01	0.01	0.005	...
e	100	2.4	0.09	0.06	0.04	4
f	60	1.5	0.07	0.01	0.005	...
f	80	1.8	0.08	0.01	0.005	...
f	100	4.0	0.11	0.05	0.075	2.1
f	120	7.0	0.14	0.05	0.10	1.9
g	60	2.7	0.12	0.16	0.005	60
g	70	3.8	0.22	0.36	0.016	36
g	80	6.0	0.29	0.43	0.040	18
g	90	6.4	0.38	0.50	0.045	20
g	100	8.3	0.43	0.52	0.075	13
g	110	9.0	0.47	0.51	0.11	9
g	120	10	0.49	0.52	0.13	7.7
h	100	1.6	0.07	0.10	0.012	14
i	100	8.0	0.23	0.29	0.082	6.3

a) todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor agitado de vidrio bajo una presión de oxígeno de 3-atm, con $\text{PdCl}_2 \cdot 0.020\text{M}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.100M. b) Concentración de productos en Moles/ Kg después de 120 min de oxidación. c) Principalmente como diisobutil acetal. f) Insuficiente para identificarlo; probablemente neopentil pivalato. g) El reemplazamiento de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por- PdCl_2 disminuye el dioxolano mientras aumenta la formación de éster; cf. tablas I y II.

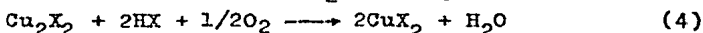
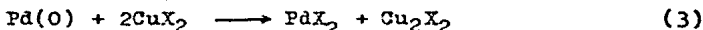
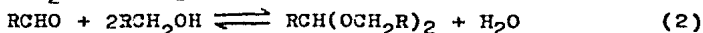
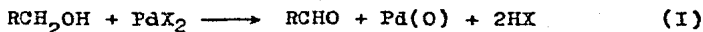
Tabla I
 Productos de oxidación de 1-butanol

catalizador	Temp ^o C	butaraldehído		butiraldehído	n-butil	relación aldehído/éster
		agua ^b	libre ^c	como acetal ^c	n-butirato ^c	
d	100	0.4	0.01	0.01	0.005	...
e	100	2.4	0.09	0.06	0.04	4
f	60	1.5	0.07	0.01	0.005	...
f	80	1.8	0.08	0.01	0.005	...
f	100	4.0	0.11	0.05	0.075	2.1
f	120	7.0	0.14	0.05	0.10	1.9
g	60	2.7	0.12	0.16	0.005	60
g	70	3.8	0.22	0.36	0.016	36
g	80	6.0	0.29	0.43	0.040	18
g	90	6.4	0.38	0.50	0.045	20
g	100	3.3	0.43	0.52	0.075	13
g	110	2.0	0.47	0.51	0.11	9
g	120	10	0.49	0.52	0.13	7.7
h	100	1.6	0.07	0.10	0.012	14
i	100	3.0	0.23	0.29	0.082	6.3

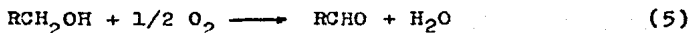
a) todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor agitado de vidrio bajo una presión de oxígeno de 3-atm, con $\text{PdCl}_2 \cdot 0.020\text{M}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.100M. b) Concentración de productos en Mles/ Kg después de 120 min de oxidación. c) Principalmente como diisobutil acetal. f) Insuficiente para identificarlo; probablemente neopentil pivalato. g) El reemplazamiento de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por PdCl_2 disminuye el dióxido de carbono mientras aumenta la formación de éster; cf. tablas I y II.

0.95 moles/kg de n-butiraldehído (mayormente como el acetal) y --- 0.075 moles/kg de n-butil n-butilato. La formación de éster, re- cientemente llamado a ser la principal reacción en sistemas alco- hol-adehído-paladio (II), ocurre aquí como una reacción frecuente- de cierta importancia, resultados típicos de oxidaciones de 1-buta- nol se muestran en la tabla I.

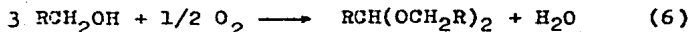
El contenido de agua de éstas mezclas de reacción, que pasan tan alto como 10 vol.%, aparecen en parte (0.3%) de agua adventi- cia de la contaminación del alcohol y sal de paladio, y en parte - (0.4-0.6%) del agua de hidratación de la sal de cobre, pero ésta - parte principalmente como agua de reacción de los regeneración de- acetación y reoxidante (ecuación 2 y 4). En las ecuaciones 1-4, X- representa cloruro, nitrato, u otro anion monovalente. Cuando el---



principal es aldehído, la estequiometría total es la suma de las -- ecuaciones 1, 3 y 4 (ecuación 5).



cuando el acetal es el principal producto, la estequiometría está- mejor indicada por la suma de las ecuaciones 1-4 (ecuación 6)



La presencia de poco porcentaje de agua no ejerce influencia sobre la velocidad de primer orden, aunque obviamente altera el -- equilibrio aldehído acetal. (para el sistema n-butiraldehído-1-bu- tanol la tabla I indica $k_2 \cong 0.1\text{M}^{-1}$). Como la fracción molar de -- agua excede a casi 0.2, sin embargo, la velocidad de reacción lle- ga a ser severamente suprimida. Los análisis de un grupo de tres-- oxidaciones de 1-propanol (cada 2 hr a 90° bajo 3 atm de oxígeno,-

Tabla II
 Productos de Oxidación de Etanol^a

Concentraciones de Anion

Cloruro	Nitrato	Acetaldehído Libre ^b	Acetaldehído como acetal ^b	Acetato de etilo ^b	Relación aldehído/éster
cero	0.24	0.32	0.56	0.023	38
0.04	0.20	0.38	0.71	0.042	26
0.08	0.16	0.34	0.63	0.067	14
0.24	cero	0.24	0.25	0.078	6.3

a) Todas oxidaciones se llevaron a cabo en un reactor agitado de vidrio bajo una--
 presión de 3-atm de oxígeno a 90° por 120 min. b Concentración de productos en --
 moles/kg.

con PdCl_2 0.020M y nitrato cúprico 0.100M) con 30% (v/v), 10% y no agregar agua inicialmente revelaron productos totales de 0.01, 0.39 y 1.13 moles/kg respectivamente.

El efecto de variación del balance cloruro-nitrato sobre la oxidación de metanol se muestra en la tabla II. Estos datos como aquellos de la tabla I, indica mayor selectividad y más altas velocidades en sistemas de cloruro-cobre.

Entre los 1-alcoholes primarios, el metanol es marcadamente estable (tabla III). el metanol es también unico entre los alcoholes examinados en éste estudio, en que su mayor producto aislado es el éster, metil formato, más que el acetal.

Tabla III

Catalizador	Productos de oxidación de metanol				Relación Aldehído /éster
	Temp. °C (duración)	agua ^b	Metilal ^b	Metil formato ^b	
c	90(120min)	1.1	0.001	0.015	...
d	90(120min)	1.6	0.001	0.03	0.03
e	100(40 min)	2.4	0.009	0.06	0.15
f	100(40 min)	4.3	0.06	0.31	0.2
e	140-80(100min)	6.5	0.44	0.79	0.56

a) Concentración del agua en % de valúmen al finalizar la oxidación.

b) concentración de productos en moles/kg. c) PdCl_2 0.028M, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.100M. d) PdCl_2 0.020M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.100M. e) PdCl_2 0.028M, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.29M. f) PdCl_2 0.028M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.21M.

Las oxidaciones de un número de alcoholes primarios y secundarios se muestran en la tabla IV, La rama de alcoholes primarios, tanto como el alcohol benzílico, son rápidamente oxidados a los correspondientes aldehídos en altos porcentajes. Los alcoholes secundarios son oxidados a las cetonas correspondientes con productos no--

detectable. 2metil-2-propanol bajo las mismas condiciones no reacciona.

Tabla IV
Oxidación de Alcoholes^a

Alcohol	Tempo. ^o C	Productos	Conversión ^b
2-butanol	70	butanona	0.39
2-butanol	90	butanona	0.74
2-butanol	110 ^o	butanona	1.19
2-metil-1-propanol	90 ^o	isobutiraldehido ^c , sobutil-isobutirato	1.62 0.10
2-metil-2-propanol	90	nada	-
2,3.dimetol-1- propanol ^d	90	aldehido pivalico ^e coproductos ^f	1.66 0.02
ciclohecanol	90	ciclohexanona	0.23
1-feniletanol	90	acetofenona	0.65
2-feniletanol	90	benzaldehído	0.17
		bezil bezoato	0.01
etilen glicol	100	2-metilol-1.3-dioxo lano	0.54 ^g
		2-hidroxietil glico lato	0.032

a) todas las reacciones se llevaron acabo en un reactor agitado de vidrio bajo una presión de oxígeno de 3-atm, con PdCl₂ 0.020M y Cu (NO₃)₂ · 3H₂O 0.100M. b) concentración de productos en Moles/kg después de 120 min de oxidación. c) Principalmente como di-isobutil acetil. d) Alcohol neopentílico. e) Incluyendo 0.28 moles/kg del dineopentil acetal. f) Insuficiente para indentificarlo; probablemente neopentil pivalato. g) El reemplazamiento de Cu(NO₃)₂ por PdCl₂ disminuye el dioxolano mientras aumenta la formacion de éster; cf. Tabla I y II.

