

28 2e1



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

ESTUDIO SOBRE LA PREPARACION DE
4-NITROFENOL A NIVEL LABORATORIO

T E S I S

MARCELA EDITH MORENO Y GUTIERREZ

Q U I M I C O

1990

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

C O N T E N I D O :

1	INTRODUCCION	... 6
2	GENERALIDADES	... 7
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	... 34
4	RESULTADOS	... 40
5	DISCUSION	... 43
6	ASPECTOS ECONOMICOS	... 80
7	CONCLUSIONES	... 83
8	BIBLIOGRAFIA	... 84

1 INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo es analizar desde el punto de vista experimental a nivel laboratorio los métodos de preparación del 4-Nitrofenol reportados en la bibliografía como los de mayor rendimiento.

El grupo funcional nitro, cuenta con una gran diversidad de acciones químicas y biológicas. Es un atrayente fuerte de electrones con habilidad de crear sitios localizados deficientes de electrones dentro de la molécula.

Cuando compuestos con grupos nitro interactúan con sistemas vivos, éstos sitios electrofílicos pueden reaccionar con una gran variedad de nucleófilos intra y extra celulares (proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos, enzimas, etc.), provocando cambios biológicos útiles o dañinos, dependiendo en cada caso del reactivo usado.

A nivel molecular la interacción puede ser una adición nucleofílica o de desplazamiento, una transferencia de electrones que involucre oxidación y reducción o una simple complejación molecular, sin formación de un enlace covalente formal.

Los cambios biológicos pueden dar como resultado la supresión del organismo en conjunto, pero en muchos casos la citotoxicidad es selectiva, es decir, puede actuar como veneno de bacterias, parásitos, o en células tumorales sin perjuicio del organismo huésped o células normales. Así, la selectividad tóxica es la base de la quimioterapia. Existen numerosos fármacos que ejercen su acción farmacológica primaria debido a la presencia de un nitroaromático.

Lo expuesto muestra la necesidad de profundizar en el estudio de éstos compuestos. El presente trabajo analiza los métodos de preparación del 4-Nitrofenol por su amplia gama de usos, citando como los más importantes: antioxidante, catalizador, inhibidor y barrera física anticorrosiva, análisis; procesos industriales: electroplatinado, fotografía, plaguicida y como materia prima en procesos de obtención de compuestos con actividad farmacéutica.

2 GENERALIDADES

2.1 PROPIEDADES FISICAS, QUIMICAS Y CARACTERISTICAS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS^{2,3}

A continuación se mencionan las principales propiedades físicas y químicas, así como otras características de los reactivos empleados y de los productos obtenidos en las diversas técnicas experimentales aplicadas, en orden alfabético.

2.1.1 ACIDO NITRICO

M.M. = 63.02 gmol⁻¹.

p.e. = 120.50 °C (al 68% en peso).

d_4^{20} = 1.41 (al 68% en peso).



Calor de disolución

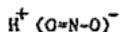
infinita 298.1°K = -7971 cal gmol⁻¹.

Toxicidad: Por ingestión produce quemaduras en el tracto digestivo, pérdida de la conciencia, hasta la muerte; por inhalación o contacto continuo con los vapores, genera bronquitis crónica y es probable la pneumonitis química. Las bases, por la reacción exotérmica con el ácido nítrico no se recomiendan como antídoto en el caso de ingestión.

Precaución: Es un agente oxidante que reacciona violentamente con alcohol, turpentina, carbón y compuestos orgánicos. Al contacto con materia les combustibles puede ocasionar fuertes incendios.

Reacciones de alto riesgo: Reacciona violentamente en cinética incontrolable con compuestos como el ácido acético, anhídrido acético, acetona, acetonitrilo, alcoholes, acrilonitrilo, amoniaco, aminas aromáticas, butanotiol, celulosa, dietiléter, hidrazina, hidrocarburos, peróxido de hidrógeno, materia orgánica, derivados de la fosfina, etc.

2.1.2 ACIDO NITROSO



$$\text{M.M.} = 47.02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{pKa} = 3.12$$

Se conoce solo como especie en fase gaseosa a temperaturas muy bajas, o bien, en solución acuosa diluida. Estas disoluciones se preparan por reacción de nitritos alcalinos y ácidos fuertes.

En disolución acuosa se encuentra en equilibrio con otras especies tales como óxido de nitrógeno (III) (anhídrido del ácido nitroso).

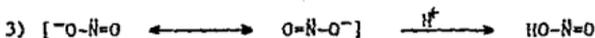


El ácido nitroso es un estado intermedio de oxidación del nitrógeno y se desproporciona en óxido de nitrógeno (II) y ácido nítrico:



La rapidez de esta reacción depende de la concentración del ácido nitroso; las temperaturas elevadas provocan la rápida descomposición del ácido. En consecuencia las disoluciones del ácido nitroso se mantienen casi siempre frías, diluidas y se usan inmediatamente.

El agente de nitrosación es en realidad el óxido de nitrógeno (III).



Generalmente se usa en síntesis químicas como agente de nitrosación.

2.1.3 ACIDO SULFURICO



M.M. = 98.0 g mol⁻¹.

p.f. = 10.35 °C.

p.e. = 290 a 340 °C.

d₄¹⁵ = 1.8357 g cm⁻¹.

LD oral en ratas: 2.14 g Kg⁻¹.

Toxicidad: Corrosivo de todos los tejidos corporales. La inhalación del vapor concentrado causa serios daños pulmonares. El contacto con los ojos puede ocasionar pérdida total de la vista. Su ingestión produce lesiones graves y la muerte. El contacto de la piel con soluciones diluidas causa dermatitis. TLV: 1 mg m⁻³.