El producto principal esperado de etilen clicol es aldehído-

glicólico, y el producto actualmente encontrado es acetal cíclico, 2-metilol-1,3-dioxolano. Bajo las mismas condiciones el 1,4-butano diol es oxidado para formar 0.13 moles/kg de γ -butirolactona y cerca de 0.42 moles/kg de alcohol acetal I, un estable, líquido incoloro no volátil, n^{25}_D 1.4470, d^{25}_4 1.035, su espectro infrarrojo muestra acetal y absorción hidroxílica pero no insaturaciones. La refracción molar calculada elimina el hemiacetal 2-hidroxitetrahidrofurano, pero son consistentes (MR calculado 41.76, encontrado - 41.38) ambos con el acetal cíclico normal 2-(ω -hidroxipropil)-1,3-dioxepano, y con el más probable acetal, 2-(ω -hidroxibutoxi) tetra hidrofurano.

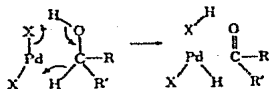
La oxidación de mezclas de metanol y 1-butanol produce la mezcla esperada de acetales de n-butiraldehído con pequeñas cantidades de metil y n-butil n-butilatos. Con mezclas de metanol y etilen glicol el favorecido acetal cíclico, 2-metilol-1,3-dioxolano, es el unico producto aldehídico y la velocidad de oxidación pasa a través de un máximo bajo nuestras condiciones experimentales a más o menos una mezcla 1:1, sugiriendo que la oxidación de glicol viscoso no diluido está sujeto a control difusional.

Discusión

Estas oxidaciones de alcohol, llevadas a cabo en medio alcoholico, proceden mucho más rápidamente que reacciones similares en medio acuoso sustancialmente, y realmente son marcadamente inhibidas por cerca de 10% o más de agua. El evidente engrandecimiento de la reactividad de las especies de paladio (II) en alcoholes puede contrastar con el engrandecimiento de la velocidad de muchas reacciones de anion controlado por medios conteniendo solvente dipolar aprótico tales como dimetil sulfóxido. Más tarde, los efectos se explican sobre las bases que los reactantes aniónicos son relativamente insolubles ó "vacíos", de aquí más reactivo, en sustancialmente medio aprótico. Los alcoholes, son excelentes anion sol-

vatos pero dé débil catión solvatos. Así que, el espectro ultravioleta-visible de cloruro de paladio (II) acuoso diluido se extiende a tres máximos, a 202, 303 y 418 m μ . Como el agua se reemplaza progresivamente por metanol todos los tres máximos sufren cambios, apareciendo a 213, 323 y 434 m μ en metanol seco. Estos cambios sugieren que el alcohol-solvatado por paladio (II) es más "vacío", que las correspondientes especies de agua-solvatada.

Las reacciones fáciles de alcoholes no poseen β -hidrógeno y la no reactividad de 2-metil-2-propanol sugiere un ligando de hidrogenación en volviendo un hidrógeno alcoholico y un α -hidrógeno, e.g., ecuación 7. La ecuación 7 indica el coproducto para ser cloruro de hidrodipaladio, por lo cual no hay evidencia presente. Un



intermediario de este tipo ha sido propuesto, sin embargo, por un número de formal y similar sistema oxidación-reducción.

La aparente utilidad de pequeñas cantidades de ion cloruro en sistemas de nitrato predominantemente pueden estar en ésta función como un ligando puente en la reoxidación de paladio (0). Las altas concentraciones de ion cloruro inhibe la oxidación total, probablemente por derechos de sitios de ligando del alcohol. La oxidación concurrente de acetal a éster, bajo nuestras condiciones es solo ligeramente retardado por hidroquinona pero es casi eliminado por remoción de la sal de paladio; éste lado de la reacción es como una verdadera oxidación metal-catalizado más que una concurrente autooxidación.

Sección Experimental

Las oxidaciones fueron llevadas a cabo en un estandar, aparato

de baja presión catalítica (Parr Instrument Co; Model 3911), modificado para resistir los varios medios orgánicos y la fuertemente-oxidación ambiental. En una corrida típica 50.0 ml de alcohol fueron cargados a un vaso de vidrio de 500 ml utilizado como reactor con las cantidades deseadas de catalizador y reoxidante, y sistema fue sellado, purgado tres veces con oxígeno, entonces la presión de oxígeno se llevó a 30 psig. y rápidamente llevado a la temperatura deseada por medio de lámparas de banco caliente. Después de 120 min de oxidación isotérmica en éste reactor agitado, manteniendo la presión de oxígeno entre 2.5 y 3.5 atm, el reactor fue enfriado y el contenido recolectado para análisis. Las oxidaciones de metanol a temperaturas y presiones más altas (tabla III) fueron conducidas similarmente, usando un autoclave con agitación de turbina de acero inoxidable.

La identificación de productos comunmente obtenidos como aldehídos, acetales, cetonas, y ésteres fueron hechos por parejas en cromatografía de gas con tiempo de residencia de muestras auténticas o como mínimo dos fases estacionarias. Las identificaciones fueron confirmadas por una o más de las siguientes medidas de muestras cromatográficas aisladas: Espectro infrarrojo, índice de refracción, y densidad.

El aldehído pivalico fue identificado por su bien marcado espectro infrarrojo, caracterizado por su firme absorción metil a 1485 y 2890 cm^{-1} , fuerte absorción de aldehído a 890, 1745 y a 1710 cm^{-1} , y la ausencia de otras absorciones de grupos funcionales. Súdineopental acetal fue caracterizado por su espectro usualmente simple, consistiendo de muy fuerte adsorción metil a lo largo con cuatro picos fuertes en el rango 1000-1230 cm^{-1} , característica de la estructura del acetal. Estos acetales fueron adicionalmente caracterizados: n_D^{25} 1.4092, d_4^{22} 0.8031, MR calculado 74.76, encon-

trado 75.27 (error 0.68%).

El 2-metilol-1,3-dioxolano, el mayor producto de la oxidación de etilen glicol, fue identificado por cromatografía con el aldehído cíclico-etilen glicol productos de condensación y su identidad fue confirmada por espectro infrarrojo, caracterizado por una fuerte adsorción hidroxil cerca de 3400 cm^{-1} y los cuatro picos acetal en el rango de $1000-1230\text{ cm}^{-1}$.

IV.6. CINÉTICA Y MECANISMO DE LA OXIDACIÓN DE ALCOHOL ALÍLICO POR HEXACIANO Ferrato DE POTASIO(III) CATALIZADA POR CLORURO DE PALADIO(II)²⁶.

INTRODUCCION

se ha observado la catálisis de la oxidación del ion hexaciano ferrato(III) con varias sales metálicas. Solymos; ha estudiado varias oxidaciones con el ion alcalino de hexaciano ferrato(III) - en presencia de tetróxido de osmio desde un punto de vista analítico. Los primeros que analizaron los rasgos cinéticos fueron Krishna y Singh, y consecuentemente, estudiaron la oxidación de etanol y metanol por el ion hexaciano ferrato(III) catalizada por tetróxido de osmio en un medio alcalino acuoso.

Recientemente, Henry uso el cloruro de paladio para la oxidación de etileno en un medio ácido. Para tener más claridad sobre el mecanismo de oxidaciones similares, este estudio presenta un estudio cinético de la oxidación del alcohol alilo por el ion hexaciano ferrato(III) catalizada por cloruro de paladio(II).

EXPERIMENTO

Todos los productos químicos empleados fueron de grado reactivo. La solución de alcohol alilo se estandarizó por medio del uso del procedimiento de bromato-bromuro. La fuerza ionica de la mezcla de reacción se mantuvo al añadir una solución de nitrato de sodio. El matraz de la reacción que contenía los materiales reaccionantes se conservó en un baño con termostato a 30.4°C. Después que los reaccionantes habían llegado a la temperatura del termostato, empezó la reacción al añadir el catalizador. Se siguió la cinética por medio del examen espectrofotométrico de la concentración de hexaciano ferrato de potasio(III). La densidad óptica se midió en un espectrómetro a 410 nm. y la concentración --

de hexacianoferrato de potasio(III) se leyó de la gráfica de calibración. Se siguieron todas las rutinas hasta que la reacción se completó al menos en un 75% los punto en la gráfica de la concentración de hexacianoferrato de potasio (III) contra el tiempo dieron líneas rectas muy definidas. La velocidad del orden-seudo-cero se reporta como K_{obs} .

La presencia de acetol en la mezcla de reacción se indicó por medio de varias pruebas como se ha informado en los escritos. El punto de fusión de su dinitrofenil-hidrazona 2,4 no mostró ninguna depresión con la hidrazona correspondiente de una muestra estándar de acetol. Debido a que los espectros infrarrojos de ambas hidrazonas también fueron sobreponibles, se confirmó la formación de acetol de la mezcla de reacción.

Resultados y Discusión

Las gráficas de la concentración de hexacianoferrato de potasio (III) contra el tiempo resultaron líneas rectas y sus pendientes dieron valores constantes (tabla I). Esto es indicador de dependencia de orden-cero de la velocidad en la concentración del hexacianoferrato de potasio (III). En éstos experimentos, la concentración inicial del hexacianoferrato de potasio (III) se varió de $3.50 \times 10^{-3}M$ a $6.50 \times 10^{-3}M$. La gráfica de K_{obs} y la concentración de alcohol alilo fué una línea recta, y ésto muestra una dependencia de primer-orden de la velocidad en la concentración de alcohol alilo (tabla II). La gráfica de línea recta K_{obs} la concentración del cloruro de paladio (fig-1) es indicativa de la dependencia de primer-orden de la velocidad en la concentración del catalizador. K_{obs} (tabla III) es directamente proporcional a la concentración del hidróxido de sodio. Esto muestra dependencia de primer-orden de la velocidad en la concentración de hidróxido de sodio. La gráfica de K_{obs} y $1/[Cl^-]^2$ es una línea recta (fig. 2), y ésto muestra una dependencia de segundo-orden inversa de la velocidad en la con-

centración de ion cloruro.