Reacciones de alto riesgo: Muchas sustancias reaccionan con ácido sulfúrico concentrado (poderoso deshidratante) con un riesgo variable de violencia, como ejemplo citaremos: agua, acetona/ácido nítrico, cobre, carburos y acetaldehidos metálicos, para-nitrotoluenos, permanganatos, carbonato de sodio y bases en general. Reacciona violenta y explosivamente cuando se combina con acetaldehido, alcohol bencílico (180°C), compuestos epóxicos, peróxido de hidrógeno. En muchas de estas reacciones la deshidratación exotérmica se ve aumentada por la acción oxidante.

2.1.4 CARBON ACTIVADO

También conocido como carbón amorfo, carbón negro, carbón decolorante. Sus pequeñas moléculas se presentan en forma casi graffítica.

Reacciones de alto riesgo: Es potencialmente flamable; su contaminación con aceites derivados del petróleo o agentes oxidantes puede producir combustión espontanea: numerosos oxidantes (oxígeno, óxidos, peróxidos, halógenos, etc.) en contacto con carbón activado pueden ocasionar ignición o explosión. TLV: 3.5 mg m⁻³.

2.1.5 1-CLORO-4-NITROBENCENO



M.M. = 157.56 gmol⁻¹.

p.f. = 82 a 84 °C.

p.e. = 242 °C.

d₄¹⁵ = 1.520 g cm⁻³.

Sinónimo: p-Nitroclorobenceno.

Toxicidad: La prolongada inhalación de los vapores irrita el sistema respiratorio y ocasiona cianosis. El contacto con la piel puede ocasionar dermatitis y cianosis. Se considera veneno si se ingiere. TLV: 1 mg m⁻³.

Precaución: Se debe prevenir el contacto con ojos y piel y la inhalación de vapores.

Reacciones de alto riesgo: Al agregarse a una solución de metóxido de sodio en metanol, reacciona violentamente.

2.1.7 DICLOROMETANO



M.M. = 49.5 gmol⁻¹.

p.e. = 41 °C.

d₄¹⁵ = 1.337 g cm⁻³.

Sinónimo: Cloruro de metileno.

Toxicidad: Sus vapores irritan los ojos, el sistema respiratorio y pueden ser causa de cefalalgia y náuseas. En altas concentraciones produce cianosis y pérdida de conciencia. Se considera veneno por ingestión.

Reacciones de alto riesgo. Disoluciones de pentóxido de dinitrógeno en diclorometano, mezclas con litio/sodio, tetróxido de dinitrógeno, ácido nítrico y aluminio caliente producen reacciones violentas con posibilidad de explosión.

2.1.8 FENOL



M.M. = 94.11 gmol⁻¹.

p.f. = 40.85 °C.

η_D⁴¹ = 1.5425.

$$d_4^{15} = 1.071 \text{ g cm}^{-3}.$$
$$pKa_{25^\circ\text{C}} = 10.00$$

Sinónimos: Acido fénico e Hidroxibenceno.

LD₅₀ oral en ratas: 530 mg Kg⁻¹.

Toxicidad: La ingestión de una pequeña cantidad ocasiona náuseas, vómito, colapso circulatorio, taquicardia, parálisis, convulsiones, coma, necrosis de boca y del tracto gastrointestinal, muerte por paro respiratorio y algunas veces muerte por paro cardiaco. El promedio de la dosis fatal es de 15g, pero se han reportado muertes por ingestión de 1g. El envenenamiento mortal también puede ocurrir por absorción de la piel. ocasionando daños renales y hepáticos; ésto puede ocurrir en un contacto industrial. TLV (piel): 19 mg m⁻³.

Precauciones: Se debe evitar respirar sus vapores y el contacto del sólido en piel y ojos.

Reacciones de alto riesgo: Reacciona violenta y explosivamente con cloruro de aluminio, formaldehído, nitrato y nitrito de sodio y ácido trifluoroacético.

2.1.9 HIDROXIDO DE SODIO

	M.M. = 40.01 gmol ⁻¹ .
	p.f. = 318.40 °C
Na OH	p.e. = 1388.00 °C
	d ₄ ²⁵ = 2.13 g cm ⁻³ .

Sinónimos: Sosa cáustica e hidrato de sodio.

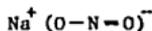
LD oral en conejos: 500 mg Kg⁻¹ (10% en solución).

Toxicidad: Corrosivo de todos los tejidos. Su ingestión provoca vómito, pérdida de la conciencia y colapso. La inhalación del polvo o vapores concentrados daña las vias respiratorias. Sus disoluciones incluso en bajas concentraciones, dañan severamente los ojos. TLV: 2 mg m⁻³.

Precauciones: Evitar contacto con piel y ojos, en caso de ingestión no se debe provocar el vómito.

Reacciones de alto riesgo: Con pequeñas cantidades de agua produce reacciones altamente exotérmicas. Con mezclas de cloroformo y metanol la reacción es muy vigorosa. Produce explosiones al ser calentado con zirconio.

2.1.10 NITRITO DE SODIO



M.M. =	69 gmol ⁻¹ .
p.f. =	271.00 °C.
d ₄ ¹⁵ =	2.17 g cm ⁻³ .
p. desc. =	320 °C aprox.

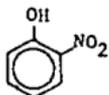
Sinónimo: Erintrito.

LD₅₀ oral en ratas: 180 mg Kg⁻¹.

Precaución: Se debe evitar el contacto con materiales combustibles o ácidos. Puede ocasionar combustión y los vapores producidos son venenosos.

Reacciones de alto riesgo: Produce explosiones cuando es calentado con sales de amonio, cianuros metálicos, ácido ftálico, amida de sodio. Madera impregnada con disoluciones de nitrito de sodio por un largo periodo pueden sufrir ignición espontánea. Explota con el fenol y los productos que forma con los dienos son explosivos.