Como concluyeron investigadores previos, la inhibición del ion cloruro es consistente con la formación de un complejo acuoso de dicloruro de paladio:

Tabla I

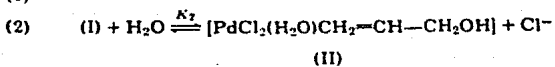
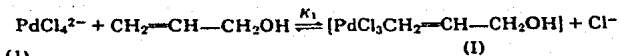
Velocidad de orden-seudo-cero para la oxidación del alcohol alilo por medio del ion de hexacianoferrato (III) en la presencia de cloruro de paladio (II).-- alcohol alílico= $13.33 \times 10^{-2}M$; $(PdCl_2) = 3.28 \times 10^{-5}M$; $(NaCl) = 5.362 \times 10^{-3}M$; $(NaOH) = 11.16 \times 10^{-2}M$ $(NaNO_3) = 44.62 \times 10^{-2}M$.

Hexacianoferrato de Potasio $\times 10^3$ (M)	$k_{obs} \times 10^7$ Mol. lit. seg^{-1}
3.50	2.85
4.00	2.82
4.50	2.86
5.00	2.83
5.50	2.88
6.00	2.86
6.50	2.85

Tabla II

Dependencia de primer-orden de la velocidad de oxidación en la concentración de alcohol alilocatáliza por cloruro de paladio (II). $(K_3Fe(CN)_6) = 4.41 \times 10^{-5}M$; $(NaCl) = 3.94 \times 10^{-3}M$; $(NaOH) = 12.97 \times 10^{-2}M$.

Alcohol alílico (M)	$K_{obs} \times 10^7$ mol. lit. seg^{-1}
7.35	1.06
14.71	2.08
22.06	2.87
29.41	4.30



La aceleración de la velocidad de la reacción por medio del aumento de la concentración del ion hidróxido indica que (II) reacciona más por el ion hidróxido una especie de hidroxos (III).

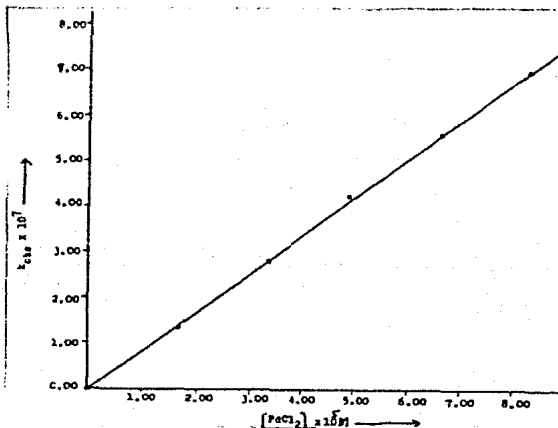
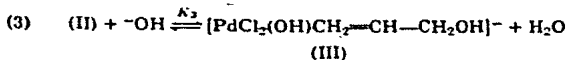


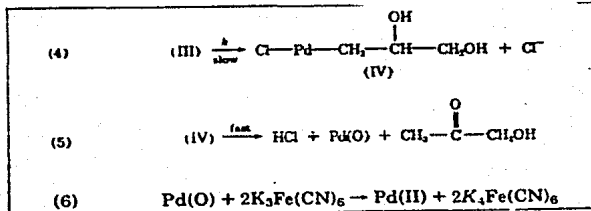
Fig. 1. Dependencia de primer-orden de la velocidad de oxidación del alcohol alílico en la concentración de cloruro de paladio (II).

Tabla III

Dependencia primer-orden de la velocidad de oxidación de alcohol alílico en concentración de hidróxido de sodio catalizado por cloruro de paladio (II) (alcohol alílico) = $13.33 \times 10^{-2} M$
 (NaCl) = $5.362 \times 10^{-3} M$; (PdCl₂) = $3.28 \times 10^{-5} M$; —
 (K₃Fe(CN)₆) = $4.41 \times 10^{-3} M$; u = $56.33 \times 10^{-2} M$.

(NaOH) x 10 ² (M)	k _{obs} x 10 ⁷ mol lit seg ⁻¹
11.16	2.81
22.32	5.83
33.48	8.56
44.64	11.53
55.80	14.35

Se considera que el complejo hidroxilo da productos a través de otro intermedio como el complejo de union-σ representadas por las ecuaciones (4) y (5), donde la formación del complejo-σ (IV) es determinante-de-velocidad.



(7) velocidad de reacción = k (III)
 usando los equilibrios (1), (2) y (3).

(8) velocidad de reacción =

$$\frac{kK_1K_2K_3[-\text{OH}][\text{PdCl}_2^-][\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\text{OH}]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

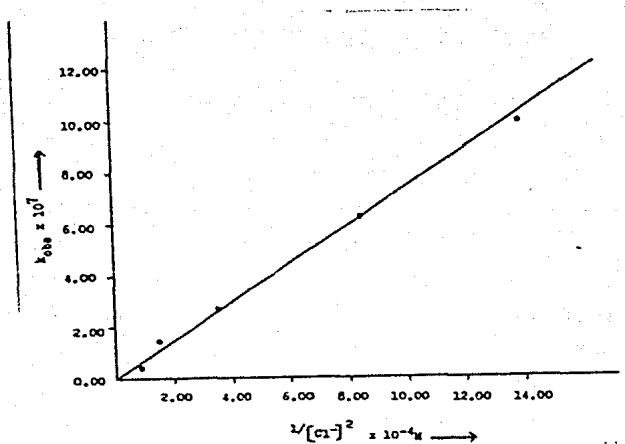


Fig. 2. Dependencia inversa de segundo-orden de la velocidad de oxidación del alcohol alílico en la concentración del ion de cloruro.

$$(9) \quad \frac{\delta}{2} \frac{d[K_3Fe(CN)_6]}{dt} = \frac{k K_1 K_2 K_3 [-OH][PdCl_4^{2-}][CH_2=CH-CH_2OH]}{[Cl^-]^2}$$

$$(10) \quad \frac{\delta}{dt} \frac{d[K_3Fe(CN)_6]}{dt} = \frac{k' [-OH][PdCl_4^{2-}][CH_2=CH-CH_2OH]}{[Cl^-]^2}$$

Donde

$$k' = 2k K_1 K_2 K_3$$

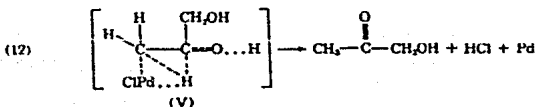
La suposición que el ion paladoso se encuentra presente casi-completamente como $PdCl_4^{2-}$ en la concentración de ion de cloruro -- usada en éste trabajo se justifica por constante de formación de -- Droll y colaboradores, por lo tanto,

(ecuación)

$$(11) \quad \frac{-d[K_3Fe(CN)_6]}{dt} = \frac{k'[-OH][PdCl_2][CH_2=CH-CH_2OH]}{[Cl^-]^2}$$

Esto explica el orden de la reacción con respecto al alcohol alilo, cloruro de paladio, hidróxido de sodio, ion cloruro y hexacianoferrato de potasio (III). El valor promedio de la constante k' de velocidad se calculó que era $1.67 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$.

El intermedio (IV) es similar a los propuestos para la oxidación de etileno por medio de talio (III). En el caso de éste ion metálico, se postula que el metal sale con sus electrones para formar un ion de carbónio, el cual se reacomoda para dar acetaldehído o reacciona con el solvente para dar glicol etileno. Sin embargo, en el caso presente, la descomposición de (IV) no es probable que involucre un ion carbonio, ya que no se encuentra nada de glicerol. El complejo activado (V), en el cual el paladio ayuda a un cambio de hidruro al salir con sus electrones, llenaría éstos requisitos. (ecuación)



La evidencia química parece ser compatible con la ruta de union- σ . El cloruro paladoso parece ser capaz de añadir dobles uniones olefinicas de cruz para formar cloruro paladoso β -oxialquilo.

Además los metales del grupo VIII más pesados parecen ser capaces de reacomodar hidrógenos β en posición estable.

Los compuestos de platino-etil también se conocen como eliminadores de etileno reversible para dar hidruro de platino. La inestabilidad de los alquilos de paladio con hidrógenos β probablemente también se deba a una reacción similar.

IV.7. OXIDACION REGIOSELECTIVA Y ESTEREOSSELECTIVA
DE COMPLEJOS ESTEROIDES DE PALADIO π -ALILIOS A AL-
COHOLES ALILIOS²⁷.

Los complejos de paladio π -alilos pueden oxidarse hasta convertirse en compuestos de carbonio bajo condiciones varias, pero no hay reporte de la preparación de alcoholes alílicos por oxidación de tales complejos. Hemos descubierto que el dímero de cloruro de paladio α -4-6n-(colestenil) (I) en tratamiento en secuencia con piridina (I equivalente) y ácido 3-cloroperbenzóico en petróleo ligero dio 4 α -hidroxicolest-5-eno (VI) (66%), mientras el isómero- β (II) dio 6- β -hidroxicolest-4-eno (X) y 6 α -hidroxicolest-4-eno (XI) (6%).

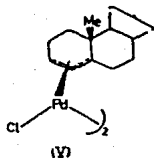
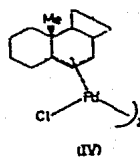
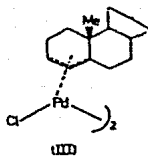
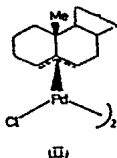
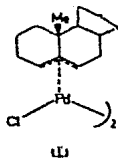
Bajo las mismas condiciones el complejo- α -3-5n (III) dio 3-hidroxicolest-4-eno (XII) (67%), mientras que el complejo ---- α -5-7n-(IV) proporcionó 7 α -hidroxicolest-5-eno (VII) (82%).

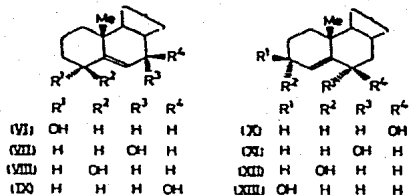
El ácido 3-cloroperbenzóico es soluble solo hasta cierto límite en petróleo ligero, pero el uso de cloroformo, diclorometano o benceno, en el cual es soluble, llevó solo a mezclas grandes de productos procedentes de todos los complejos π -alilos.

Con piridina y ácido 3-cloroperbenzóico en petróleo-diclorometano ligero (1:1) el complejo- β -3-5n (V) (el cual es casi insoluble en petróleo ligero) dio una mezcla de 3 β -hidroxicolest-4-eno (XIII) (32%) y α -hidroxicolest-4-eno (XII) (14%), el cual además sugiere que la presencia de diclorometano tiene un efecto adverso sobre la eficiencia estereoselectiva de la hidroxilación.

La presencia de piridina suprime la formación de compuestos de carbonilo y refuerza la regiosselectividad y estereoselectividad de la hidroxilación. Por ejemplo, en ausencia de piridina el complejo α -4-6n (I) con ácido 3-clorobenzóico en petróleo ligero dio una mezcla de colest-5-eno-4-ona (16%), colest-4-eno-6-ona --

(4%), 4 α -hidroxicolest-5-eno (VI) (5%), 4 β -hidroxicolest-5-eno (VIII) (3%), 6 β -hidroxicolest-4-eno (X) (12%) 6 α -hidroxicolest-4-eno (XI) (12%), mientras que el complejo- α -3-5n (III) dio 3 - hidroxicolest-4-eno (XII) (1%), 3 β -hidroxicolest-4-eno (XIII) -- (12%), colest-4-eno-3-ona (45%), y colest-5-eno-3-ona (23%). Bajo las mismas condiciones del complejo- α -5-7n (IV) dio una mezcla de 7 α -hidroxicolest-5-eno (VII) (29%) y 7 α -hidroxicolest-5-eno --- (IX) (28%). Se supone que la piridina rompe los puentes de halógeno en los dímeros de cloruro π -alilos de paladio esteroide y forma complejos π -alilos asimétricamente con piridina como ligante; de acuerdo con t.l.c. los complejos esteroides puenteados con cloro se transformaron rápidamente a otras especies por medio de piridina, pero no hemos podido aislar los productos.





Estas reacciones son sintéticamente significativas, y la alta estereoselectividad de hidroxilación proporciona un medio potencial de iluminar la estereoquímica de los complejos π -alilos de paladio.
































IV.8. OXIDACION CATALIZADA DE PALADIO DE ALCOHOLES
INSATURADOS- Δ^2 , Δ^3 y Δ^4 (28).

Recientemente hemos reportado una oxidación de alcoholes secundarios saturados muy conveniente y de altos rendimientos, donde se usa el paladio como catalizador y el bromobenceno como oxidante.

En éste escrito deseamos describir la oxidación de los alcoholes insaturados - Δ^2 , Δ^3 , Δ^4 catalizados por medio de paladio. Como se esperaba, los alcoholes insaturados proporcionaron las mezclas intratables de aril-cetonas bajo las condiciones reportadas con anterioridad. Para prevenir la arilación de la doble unión, se examinaron muchas clases de oxidantes (haluros aromáticos) y bases y finalmente hemos descubierto que la combinación de bromomesitileno y NaH ó K_2CO_3 es la más satisfactoria. La cantidad de trifenilfosfina en relación con la de acetato de paladio es crucial: Con dos equivalentes de trifenilfosfina, la oxidación de isopalegol se lleva a cabo suavemente y logra completarse dentro de una hora, mientras que con 1 ó 4 equivalentes de trifenilfosfina la oxidación se vuelve muy lenta (ca. 10% de conversión después 1 hr. a 50°C, -- bromesitileno, NaH). Los resultados se resumen en la tabla I, la cual revela que el método presente se puede aplicar a la oxidación de alcoholes insaturados secundarios con una amplia variedad estructural. Entre los alcoholes examinados, el colesterol resulta excepcionalmente renuente. Con Bromobenceno la reacción cesa esencialmente con un 40% de conversión. Los p-metoxi-, p-cloro, y o-metilbromobenceno no mostraron mejoría alguna en las conversiones. Solamente con bromomesitileno la reacción llega a completarse en un tiempo -- largo de reacción (entrada 13).

Algunos resultados exitosos de la oxidación de alcoholes primarias alílicos también aparecen en la lista de la Tabla I.

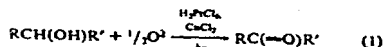
Tabla I
 OXIDACION DE ALCOHOLES INSATURADOS- Δ^2 , Δ^3 , Δ^4 CATALIZADOS
 POR PALADIO

Entrada	Alcohol ^a	Oxidante	Base	Solvente ^e	Temp./Tiempo °C/hr	Conver. %	% rendimien- to fig.
1		Mes	NaH	THF	50/1	93	 (99)
2		Mes	K ₂ CO ₃	DMF	100/5	95	 (70)
3		Ph	NaH	THF	50/3	95	 (83)
4		Mes	K ₂ CO ₃	DMF	105/6	88	 (77)
5		Ph	K ₂ CO ₃	DMF	105/8	84	 (68) ^{h, i}
6		Mes	K ₂ CO ₃	DMF	100/7.5	86	 (65)
7		Mes	NaH	THF	50/6.5	73	 (78) ^h
8		Ph	NaH	THF	50/4	93	 (75)
9		Mes	K ₂ CO ₃	DMF	100/4.5	100	 (66)
10	The same as above	Ph	NaH	THF	50/3.5	100	 (80)
11		Mes	K ₂ CO ₃	DMF	100/5.5	98	 (90)
12		Ph	K ₂ CO ₃	DMF	105/7.3	85	 (58) ^{h, i}
13		Mes	K ₂ CO ₃	DMF	120/20	92	 (98)
14		Ph	K ₂ CO ₃	DMF	120/20 ca.	40	 (—) ^j
15 ^b		Ph	NaH	THF	65/1	95	 (100)
16 ^c		Ph	NaH	THF	50/3	98	 (100)

- a) Con las excepciones de las entradas 15, y 16, la escala usual de reacción es de 3 mmol de alcohol, 3.3 mmol de base, 0.09 mmol de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.18 mmol de PPh_3 en 5 ml. de solvente. Para el procedimiento general. ver la referencia 1a.
- b) Para esta rutina, se usan 1.6 mol% de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 6.4 mol% de PPh_3 .
- c) para esta rutina, se usa 0.6 mol% de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.
- d) Mes y Ph son abreviaturas de bromomesitileno y bromobenceno, — respectivamente,
- e) D₂O Y THF se usan después de la destilación a partir de CaH_2 y Na-benzofenona, respectivamente.
- f) Todos los compuestos nuevos mostraron datos espectrales y analíticos satisfactorios (^1H NMR, IR, Mass)
- g) Rendimiento aislado (después de la destilación de Kugelrohr ó — la cromatografía de columna) basado en la conversión.
- h) Rendimiento de Vpc.
- i) Además del producto indicado, se obtiene una mezcla no manejable de cetonas feniladas.
- j) No aislado.

IV.9. OXIDACION FOTOACTIVADA DE ALCOHOLES POR MEDIO DE OXIGENO²⁹.

Los alcoholes primarios y secundarios pueden convertirse a aldehídos o cetonas correspondientes por medio del uso de O₂ y la luz visible. El proceso se cataliza con la presencia de H₂ Pt Cl₆ y Cu Cl₂.



Esta reacción catalítica favorecida por la luz ocurre a temperatura ambiente bajo una atmósfera de O₂ en alcohol limpio (no diluido) las condiciones suaves de la reacción aunadas a la habilidad de emplear altas concentraciones de substratos favorecen rendimientos buenos del producto con alta selectividad comparadas con otros métodos de oxidación estándar. Por ejemplo, los alcoholes alifáticos y alílicos primarios se oxidan para dar aldehídos sin una sobreoxidación que llegue al ácido carboxílico. El ciclo catalítico es estable durante varios días cuando se usan alcoholes substratos primarios o secundarios. Además se evita el consumo de reactivos caros. El concepto de usar H₂ Pt Cl₆ en esta reacción se extiende de la observación de que el (Pt Cl₆)²⁻ se puede foto-reducir primero a Pt (II) y luego a Pt-metal en la presencia de alcoholes con luz visible. Un proceso catalítico es posible si un estado más bajo de oxidación del platino se puede interceptar y reoxidizar antes de la conversión a Pt-metal. Con base en terrenos de la termodinámica, el O₂ debería ser capaz de efectuar esta oxidación bajo condiciones ácidas; sin embargo, no encontramos que esto suceda experimentalmente.

La adición de Cu Cl₂ a la mezcla de reacción como un mediador de transferencia de carga, sin embargo no causa que la reacción se vuelva catalítica en Pt (IV); aunque, el Cu Cl₂/O₂ en la ausencia de H₂ Pt Cl₆ no produce productos orgánicos con la fotólisis de luz visible.