2.1.11 2-NITROFENOL



M.M. =	139.11 gmol ⁻¹ .
p.f. =	44 a 45 °C.
p.e. =	214.50 °C.
d ₄ ¹⁵ =	1.2945 g cm ⁻³ .
Ka _{25°C} =	6.5 x 10 ⁻⁸ gmol l ⁻¹ .
Cv =	689.50 cal gmol ⁻¹ .

Sinónimo: o-Nitrofenol.

Reacciones de alto riesgo: Los productos derivados de la reacción entre el o-Nitrofenol y el ácido clorosulfónico se descomponen violentamente.

2.1.12 4-NITROFENOL



M.M.	=	139.11 gmol ⁻¹ .
p.f.	=	113 a 114 °C.
p. desc.	=	279.00 °C.
d ₄ ²⁰	=	1.479 g cm ⁻³ .
Ka	=	6.5 x 10 ⁻⁸ gmol l ⁻¹ .
Cp	=	689.1 cal gmol ⁻¹ .
Cv	=	689.5 cal gmol ⁻¹ .

Sinónimo: p-Nitrofenol.

Cristales prismáticos, inodoro. Soluble en agua (0.804g a 15°C, 1.6g a 25°C, 29.1g a 90°C, en 100 ml de agua), muy soluble en alcohol, éter, cloroformo, soluciones básicas de hidróxidos y carbonatos; moderadamente soluble en agua fría. En medio alcalino reacciona con cloroformo, 1, 1,1-Tricloroetano o tetracloruro de carbono dando el correspondiente derivado alquilado.

Se conoce en dos formas:

- α) Prismas incoloros obtenidos por cristalización de tolueno arriba de 63°C. Metaestable (se puede transformar sin la acción de energía externa) a temperatura ambiente. Estable a la luz.
- β) Prismas amarillos por cristalización de tolueno abajo de 63°C. Estable a temperatura ambiente. Se torna gradualmente rojo a la luz.

Ordinariamente se encuentra bajo ambas formas (α y β).

LD₅₀ oral en ratas y ratones: 467.616 mg Kg⁻¹.

Toxicidad: Es permeable a la cutícula en cítricos y por tanto debe tenerse cuidado al ser usado en éstos. Inhibe el crecimiento de las plantas de trigo y cebada. Produce daño en el DNA de las bacterias. Provoca la mutación genética de la *Drosophila melanogaster* (mosca de la fruta).

En humanos la inhalación excesiva de su polvo, la absorción de la piel o su ingestión puede ocasionar irritación, dolor de cabeza, adormecimiento y cianosis; irrita los ojos. Sus efectos son acumulativos.

2.1.13 4- NITROFENOL



M.M. = 123.11 gmol⁻¹.
p.f. = 126.00 °C.
p. desc. = 144.00 °C.
K_a25°C = 3.3 × 10⁻⁷ gmol l⁻¹.
C_v = 715.50 cal gmol⁻¹.

Sinónimos: Quinona oxima o monoxima quinona.

Reacciones de alto riesgo: Explota al contacto con ácido concentrado, bases o fuego. En grado técnico explota espontáneamente después de permanecer almacenado.

Presenta tautomerismo con la p-Benzoquinona monoxima:



Toxicidad: Puede causar irritación en la piel y aumentar su sensibilidad.

2.1.14 TOLUENO



M.M. = 92.13 gmol⁻¹.
p.e. = 110.60 °C.
d₄²⁰ = 0.866 g cm⁻³.
η_D²⁴ = 1.4893.

Sinónimos: Metilbenceno y fenilmetano.

LD oral en ratas: 50 g Kg⁻¹.

LD en aire para ratones: 6 000 ppm.

Toxicidad: Puede ocasionar anemia macrocítica (o megaloblástica, se produce por falta de ácido fólico y ocasiona un aumento de tamaño en los glóbulos rojos, lo que los hace poco funcionales y vulnerables) leve - pero no leucopenia (disminución o destrucción exagerada de leucocitos por deficiente maduración de la línea leucocitaria a nivel de médula ósea).

Menos tóxico que el benceno. Narcótico en altas concentraciones.

La inhalación de sus vapores puede ocasionar disnea, cefalalgia y confusión mental. Como vapor y como líquido irrita los ojos y membranas mucosas. La absorción por piel y su ingestión causan envenenamiento. Si el tolueno contiene benceno como impureza, se presentan efectos crónicos. El contacto prolongado y repetitivo ocasiona enfermedades en el torrente sanguíneo. TLV: 375 mg m⁻³.

Precauciones: Altamente flamable.

Reacciones de alto riesgo: Reacciona violentamente con trifluoruro de bromo a -80°C; el inadecuado control en la nitración de tolueno -- con mezcla ácida puede conducir a una reacción explosiva.

Su reacción con algunos oxidantes es violenta o explosiva, incluyendo 1,3-Dicloro-5,5-dimetil-2,4-imidazolidin-2,4-diona, tetróxido de dinitrógeno, ácido nítrico, tetranitrometano (explosión extremadamente v lenta) y hexafluoruro de uranio.

NOTA:

LD : Dosis letal.

LD₅₀ : Dosis letal en el 50% de los animales en que se realizó la prueba.

TLV : Valor límite de tolerancia.

2.2 USOS DEL 4-NITROFENOL

AGENTE:

- Antífama para poliamidas⁴.
- Hidrofóbico para recubrimiento de compuestos con base alquídica⁵.
- Solubilizador para acrílicos⁶.

ANALISIS:

- Fase móvil y/o estacionaria en HPLC para ciclodextrinas⁷.
- De plásticos por absorción en la industria farmacéutica⁸.

ANTIOXIDANTE:

- Aceite de ballenas⁹.
- Ciclohexeno¹⁰.
- Clorofila¹¹.
- Lubricantes^{12,13}.
- Parafinas¹⁴.