Como se puede ver, a partir de los datos de la tabla I, éste sistema es capaz de llevar a cabo la oxidación específica de dos electrones de una variedad de alcoholes, Por ejemplo, el etanol se convierte en acetaldehído con un 94% de rendimiento bajo las condiciones que se reportan en la tabla I. Aún los alcoholes de bajo potencial de reducción-oxidación como el alcohol bencílico no muestran tendencia alguna a ser sobreoxidados hasta convertirse en ácidos. Además, la reactividad no tiene influencia de la presencia de sitios de insaturación cercanos a la funcionalidad del alcohol. Así, como se demostró al usar alcohol cinamil, (tabla I) se pueden generar los aldehídos conjugados en una buena proporción. Allí sí parece haber un efecto estérico en las velocidades de reacción obtenidas, oxidarse los substratos mayores más lentamente. Supuestamente, éste efecto estérico puede relacionarse con la facilidad con la que el substrato se coordina con el complejo de Pt.

En un procedimiento sintético típico, una solución de 10-ml que contiene $H_2 Pt Cl_6$ (8 mmol, 0.06 mol%) y $Cu Cl_2$ (16 mmol, 0.12 mol%) en alcohol no diluido fue purgado con O_2 antes de la irradiación (5min). La solución luego se mantuvo de manera estática bajo una atmósfera de O_2 con el uso de un burbujeador de aceite mientras era irradiada con una fuente de tungasteno-halógeno. En el caso del alcohol isopropilo, después de 37 hrs. de irradiación, se obtuvo una solución de 0.18 M de acetona (por análisis GC⁴). Como proceso alternativo, las sustancias de la reacción se diluyeron con acetona. Por ejemplo, fotólisis del ciclohexanol en una solución consistente de alcohol (70 mmol), $H_2 Pt Cl_6$ (3.5 mmol, 5 mol%), y $Cu Cl_2$ (7 mmol, 10 mol%) y O_2 purgado como se ha descrito anteriormente teniendo en cuenta, asegurando un rendimiento de 98%⁴ de ciclohexanona.

^aAl menos que se aclare de otra manera, una solución de 0.009-M $H_2 Pt Cl_6$ en alcohol no diluido con dos equivalentes de $Cu Cl_2$ se-

Tabla I

OXIDACION DE DOS ELECTRONES DE ALCOHOLES^{a,h}

Alcohol	Productos	Tiempo h	Equivalente formado	ϕ P.G.h.
Etanol ^b	acetaldehído	20	25	0.05
Alcohol bencílico ^{df}	benzaldehído	24	27	0.03
Alcohol cinamílico ^d	cinamaldehído	24	13	0.02
Alcohol n-hexílico ^{bd}	n-hexanal	24	10	0.02
a Alcohol isopropílico	acetona	24	45	0.06
Ciclopentanol ^c	ciclopentanona	18.5	23	0.04
Ciclohexanol ^c	ciclohexanona	24	11	0.02

purgó con O₂. Las sustancias de la reacción fueron entonces irradiadas con 488-nm (85 mW) de iluminación procedente de un laser de Ar⁺ mientras el O₂ se pasaba sobre la solución agitada. ^b Se usaron 3 equivalentes de Cu Cl₂. ^c Se usó 0.006 M H₂ Pt Cl₆. ^d Una mezcla de 50% por volumen de alcohol y acetona se usó. ^e Los equivalentes se determinaron usando estándares de F I D G C e internos y son inicialmente relativos a las moles de H₂ Pt Cl₆. Los valores que se reportan aquí no reflejan los valores limitantes. ^f 0.00 M H₂ Pt Cl₆. ^g Los rendimientos cuánticos, ϕ P, se midieron en términos de la aparición de los productos (cetona, aldehído) de la siguiente manera: Los rendimientos del producto carbonil se encontraron por medio del análisis GC con el uso de un cromatógrafo de gases FID Perkin-Elmer-Sigma 3 B con integrador H.P.3390A. La proporción de fotones se determinó usando un laser de iones de argón expandido de rayo (488 nm) ajustado a baja intensidad como la fuente de luz. El flujo de fotones se monitoreó con un radiómetro N R C modelo 815. El grado de presión del radiómetro es de \pm 5 % NRC trazable. Los datos se obtuvieron

ron como una función de tiempo. Se reportaron solamente los rendimientos que eran independientes en tiempo durante el curso de la reacción. Al llevar a cabo estos experimentos se empleó un solvente de alcohol no diluido del cual solo un bajo porcentaje se convirtió a producto.^h Ver ref. 3a. Para obtener los parámetros de toda la reacción, se ha estudiado la oxidación de alcohol isopropil a acetona en detalle. A temperatura ambiente, no existe un camino térmico a la formación de acetona en presencia de H_2 Pt Cl_6 / Cu Cl_2 / O_2 . La reacción se puede impulsar fácilmente, por medio de la luz visible. Se ha descubierto que la reacción prosigue con longitudes de onda de luz tan bajas como 514 nm cuando se emplea una fuente monocromática. Esto corresponde a la banda de absorción de más baja energía en el complejo $(Pt Cl_6)^{2-}$. La absorción en esta región con anterioridad ha sido asignada a una transición de campo de triple ligamento ($A_{1g} \rightarrow T_{2g}$); Aunque hay fuertes indicaciones en la literatura de la fotoquímica de $[PtCl_6]^{2-}$ de que existe un componente de carácter de ligamento \rightarrow Transferencia de carga metálica en esta región del espectro. Los rendimientos cuánticos del producto tan altos como de 0.1 se han observado para esta reacción (a 488nm), con valores de ~ 0.05 (fig. 1 y tabla I) como más estándar. Se han observado cantidades de remplazo mayores de 150 cuando se ha empleado luz blanca con solo una pequeña disminución en la actividad catalítica al final de período de reacción. La estabilidad del catalizador además se indica con los datos en la fig. 1 la cual muestra una relación lineal entre el número de cambio o remplazo y el tiempo de reacción en un período de 60 h. Fíjese que las pendientes de las líneas en la fig. 1 cambian en forma lineal con la intensidad de la luz demostrando un valor constante del rendimiento cuántico del producto sobre el régimen de intensidad empleado y una velocidad de cambio que es directamente proporcional a la intensidad de la luz. Lo lineal de éstos

datos con respecto al tiempo y a la intensidad de la luz sirve para sustanciar aún más la especificidad del alto producto que se notó -- más anteriormente.

Se ha encontrado que la reacción es bastante sensitiva a la -- cantidad de CuCl_2 presente. Si se omiten de la reacción el CuCl_2 ó -- el O_2 , luego, se observa que el metal Pt se forma junto con otros -- productos orgánicos en cantidades estequiométricas. A medida que se -- aumenta la concentración de CuCl_2 , se observa que la velocidad de -- cambio aumenta linealmente. Este fenómeno parece saturarse a una pro -- porcion de $\sim 2:1$ de CuCl_2 a $(\text{PtCl}_6)^{2-}$. La adición de una cantidad -- excesiva de CuCl_2 hace que la solución se vuelva de color café con -- una pérdida concomitante de actividad catalítica. Los estudios de -- ^{195}Pt NMR demuestran que el Cu^{2+} no puede oxidar el $(\text{PtCl}_4)^{2-}$. Es -- te resultado tomado junto con una consideración de los potenciales -- de reducción estándar que indican el CuCl_2 no puede en forma termodi -- námica oxidar al $(\text{PtCl}_4)^{2-}$, se puede explicar mejor suponiendo que -- el Cu^{2+} oxida un complejo de cloruro de Pt (III) para regenerar -- $(\text{PtCl}_6)^{2-}$. La presencia de un Pt (III) intermedio es consistente con -- resultados anteriores de fotoacuación y sugiere que es probable -- que la oxidación de alcohol ocurra por via de un mecanismo de radi -- cal libre. El apoyo para éste mecanismo es proporcionado por la ob -- servación de que la irradiación extensiva del sistema de alcohol iso -- propil da cantidades trazas de acetaldehído sugiriendo pérdida de ra -- dical libre de metil a partir del alcohol de radical libre. Los deta -- lles exactos del ciclo catalítico total están todavía en investiga -- ción.

(1). Este proceso es estequiométricamente similar a la publicada re -- cientemente oxidación de alcoholes con O_2/CuCl_2 usando 2,2,6,6-tetra -- metilpiperidinil-1-oxi como mediador de un electrón con la excepción -- de que los alcoholes que son no reactivos en ese sistema dan buenos --

rendimientos de productos en el caso visto.

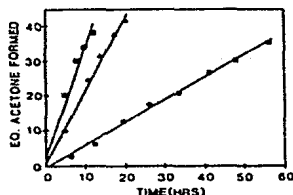


Fig. 1. Equivalentes de acetona formados (con respecto a las moles de H_2 - $PtCl_6$ usadas) contra tiempo para tres intensidades de luz de 488 nm. (0.046 W (●), 0.138 W (▲), y 0.276 W (■) desde un laser de Ar^+ . Todos los ensayos contienen 7 mM $H_2 PtCl_6$ y 7 mM $CuCl_2$ en 5 ml de alcohol isopropil no diluido, con una corriente lenta de O_2 pasando sobre la mezcla de reacción. Las soluciones se mantuvieron a temperatura ambiente. La estabilidad del catalizador se indica con la linealidad de éstas curvas ($\phi^P = 0.05$).

(2) Se comprueba que ésta reacción está ocurriendo con los estudios de ^{195}Pt NMR y análisis paralelas GC de la cetona formada. Estos estudios indican que antes de la formación de metales una fracción grande de $(PtCl_6)^{2-}$ se ha convertido a $(PtCl_4)^{2-}$ [$PtCl_3 (ROH)$] con formación acompañante de cetona. $(PtCl_6)^{2-}$ da un solo resultado en espectro de ^{195}Pt el cual hemos empleado como la señal de referencia. El espectro NMR de $(PtCl_4)^{2-}$ se compone de un resultado singular de 1696 ppm campo arriba de $(PtCl_6)^{2-}$.