CATALIZADOR DE:

- Acetólisis del 2-Bromo-2-metilpropano¹⁵.
- Cloración del cloropropeno con cloruros¹⁶.
- Mutarrotación de la glucopiranososa¹⁷.
- Polimerización de olefinas¹⁸.
- Polimerización del propileno¹⁹.
- Polimerización de péptidos²⁰.
- Reacción de acoplamiento del naftol con diazonioaftolsulfonato²¹.
- Reacción de adición de monóxido de carbono en complejos del metilirón²².
- Reacción de aminas con polímeros del epóxido de butadieno²³.
- Reacción de bromuro de metileno con piridina²⁴.

CORROSION (RECUBRIMIENTO PARA PREVENIR LA):

- Acero²⁵.
- Titanio en ácido sulfúrico²⁶.
- Caucho^{27a33}.

CONSERVADOR:

- De cuero y piel^{83,84}, de madera (disperso en agua)⁸⁵.

CORROSION (INHIBIDOR DE LA):

- En aleaciones de aluminio en hidróxido de sodio^{34,35}.
- En aleaciones de aluminio-cobre en soluciones de hidróxido de sodio³⁶.
- Para aluminio en soluciones acuosas de hidróxido de sodio³⁷.
- Para cobre en medio neutro³⁸.
- Para pentóxido de vanadio y acero en sistemas de tratamiento de la alcalonamina³⁹.
- En recubrimientos alquídicos⁴⁰.
- Para titanio en ácido sulfúrico^{41,42}.
- Para zinc en soluciones acuosas neutras^{43,44}.

DEFOLIADOR:

- Para maleza de hoja ancha⁴⁵.

DEPOLARIZADOR:

- De capacitores electroquímicos⁴⁶.

DETERMINACION DE:

- Alquilfosfatasa por espectrometría⁴⁷.
- Enzimas en fluidos del cuerpo humano⁴⁸.
- Enzimas y substratos de enzimas⁴⁹.
- Fluor por métodos fotométricos⁵⁰.
- γ -Glutamyltranspeptidasa en suero humano⁵¹.
- Nitrógeno⁵².
- p-Nitrosodimetilanilina por polarografía⁵³.
- Superficie activa de alcanos y aminas por métodos polarográficos^{54,55}.
- Superficies específicas de fibras y sólidos granulados⁵⁶.

ELECTROPLATINADO EN:

- Aleaciones en baño acuoso; cobalto-cobre níquel^{57,58}; plomo-estaño⁵⁹.
- Aleaciones de acabado brillante cobre-estaño en medio acuoso⁵⁹.
- Aleaciones de acabado brillante: cobalto-cobre-níquel⁵⁸; cobre-níquel⁵⁷ y estaño-plomo⁶⁰.
- Aleaciones de acabado brillante de estaño⁶⁰.
- Cadmio, con relación al potencial de ionización y polarización⁶¹.
- Depósito de aleaciones hierro-zinc en láminas de acero usadas en la industria automotriz⁶².

FOTOGRAFIA:

En evaluación fotométrica de alta resolución⁶⁵.

FARMACO:

En el tratamiento de la infección causada por el *Trichomonas vaginalis*⁶².

FOTOQUIMICOS:

En la síntesis de fotoquímicos⁶⁷.

INDUSTRIA AGROQUIMICA:

Control de la fitofotorosis en la planta de la papa⁶⁸.

INHIBIDOR:

De cultivos de estreptococos Gram-⁶⁹.

De la germinación de esporas del *Bacillus subtilis*⁷⁰.

De la oxitocina⁷¹.

De la quimotripsina⁷².

INDICADOR:

En la detección de la fosfatasa⁷³.

En el incremento de la función ácida en el lecho micelar⁷⁴.

De humedad en gas natural⁷⁵.

Para oscilopolarografía en titulaciones ácido-base⁷⁶.

De pH en 0.1% de solución alcohólica^{77,78}.

De pH en determinaciones espectrométricas de lidocaina⁷⁹.

De pH en sensores de fibras ópticas para la determinación de amoníaco⁸⁰.

En tiras reactivas para análisis de orina^{81,82}.

MATERIA PRIMA EN LA SINTESIS DE:

Paratión^{206a208}.

Insecticidas¹⁵¹.

PROTECTOR:

Contra efectos surfactantes en pinturas⁸⁶.

POLIMERIZACION (INHIBIDOR):

Del acetato vinílico^{87a90}.

Del estireno⁹¹.

Del metacrilato de dietilaminoetilo⁹².

Inhibidor de la polimerización⁹³.
Del metacrilato de metilo^{94a96}.

PLAGUICIDA:

Algucida⁹⁷.
Bactericida^{98a100}.
Bactericida de micobacterias¹⁰¹.
Desinfectante de cuero¹⁰².
Fungicida^{103,104}.
Fungicida de dermatofitos¹⁰⁵.
Fungicida específico de la Neurospora sitophila¹⁰⁶.
Fungicida del moho pelusilla en pepinos¹⁰⁷.
Fungicida para el PVC¹⁰⁸.
Fungicida para pieles¹¹⁰.
Fungicida en textiles^{111,113}.
Fungicida de la superficie del hule y cuero^{109,111,113 114}.
Herbícida^{115,116}.
Insecticida^{117a119}.
Insecticida en el cultivo de ciruelas y ciruelas pasas¹²⁰.

REMOVEDOR:

Para gel de poliamida en el procesamiento de equipos¹²¹.
En tratamiento de aguas^{122a125}.
De trazas de metales en tratamiento de aguas¹²⁶.

RECUBRIMIENTO:

Del ánodo de aluminio¹²⁷.
De polímeros como protector anticontaminante¹²⁸.

2.3 USOS DEL 2-NITROFENOL

ANTIOXIDANTE:

- * Clorofila¹¹.
- * Lubricantes¹³.
- Trementina¹²⁹.

CATALIZADOR:

- * En la síntesis de 2-Bromo-2-metilpropano¹⁵.

CORROSION (INHIBIDOR DE LA):

- * De aluminio en soluciones de hidróxido de sodio¹³⁰.
- De anticongelantes¹³¹.
- * De cobre³⁸.
- De titanio¹³².
- * De zinc^{133,134}.

CORROSION (RECUBRIMIENTO PARA PREVENIR LA)

- * Acero¹³⁵.
- * Titanio en ácido sulfúrico¹³⁶.

ELECTROPLATINADO:

- * De acabado brillante para estaño⁶⁰.
- * De aleaciones de acabado brillante de estaño-plomo⁶⁰.

FARMACO:

- * En el tratamiento contra la infección causada por la *Trichomonas vaginalis*⁶².

INHIBIDOR:

- * De la germinación de esporas del *Bacillus subtilis*^{70,137}.

INDICADOR:

- Para la basicidad en aminas¹³⁸.
- En la determinación de ácidos fuertes en la superficie de gel de sílice¹³⁹.

PLAGUICIDA:

- * Alguicida⁹⁷.
- * Bactericida⁹⁹.
- * Bactericida de micobacterias¹⁰¹.
- * Fungicida^{140a143}.
- * Fungicida específico de la Neurospora sitophila¹⁰⁶.
- * Fungicida del moho pelusilla en pepinos¹⁰⁷.
- * Herbicida^{115,116}.
- Larvícida de la lamprea¹⁴⁴.

POLIMERIZACION (INHIBIDOR DE LA):

- Del isopreno¹⁴⁵.
- * Del metacrilato de metilo^{146,147}
- Del 1,3-Pentadieno¹⁴⁸.

REMOVEDOR:

- * En tratamiento de aguas^{122,123,149,150}.

(*) Usos comunes de los isómeros orto y para del nitrofenol.

2.4 METODOS GENERALES DE NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS^{152a167}.

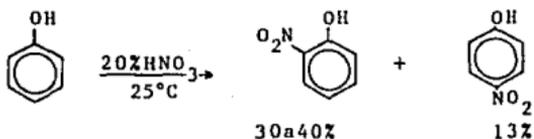
SUSTITUCION AROMATICA:

La adición del ácido nítrico al enlace doble alquídico va acompañada de cierto grado de oxidación, sin embargo el benceno es bastante estable en presencia de la mayoría de los agentes oxidantes y su reacción con ácido nítrico constituye un mecanismo orgánico inusual. El reactivo de nitración que se emplea normalmente es una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico concentrados.

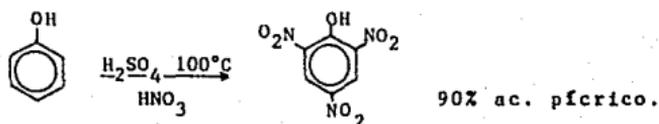
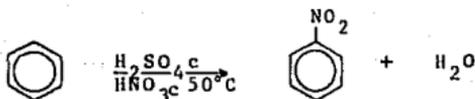
2.4.1 NITRACION POR MEDIO DE SUSTITUCION ELECTROFILICA AROMATICA (S.E.A.). REACTIVOS NITRANTES;

Para simplificar la escritura de las reacciones se empleará la siguiente notación; concentrado = c; exceso = e; fumante = f; diluido = d.

2.4.1.1 ACIDO NITRICO:

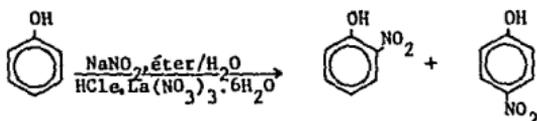


2.4.1.2 ACIDO NITRICO Y ACIDO SULFURICO:



2.4.1.5 NITRATO DE LANTANO¹⁶⁸;

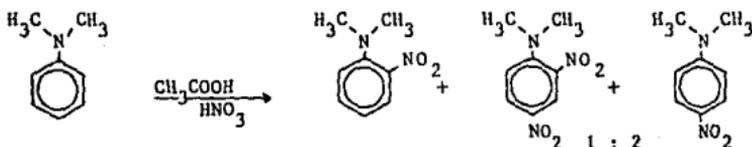
Generalmente predomina la ortonitración. Los hidrocarburos aromáticos no son nitrados en estas condiciones.



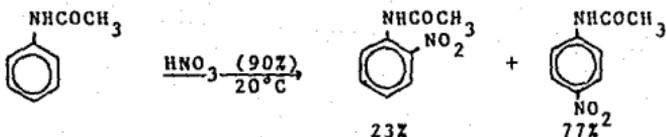
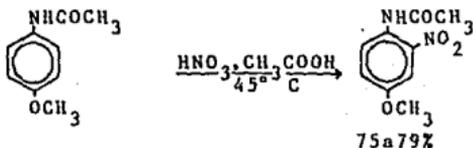
2.4.2 NITRACION POR MEDIO DE S.E.A.. SUSTRATOS:

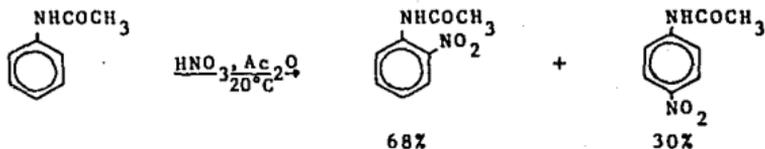
2.4.2.1 AMINAS AROMATICAS TERCIARIAS:

Se debe aclarar que la nitración de aminas primarias no es en general una reacción útil, debido a que el ácido nítrico es un agente oxidante y las aminas son sensibles a la oxidación. La nitración de las aminas aromáticas terciarias se logra de un modo conveniente y con buenos resultados.