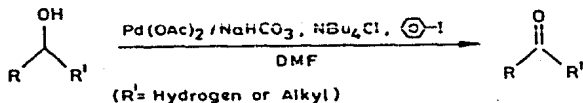
(3) Se ha usado una variedad de fuentes de luz para llevar a cabo esta reacción, en el caso de las fuentes de luz blanca tales-

como las lámparas de tungsteno-halógeno o una lámpara de xenón se -- empleó un filtro de corte UV para evitar la fotólisis del producto.-- Un filtro IR aseguró la solución que quedó a 25°C. Se empleó un laser de argón funcionando a bajo potencial como fuente alternativa para simplificar las determinaciones cuánticas del rendimiento (tabla I). (b) Para ésta reacción en particular, un laser de iones de argón de rayo expandido y de bajo potencial (90 mW) operando a 488 nm.

(4) Se llevó a cabo el análisis cromatográfico de gases en un instrumento Perkin-Elmer Sigma 3BFD con una columna de WHP de 30% - de Carbowax 20M Chromosorb. La temperatura de la entrada se mantuvo a 180°C y se empleó una velocidad de rampa de 2°C/min (temperatura-- inicial 35°C). Se analizaron todas las soluciones antes de ser irradiadas y también se ejecutaron los controles apropiados de oscuridad

IV.10. OXIDACION DE ALCOHOLES PRIMARIOS Y SECUN-
DARIOS CATALIZADA POR PALADIO BAJO CONDICIONES -
DE TRANSFERENCIA DE FASE SÓLIDO-LÍQUIDO³⁰.

Se reporta una reacción del tipo HECK por la vinilación de -- los haluros orgánicos y los haluros vlnílicos bajo condiciones de transferencia de fase sólido-líquido a temperatura ambiente. Yoshi da reportó las oxidaciones de alcoholes secundarios a cetonas con - Pd(PPh₃)₄ en presencia de bromobenceno a 100 °C. Ahora reportamos el primer caso de un sistema catalítico de transferencia de fase - sólido-líquido que oxida a alcoholes primarios y alcoholes secunda rios con buenos rendimientos a temperatura y presión atmosférica - ambiente usando acetato de paladio como catalizador, cloruro de te trabutilamonio como agente de transferencia de fase y bicarbonato de sodio como base.



Un experimento representativo es como sigue; se cargó un ma-- traz con 10 mg (0.045 mmol) de acetato de paladio, 467 mg (1.68 -- mmol) de cloruro de tetrabutilamonio, 590 mg (7.0 mmol) de bicarbo nato de sodio, 571 mg (2.8 mmol) de iodobenceno y 300 mg (2.8mmol) de alcohol bencílico en 10 ml de DMF. Se agitó vigorosamente toda- la mezcla de la reacción bajo atmósfera inerte a temperatura am-- biente durante 48 horas. La conversión del alcohol bencílico en la reacción se monitoreó por medio de la cromatografía de gases. La - mezcla de la reacción se diluyó con agua y se extrajo con éter. El extracto etéreo se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio - anhidro seguido por la filtración y la separación del solvente ba--

jo presión reducida. El aceite residual se purifica por cromatografía de columna sobre sílica gel para obtener benzaldehído, 279.5 - mg (95%).

Esta versatilidad del sistema catalítico se demuestra en la oxidación de los alcoholes primarios y de los secundarios en rendimientos razonables como se ejemplificó en la tabla I. Los rendimientos dependen de la naturaleza y concentración del reactivo de transferencia de fase. El cloruro de tetrabutilamonio es mucho más eficiente que el bromuro de tetrabutilamonio y la velocidad de reacción aumenta con el aumento de la concentración del reactivo de transferencia de fase. La concentración óptima del cloruro del tetrabutilamonio es 0.6 equivalentes al equivalente del sustrato. No se observa ninguna reacción significativa en la ausencia del agente de transferencia de fase.

Se obtienen los mejores resultados al usar acetato de paladio seguido cercanamente por cloruro de paladio, mientras que el $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ da una reacción muy lenta. No se observa ningún depósito metálico de paladio.

La amplitud de la aplicación de los reactivos de transferencia de fase en la química organo-metálica se ensanchan aun más con estos resultados.

Tabla 1
 LA OXIDACION DE ALCOHOLES PRIMARIOS Y
 SECUNDARIOS CATALIZADOS POR PALADIO.^a

Entrada	Alcohol	Productos	Rendimiento (%)
1	1-propanol	1-propanal	97 ^b
2	1-butanol	1-butanal	80 ^b
3	2-metilpropanol	1-metilpropanal	50 ^b
4	1-heptanol	1-heptanal	75 ^c
5	3-metil-1-butanol	3-metil-1-butanal	55 ^b
6	alcohol bencilico	benzaldehido	95 ^c
7	2-propanol	acetona	100 ^b
8	ciclohexanol	ciclohexanona	95 ^c
9	2-octanol	2-octanol	90 ^b

a) tiempo de reacción

b) rendimiento GLC

c) rendimiento aislados.

V.. OXIDACION DE COMPUESTOS ALIFATICOS
O DE CADENAS ALIFATICAS

V.1. UNA CORRELACION ENTRE LA QUIMOSORCION
DE NITROGENO Y LA VELOCIDAD DE LA OXIDACION ANODICA
DE PROPANO SOBRE PLATINO NEGRO ³⁰.

Areas de superficie catalizadas por platino negro usadas para la oxidación anódica de propano han sido determinadas en nuestro la laboratorio por el metodo BET. Una muestra usual de los resultados, - presentada en la tabla I, es el más grande valor para el área de su superficie cuando el nitrógeno se usa en lugar de argón como gas de - adsorción. Este efecto no fue relatado por la técnica experimental como muestra para medidas en sílica y titanio (tabla I). Un volumen de nitrógeno aproximadamente igual a la diferencia en las áreas de superficie BET pudiera no ser bombeado el catalizador de platino a la temperatura de adsorción (-95°). La adsorción irreversible es -- comunmente interpretada como quimisorción. En éste caso, la conducta está de acuerdo con el espectroscópio infrarrojo para la quimi-- sorción a baja temperatura de nitrógeno molecular sobre níquel, paladio, y platino presentado por Van Hardeveld y Van Montfoort. Lo - caliente de la adsorción computada de las medidas en las dos temperaturas fue 6.5 kcal/mol.

La cantidad de nitrógeno quimiadsorbido (tabla I) depende de las condiciones de preparación del catalizador, probablemente por-- que la quimisorción de nitrógeno ocurre sobre sitios específicos de Pt cuyo número cambia con la medida de los cristales.

La actividad intrínseca de varias catalizadores de platino --

hacia la oxidación anódica de propano es comparada con la magnitud de quimisorción de nitrógeno en la fig. 1. La quimisorción de nitrógeno (2) se dió en términos de la razón de la diferencia entre los valores de N_2 y Ar al valor de Ar de área de superficie. Una.-----

Tabla I
Area de superficie^a

Muestra	m ² /g		Proporción N_2 : Ar	Proporción correcta ^b	ϕ	Actividad, ^c ma/cm ²
	N_2	Ar				
TiO ₂	5.28	4.83	1.076	1.00	-	-
SiO ₂	24.3	22.6	1.074	1.00	-	-
Pt negro ^d						
Comercial	30.1	21.0	1.43	1.34	0.34	80
73-48	29.0	26.2	1.11	1.045	0.045	24
73-51	21.0	14.9	1.39	1.30	0.030	70
73-45	32.7	25.0	1.28	1.19	0.19	32
73-57	20.8	14.9	1.38	1.28	0.28	45
73-57	21.1	15.0	1.39	1.29	0.29	45

a) Las áreas de cruz-seccional usadas para N_2 y Ar fueron 16.2 y 14 6A², respectivamente. b) relación asumida para SiO₂ y TiO₂ mostró ser 1.00.c) dado para la densidad de corriente a 400 mv vs. rhe, -- ver referencia 3. d) para detalles de preparación, ver J.Gíner, J.M. Parry, y S.M. Smith, artículo presentado a la 154^{ava} National Meetmy de la American Chemical Society, Chicago, III., Sept. 1967. pequeña corrección fue primero hecha para los valores del nitrógeno así que la razón de N_2 a Ar de áreas de superficie para TiO₂ es -- igual a 1. La medida de la actividad intrínseca del catalizador de platino negro se describió en otra parte.

La correlación entre la actividad electrocatalítica y la quimisorción del nitrógeno sugiere que los mismos sitios estén envueltos en ambos procesos. Se nota que hay una relación no directa en--

tre actividad y área de superficie medida con Ar; ésto es, no estamos midiendo un efecto de área de superficie secundaria.