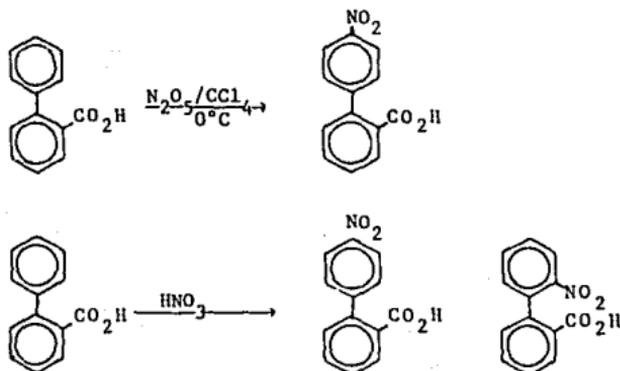
2.4.2.2 AMIDAS AROMATICAS:



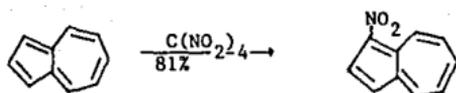


2.4.3 NITRACION DEL ACIDO DIFENIL-2-CARBOXILICO¹⁶⁹:

Con pentóxido de dinitrógeno se realiza la nitración en la posición 4' únicamente. En cambio con ácido nítrico se lleva a cabo en 2' y 4'.

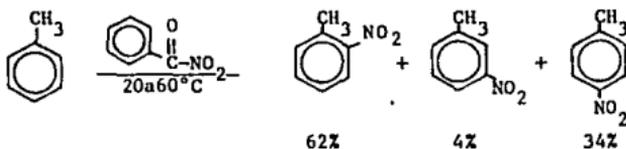


2.4.4 NITRACION DE AZULENO¹⁷⁰:



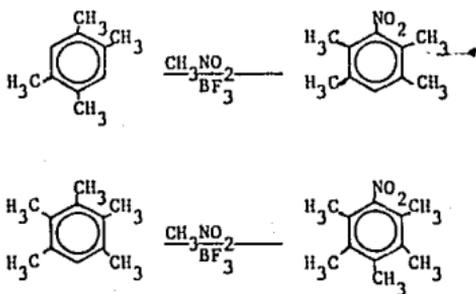
2.4.5 NITRACION DE TOLUENOS¹⁷¹:

Con nitrato de benzoilo en un rango amplio de temperaturas se obtiene una distribución de isómeros muy similar a la observada con el ion nitronio (NO_2^+), involucrado en la nitración electrofílica aromática. A altas temperaturas o en presencia de peróxidos se forman α -Nitrotoluenos o nitratos de bencilo.



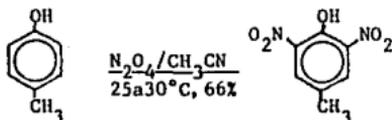
2.4.6 MONONITRACION DE POLIMETILBENCENOS¹⁷²:

Con fluoruro de boro como catalizador el rendimiento en éstos compuestos aumenta de manera considerable, debido a que los catalizadores de tricloruro de aluminio y tetracloruro de titanio dan una gran cantidad de derivados nitroclorados.

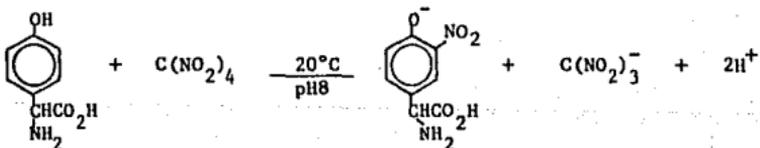


2.4.7 NITRACION DE ALQUILFENOLES¹⁷³:

Con tetróxido de dinitrógeno:

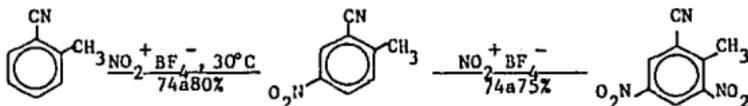


2.4.8 NITRACION DE TIROSINA Y RESIDUOS TIROSILO DE PROTEINAS¹⁷⁴:



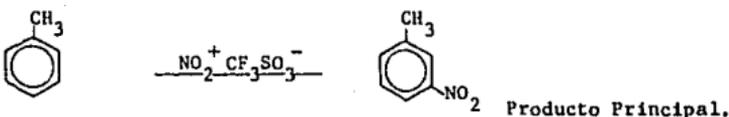
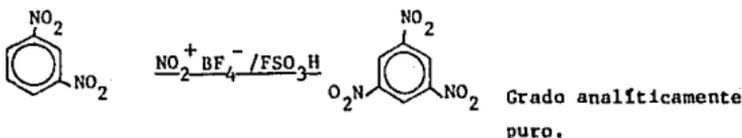
2.4.9 MONO Y DINITRACIONES DE ARILNITRILOS^{175,176}.

Con tetrafluoroborato de nitronio la reacción se realizó fácilmente, en especial las dinitraciones que por métodos convencionales no se producen.



2.4.10 NITRACION DE METANITROBENCENO Y TOLUENO^{177,178}:

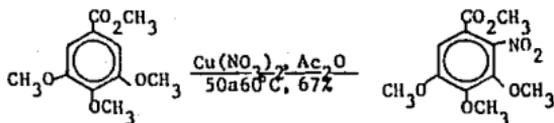
Con tetrafluoroborato de nitronio o trifluorometansulfonato de nitronio.

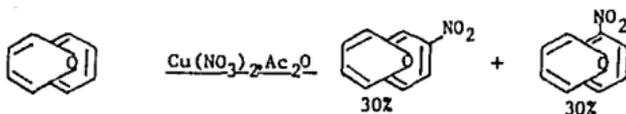
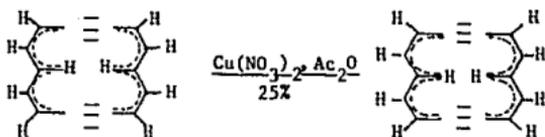
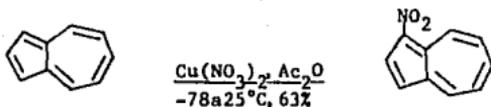


Se sugiere que el trifluorometansulfonato de nitronio bajo condiciones heterogéneas (1,2-Dicloroetano) es más efectivo que el tetrafluoroborato de nitronio; pero bajo condiciones homogéneas (sulfolano y 1,2-Dicloroetano) sucede lo contrario (datos experimentales).

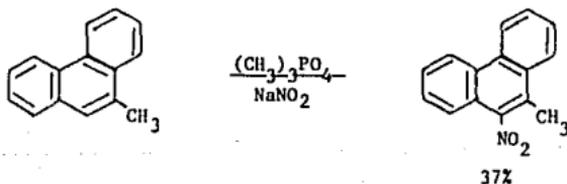
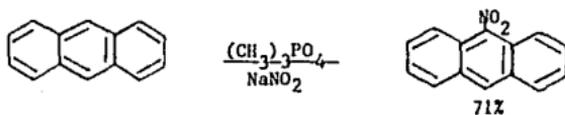
2.4.11 NITRACION DE AROMATICOS POLISUSTITUIDOS, ANULENOS Y AROMATICOS POLICICLICOS^{179a183}:

Con nitrato cúprico, anhídrido acético:





Con fosfato de trimetilo y nitrito de sodio conteniendo pentóxido de fósforo¹⁸⁴:



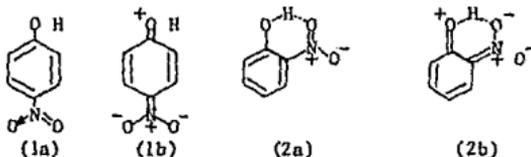
2.4.12 NITRACION CON ALQUENILBENCENOS^{178,184,185}:

Con trifluoruro de metansulfonato de nitronio los arenos son fácilmente nitrados dando rendimientos arriba del 98%. El lapso de temperaturas es de -110 a -30°C.

La experiencia sugiere que el trifluorometansulfonato es más efectivo que el tetrafluoroborato de nitronio bajo condiciones heterogéneas

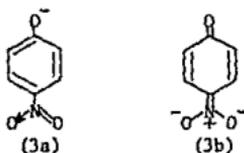
2.6 NITROFENOLES ^{186a188}

En los nitrofenoles se observa una marcada diferencia de color entre las formas orto (amarillo fuerte); las para y meta (amarillo claro o incoloras). Dicha variación se atribuye a la contribución relativa de -- las varias posibles estructuras resonantes que se ilustran a continuación:



En ambos ejemplos existen estructuras conjugadas coloridas, pero la formación de un puente de hidrógeno intramolecular en el compuesto orto estabiliza la formación (2b), incrementando así la coloración de dicho sólido. Esta delocalización de electrones en la estructura (1b) del isómero para no es tan estable y en parte la interacción de los grupo nitro e hidroxilo no permite un incremento significativo en la contribución de la forma (1b).

La forma (1b) es capaz de impartir un color amarillo a soluciones acuosas de p-Nitrofenol; éste color se intensifica en bases por la formación del anión colorido más estable (3b):



En la estructura (3b) el átomo de oxígeno es mucho mejor electrodonador que el grupo hidroxilo formado en solución ácida (1b) y brinda un mayor grado de delocalización de electrones, facilitando la estabilización de los enlaces en la estructura conjugada.

El puente de hidrógeno intramolecular del orto-nitrofenol, permite un marcado incremento en sus diferencias con los isómeros meta y para. Debido al puente de hidrógeno del isómero orto, no se presenta en él la asociación normal expuesta por los isómeros meta y para, como resultado de ésto, el punto de fusión del orto-nitrofenol es mucho menor que el de sus isómeros; orto-nitrofenol 44°C; meta-nitrofenol 96°C; para-nitrofenol 114°C.

El orto-nitrofenol puede separarse por destilación por arrastre de vapor y es relativamente soluble en disolventes poco polares (como el benceno), en comparación el meta y para nitrofenoles quedan como residuo en la destilación por arrastre de vapor y son muy solubles en disolventes poco polares.

2.6.1 PREPARACION

El fenol, debido a su grupo hidroxilo, puede ser fácilmente nitrado, pero también puede ser fácilmente oxidado.

La nitración directa para obtener los isómeros orto y para nitrofenoles se puede hacer con ácido nítrico diluido, pero las pérdidas económicas en forma de ácido oxálico y resinas formadas durante la reacción - son altamente significativas. En contraste, la nitración normal de hidrocarburos aromáticos, requieren de ácidos concentrados y un alto contenido de iones nitronio.

La nitración del fenol también se realiza con mezcla sulfonítrica; este proceso se lleva a cabo en dos etapas, las cuales abarcan la sulfonación del fenol y la subsecuente nitración. Pese a que este proceso no presenta pérdidas sensibles por oxidación, la alta solubilidad en agua de los compuestos sulfonados reduce el rendimiento del método.

La técnica comercial más usada para la preparación de nitrofenoles es la hidrólisis del correspondiente nitroclorobenceno con álcali diluido; posteriormente se utiliza en la preparación de nitrofeniléteres. La hidrólisis del nitroclorobenceno se realiza normalmente usando hidróxido de sodio a temperaturas elevadas y con largos tiempos de reacción.

En casi todas las reacciones de nitración para obtención de orto y para nitrofenoles se forman ambas y posteriormente se separan por destilación por arrastre de vapor, obteniéndose ortonitrofenol y quedando como residuo el paranitrofenol, el cual se recristaliza en ácido diluido. El rendimiento del metanitrofenol obtenido por nitración directa es insignificante, por ésto se obtiene por métodos indirectos.