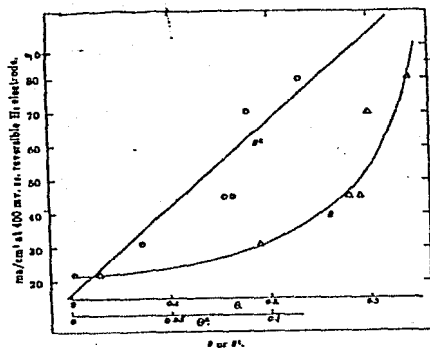


Fig. 1. Velocidad de la oxidación anódica de propano a 400 mV vs. r.h.e. como una función -- del cambio fraccional de N_2 quimiadsorbido, ϕ_2 y ϕ_2^2

Parece que la definición de ϕ dada arriba viola una de las -- proposiciones de la ecuación BET, es decir el calor de adsorción es uniforme sobre la superficie. Sin embargo, como se discutió por -- Emmett, si la quimisorción es esencialmente completa a presiones relativas bajas, no es seriamente interferida con la determinación -- del área de superficie. Esto implica que la adsorción física de N_2 sobre N_2 quimiborbido procede con aproximadamente el mismo calor -- de adsorción como en la superficie libre del metal. En nuestro caso los diagramas BET basados en el volúmen total de N_2 adsorbido da excelentes líneas rectas.

Van Hardeveld y Jan Montfoort identifican los sitios activos -- para la adsorción de N_2 como el sitio B_5 que ocurren en formación --

lineal en 110 y en índices de superficie más altos. En un sitio B_5 la adsorbancia es equidistante de 5 átomos de platino, 4 en la capa de la superficie y uno en la capa inmediatamente bajo la superficie. El mecanismo de la oxidación anódica de propano puede envolver adsorción de los átomos C_1 y C_2 sobre los sitios B_5 adyacentes con subsecuente hendidura en una de las ligaduras C-C para formar radicales relativamente activos. Los sitios B_5 en la formación lineal están separados por una distancia (2.76 Å) justamente más grande que aquellas de los átomos de carbón alternados en una cadena de parafina (2.52 Å). Este factor estereoquímico puede proveer una explicación para la oxidación anódica más rápida de parafinas lineales comparada con cadenas ramificadas y moléculas insaturadas, y puede también contar para la facilidad relativa de oxidación de propano y butano comparados con etano y metano.

VI OXIDACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS

VI.1. UN CATALIZADOR DE PALADIO PARA LA SINTESIS DE XILIL ACETATOS Y XILILENO DIACETATOS³².

La síntesis catalítica de varios bencil ésteres de los correspondientes metilbencenos y un catalizador de acetato de paladio estano en ácido fue reportado recientemente. Los xilenos dan xililacetatos los cuales en oxidación adicional preferentemente forman α, α^1 -diacetatos. La selectividad de oxidaciones del xileno y datos cinéticos para ambos mono- y diacetoxilación están reportados aquí.

Las altas conversiones de los xilenos en los correspondientes xilil acetatos hacen de éste procedimiento el método de preferencia para preparar éstos ésteres. La altamente selectiva reacción de diacetoxilación forma las bases de una eficiente, ruta catalítica para derivados del xilileno.

Los xilil acetatos y xilileno diacetatos pueden ser preparados estequiométricamente de los correspondientes xilenos con tetraacetato de plomo. Davidson y Triggs han usado acetato de paladio (II) para oxidación de xilenos. La acetólisis de los halides y sales cuaternarias de amonio han también servido como una ruta sintética. Estos métodos de preparación dan moderados pero buenos productos, pero no son catalíticos.

Resultados y Discusión

La oxidación de xilenos isoméricos fue llevada a cabo en ácido acético, usando un catalizador de acetato de paladio estano y aire.

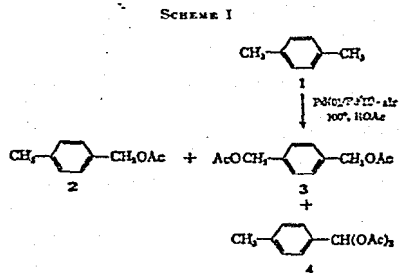
La reacción de p-xileno (1) (esquema I y tabla I) da p-xililacetato (2) y p-xilileno diacetato (3), grandes con una pequeña

TABLA I^a
Distribución de Productos de la Oxidación de los Xilenos

Isómeros de Xileno	Tiempo Hr	% de Conversión de Isómeros de Xileno a productos	% de Mezcla de Productos			
			Xilil acetato	α , α -diacetato	α - α -dicetato	otros
para l	1	14.0	84.1	15.9	0	0
	2	25.1	35.2	14.8	0	0
	3	37.5	35.2	14.2	0	0
	5	55.5	33.0	17.0	0	0
	8	72.0 ^b	61.2	34.5	1.1	3.2 ^e
orto	1	4.8	87.5	12.5	0	0
	2	10.5	96.8	13.2	trazo	0
	3	16.1	85.9	14.1	trazo	0
	7	35.5	77.2	18.6	2.5	1.7 ^d
meta	1	11.6	35.5	14.5	0	0
	2	19.1	82.4	17.6	0	0
	3	26.3	81.3	13.7	trazo	0
	7	41.3	69.4	22.0	4.5	4.1 ^e

a) moles de reactivos: Xileno (isómero), 1.5 (orto), 1.0 (para), 1.0 (meta), HOAc 1.1, $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 0.06, y $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.016; también presenta 33.6 g de carbón. b) No permaneció p-xileno sin reaccionar; 28% se perdió por fluido en el aire fluido c) Mezcla de diacetato p-acetorimetilbenzilideno (5) y α -acetoxi-p-tolualdehído (6) d) o-acetoximetilbenzilideno diacetato (II). e) m-acetoximetilbenzilideno diacetato (17).

cantidad de p-metilbencilideno diacetato. No se formaron ácidos --
carboxílicos en la reacción.



No hubo residuos de p-xileno (I) después de 8 hr; 72% ha sido convertido en productos, mientras los residuos fueron perdidos y --
disipados con soplos en la corriente de aire. La fig. 1 muestra --
las velocidades relativas de formación de p-xilil acetato (2) y los diacetatos. El p_xilil acetato (2), con una velocidad de 0.178 mol/1.hr, se formó casi cinco veces más rápido que los diacetatos. El p-xilileno diacetato (3) es el único diacetato observado durante --
las primeras 5 hr. de reacción. Más allá de éste punto, algo de dia--
cetano 4 es formado resultando en un α, α' -diacetato en propor--
ción de 31:1 en conversión completa.

Por lo tanto en las 5 hr iniciales de reacción, la proporción de monoacetato 2 a diacetato 3 permanece justamente constante, sugiriendo que la xileno coordinación pasa a diacetoxilación antes de lí--
brar un producto de la catálisis. Después de 5 hr, el perfil de la--
reacción más cercanamente parecido al que se esperaba para la secue--
ncia de oxidación del xileno a xilil acetato a diacetato.

El cambio en el perfil de la reacción puede resultar de la --
competición entre el xileno y el xilil acetato por los sitios de --

Tabla II^a
Distribución de productos de Oxidación de Xilil Acetatos

Isómero de Xilil acetato	Tiempo hr	%de conversión de Xilil acetato a productos	% de mezcla de productos		
			o-acetato	m-acetato	otros
para 2	1	20.2	82.3	7.7	9.5 ^b
	2	39.6	79.9	8.1	12.0
	3	52.5	79.3	7.4	13.3
	7	79.3	75.2	4.5	20.3
orto 8	1	20.5	94.0	4.3	1.7 ^e
	2	38.2	91.8	4.6	3.6
	3	52.3	89.5	4.2	6.3
	4	66.5	86.3	4.1	9.6
meta 14	1	10.9	92.5	4.3	3.2 ^d
	2	20.1	90.9	4.4	4.7
	3	25.7	90.7	3.7	5.6
	7	29.4	90.4	2.9	6.7

a) Moles de reactantes: Xilil acetato 0.25; KOA_c 2.00, KOA_o 0.27, $\text{Sn}(\text{OA}_c)_2$ 0.016, también presente 8.4 g de carbón b) Mezcla de (5),(6) y ácido o-acetoxi-p-tolúico (18). c) Mezcla de o-acetoximetilbenzilideno diacetato (11) y m-acetoxi-o-tolualdehído (12). d) m-acetoximetilbenzilideno.

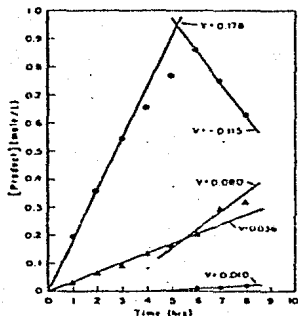


Fig. 1.- Conversión completa de p-xileno en HOAc a 100° ●, p-xilil acetato; ▲, p-xilileno diacetato; ■, p-metilbencilideno diacetato; V= mol/l-hr (velocidad de Reacción)

coordinación catalítica. Cuando el xileno está presente, de preferencia coordina con el paladio; la oxidación puede dar mono- ó diacetato antes de librarse de un producto. Más tarde, cuando el xileno es reducido, el xilil acetato compite más favorablemente por los sitios de coordinación. La oxidación del monoacetato al diacetato puede entonces llegar a ser significativa.

El o-xileno (7) (tabla I) dió una mezcla de productos similar a aquella obtenida con p-xileno, pero a una velocidad casi de un tercio de rápido. El o-xilil acetato (8), o-xilileno diacetato (9), y trazas del α - α - diacetato, o-metilbencilideno diacetato (10), se formaron, no fueron obtenidos ácidos carboxílicos.

m-xilil acetato (14) y m-xilileno diacetato (15) fueron obtenidos de la oxidación de m-xileno (13) (tabla I). trazas de m-metilbencilideno diacetato (16) fue formado pero ácidos carboxílicos no. La velocidad de reacción fue comparable a aquella de o-xileno.

El dato en la tabla I muestra que en las etapas recientes de las reacciones (1-3 Hr) la proporción de monoacetato a diacetato es suficiente alta para hacer éstas reacciones de interés para pre

parar xilil acetatos. En las más altas conversiones, la cantidad de diacetato aumenta; así que por ejemplo de tiempos de reacción más largas, una ruta a α, α' -diacetatos es también obtenible.

Para mostrar la selectividad de la reacción de diacetoxilación en la ausencia de los xilenos, los puros monoacetatos fueron sujetos a condiciones de oxidación. El p-xilil acetato (2) dio principalmente p-xilil diacetato (3), con cantidades más pequeñas del α, α' -diacetato (tabla II). Una pequeña cantidad de ácido α -acetoxi-p-tolúico (18), y cantidades menores de otros productos de oxidación fueron obtenidos.

El o-xilil acetato (8) (tabla II) fue oxidado a más o menos la misma velocidad del p-xilil acetato (2). Más tarde como en la reacción unas trazas de ácido carboxílico, ácido α -acetoxi-o-tolúico (19), se formaron.

La oxidación de m-xilil acetato (14) fue la más lenta de los xilil acetatos dando solamente 29.4% de la conversión en 7 hr. (tabla II). No se formaron ácidos carboxílicos.

Una comparación de las velocidades de oxidación de xileno y xilil acetato muestra que si la compensación está hecha para las cantidades relativas diferentes del catalizador de platino y reactante, las velocidades de oxidación del xileno son aproximadamente cuatro veces a aquellas de los xilil acetatos correspondientes.

El dato en la Tabla II muestra que la selectividad de la reacción de diacetoxilación en la ausencia de los xilenos correspondientes.

Las reacciones descritas aquí mismo proveen una eficiente ruta para xilil acetatos. En suma, una altísima ruta selectiva para α, α' -Xilileno diacetatos es posible. Los α, α' -diacetatos puros se descomponen con calentamiento a tolualdehídos y anhídrido acético.

no el anterior puede ser considerado para la velocidad más baja - para propileno que para etileno. Además, la posible falta de importancia del carácter de carbonación se indica por la formación preferencial de fenilacetaldehído de estireno, pero ésta reacción puede ser anómala ya que se ha sugerido que el paso de velocidad-determinada en la oxidación de estireno y su derivativo anillo -- sustituido es el hidrido como cambio análogo para la reacción --- (v). Para ir en busca de la evidencia como para la posible significancia del carácter de carbonación en tales reacciones, examinamos la oxidación de trans-estilbenos para-sustituídos por cloruro de paladio(II) en 1,2-dimetoxietano acuoso; aquí, los requerimientos estéricos de los dos átomos de carbón olefínicos serían idénticos, sus propiedades eléctricas no.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las oxidaciones fueron llevadas a cabo con un exceso de cloruro de paladio(II) en soluciones inicialmente homogéneas en --- 1,2-dimetoxietano-agua (2:1) a 85-90 °C bajo nitrógeno. En cada caso, ambas posibles desoxibenzoínas fueron formadas y la recu--- bierta del estilbeno fue aun internamente el trans-isómero. Las producciones, medidas por g.l.c. dentro $\pm 3\%$, estan en la Tabla.

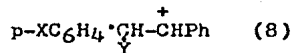
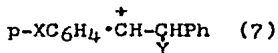
Las cantidades relativas de las dos desoxibenzoínas de los compuestos p-OMe y p-Cl son consistentes con una pequeña proporción del carácter de carbonación en el estado de transición del paso de producto-determinado; así que, los iones {7; Y= Pd(II)O} son formados mas rapido que {8; Y= Pd(II)} para X= OMe ó Me, pero más lento para X= Cl, exactamente como hay evidencia que ésto es por la adición de bromina para dar los iones (7) y (8) (Y= Br) -- (posible interacción entre la carbonación y Pd(II) ó Br se omiten en éstas representaciones).

TABLA

Productos (% de moles) de la oxidación de trans-estilbenos sustituidos, $\text{ArCH}=\text{CHPh}$, con cloruro de paladio(II) en 1,2-dimetoxietano acuoso a 85-90 °C.

Ar	Tiempo de reacción (h)	Estilbeno recobrado	Productos (%)	
			$\text{ArCO}\cdot\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{ArCH}_2\cdot\text{COPh}$
p-MeO·C ₆ H ₄	1	17	36	12
p-MeC ₆ H ₄	3	55	31	21
p-ClC ₆ H ₄	6	57	13	26
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	13.5	61	17	21

El 2,4,6-trimetilestilbeno también dió predominancia del producto Markovnikov, la proporción de los dos es más grande en éste caso que en otros. Sin embargo, la reacción fue mucho más lenta que con el compuesto p-Me, así que probablemente la paladación es impedida en ambos carbonos olefínicos, lo más es el carbón mesitil-sustituido.



En éstos resultados, parece probable que la oxidación más lenta de propileno que de etileno es el resultado de la hidrancia estérica para la formación C-Pd σ -ligadura a cada átomo de carbono, la orientación preferida empieza debido a la última, en parte para ahí ser el carácter de carbonación en la formación de esa ligadura. Además, la producción de p-cloroestilbeno a cada posible cetona son menos rápidos que la producción de otros p-metilestilbenos, como se esperaba para una reacción electrofílica, mientras que p-cloroestireno es reportado para formar p-clorofenilacetaldéhidido mucho más rápido que p-metilestireno, gobernando la vista que los estirenos proceden anormalmente.

VII.-CONCLUSIONES

Como se ha visto, los agentes oxidantes de Pt y Pd, han sido usados en síntesis orgánicas, principalmente para la conversión de olefinas, alcoholes, algunas cadenas alifáticas y algunos hidrocarburos aromáticos.

El estado actual del conocimiento de éste tipo de reacciones nos permite seleccionar condiciones específicas para el tipo de reactante y la clase de producto deseado, con éste trabajo será -- muy posible el ahorro de tiempo para llevar a cabo ésta selección, aun cuando solo el tiempo nos dirá hasta que punto se logró lo pretendido.

VIII. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Mino Green, Jan Weber and Vera Drazic, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 111. No. 6. 1964.
- 2.- Harald Dahms and O'M. Bockris, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 111. No. 6, 1964.
- 3.- F. Goodridge and C.J.H. King.
- 4.- William Kitching, Zvi Rappoport, S. Winstein and W. G. Young, Journal of the American Chemical Society, 88:9, 1966.
- 5.- Yoshihiko Moro-oko, et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 46, pp 681-682, 1973.
- 6.- C. Kemball and W. R. Patterson, vol. 270, pp 219-231.
- 7.- Chemistry and Industry, pp 54-61, 1962
- 8.- D. M. Fenton and P. J. Steinward, J. Org. Chem., Vol. 37, No. 12, 1972.
- 9.- W. G. Lloyd and B. J. Luberoff, The Journal of Organic Chemistry, Vol. 34, No. 12, 1969.
- 10.- Darryl R. Fahey and Ernest A. Zuech, J. Org. Chem., Vol. 39, No. 22, 1974.
- 11.- Kaoru Fujimoto, et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Rest. Develop, Vol. 11, No. 3, 1972.
- 12.- Patrick M. Henry, Journal of the American Chemical Society, Vol. 88, No. 8, 1966
- 13.- Patrick M. Henry, J. Org. Chem., Vol. 39, No. 26, 1974.
- 14.- Françoise Igersheim and Hubert Mimoun, Nouveau Journal de Chimie, Vol. 4, No. 12, 1980
- 15.- Jan E. Backvall, J.C.S. Chem. Comm., 1977
- 16.- Howard Alper, et al., Tetrahedron Letters, Vol. 26, No. 29, 1985.
- 17.- Akira Matsuura, Yoshikatsu Ito and Teruo Matsuura, J. Org. Chem., Vol. 50, No. 24, 1985.

- 18.- Jean-Marie Bregeault and Hubert Mimoun, *Nouveau Journal de --
Chemie.*, Vol. 5, No. 5/6, 1981.
- 19.- John S. Coe and John B. J. Unsworth, *J.C.S. Dalton*, 1975.
- 20.- Leonardo Formaro, Giorgio Fiori and Gaetano Tarantini, *Gazze
tta Chimica Italiana*, Vol. 104, 1974.
- 21.- Tsutomu Takamura and Ken'ichi Minamiyama, *Journal of the ---
Electrochemical Society*, Vol. 112, No. 3, 1965
- 22.- M. W. Breiter, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 69, -
No. 10, 1965.
- 23.- T. Biegler, *Aust. J. Chem.*, 1973, 26, 2587-92.
- 24.- Thomas C. Franklin and Motoo Kawamata, *The Journal of Physi-
cal Chemistry*, Vol. 71, No. 13, 1967.
- 25.- W. G. Lloyd, Vol. 32, September 1967.
- 26.- Iftikhar Ahmad and Muhammad Ashraf, *International Journal of
Chemical Kinetics*, Vol. XI, 813-819 (1979).
- 27.- D. Neville Jones and Simon D. Knox, *J.C.S. Chem. Comm.*, 166-
167, 1975.
- 28.- Yoshinao Tamaru, et al., *Tetrahedron Letters*, Vol. 22, No. -
19, 1801-1804, 1981.
- 29.- Randy E. Cameron and Andrew B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.*, -
107, pp 6116-6117, 1985.
- 30.- B. M. Choudary, et al., *Tetrahedron Letters*, Vol. 26, No. --
50, pp 6257-6258, 1985.
- 31.- John M. Parry and E. F. Rissmann, *The journal of Physical --
Chemistry*, Vol. 71, No. 10, 1967.
- 32.- David R. Bryant, James E. McKeon and Bernard C. Ream, *The --
Journal of Organic Chemistry*, Vol. 34, No. 4, 1969.
- 33.- Ferrers R. S. Clark, et al., *J.C.S. Perkin I*, pp 1230-1231, -
1975.