Otro método empleado para la nitración del fenol consiste en la obtención de los isómeros orto y para mezclando fenol líquido con una mezcla de nitrato de sodio y ácido clorhídrico a menos de 20°C ¹⁸⁹. Los mismos productos pueden ser obtenidos por la reacción de fenol con NO_2 en benceno. La oxidación de los nitrosfenoles con peróxido de hidrógeno o ácido nítrico, y la hidrólisis de las orto y para nitroanilinas es usada para la preparación del correspondiente nitrofenol, especialmente cuando se desea un producto puro¹⁹⁰.

Los nitrofenoles se usan principalmente en la industrias de colorantes y explosivos.

2.6.2 ANALISIS

El extracto de nitrofenoles en éter dietílico/benceno, tratado con una solución bencénica saturada con Rodamina B y una gota de solución de acetato de uranilo al 1%, produce un color rojo rosado; dicha solución bencénica roja fluoresce en anaranjado a la luz ultravioleta¹⁹¹.

Las técnicas colorimétricas se usan para la estimación cuantitativa de nitrofenoles y de otros compuestos nitroaromáticos que puedan ser extraídos¹⁹². En todos los procedimientos colorimétricos se deben tratar las muestras para evitar interferencias con otros compuestos nitroaromáticos.

Otros reactivos más precisos para el análisis de estos compuestos son la espectrometría del infrarrojo (alteración cuantificable en sus efectos, de la energía vibracional molecular por energía infrarroja), resonancia magnética nuclear (cuantificación de la energía absorbida por un átomo de ondas de radiofrecuencia, necesaria para provocar la transición de

los núcleos de baja a alta frecuencia y ocasionar resonancia entre ambos), espectrometría de masas (bombardeo de moléculas por energía rica en electrones, procedente de una lámpara incandescente de wolframio-renio, para obtener iones cuya carga será detectada por un campo electromagnético) y cromatografía líquida a altas presiones (afinidad de polaridades entre muestra, fase móvil y fase estacionaria).

2.6.3 RIESGOS Y TOXICIDAD

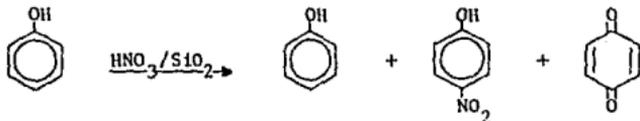
Los nitrofenoles, con excepción de los trinitroderivados, se clasifican como ligeramente flamables y moderadamente explosivos. El trinitrobenceno y muchos derivados polinitrados son extremadamente explosivos cuando se exponen al calor o a la flama.

Los nitrofenoles son compuestos muy tóxicos, no solo cuando se ingieren, sino también cuando se inhalan o se absorben a través de la piel. Numerosos venenos letales han sido fabricados, a través de los años, a partir de nitrofenoles. Los efectos característicos de los venenos de nitrofenoles son: aceleramiento del metabolismo con incremento de la temperatura corporal, dolor de cabeza, sudoración excesiva, sed, fatiga y un repentino aumento de la temperatura corporal antes de la muerte.

En la industria la máxima concentración permitida de nitrofenoles a la que se puede estar expuesto es de 4 mg m^{-3} de aire; se deben tener las debidas precauciones para minimizar la exposición a éstos compuestos.

3.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO QUIMISORBIDO EN GEL DE SILICE¹⁹³.



3.1.1 SUSTANCIAS

- 30.00 g Sílice (Merck 70 a 230 mesh).
- 70.00 ml Acido nítrico concentrado.
- 100.00 ml Hidróxido de sodio en solución 0.1N.

- 50.00 ml Solución de fenol ($5 \text{ a } 10 \text{ mmol l}^{-1}$) en cloruro de metileno.
- 0.68 g Gel de sílice preparada con ácido nítrico.
- 100.00 ml Tolueno.
- 100.00 ml Cloruro de metileno.
- 0.10 g Carbón activado.

3.1.2 PROCEDIMIENTO

PREPARACION DE LA GEL DE SILICE:

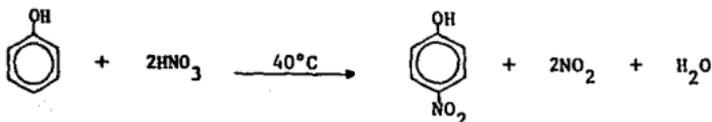
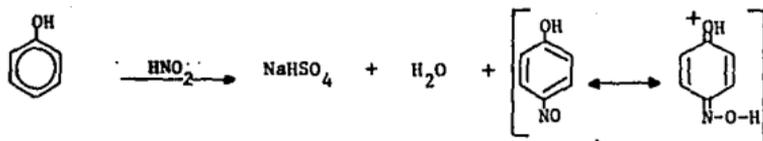
Adicionar la sílice al ácido nítrico, agitar la mezcla durante dos horas a temperatura ambiente, filtrar, secar al aire y guardar en un recipiente sellado.

NITRACION:

Agregar a la gel de sílice la solución de fenol y agitar. Filtrar, lavar el sólido con cloruro de metileno y separar la mezcla de isóme

ros (orto y para nitrofenoles) mediante destilación por arrastre de vapor, purificar el residuo con carbón activado y recrystalizar.

3.2 NITROSACION Y OXIDACION DEL FENOL^{194,195}.



3.2.1 SUSTANCIAS

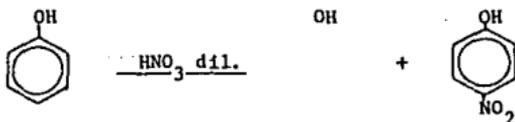
- 1.50 g Fenol.
- 0.65 g Hidróxido de sodio.
- 1.65 g Nitrito de sodio.
- 25.00 ml Agua.
- 5.00 ml Solución de ácido sulfúrico al 27% en peso.
- 5.00 ml Acido nítrico en soluciones al 23, 27, 33% en peso.
- 100.00 ml Tolueno.
- 0.10 g Carbón activado.

3.2.2 PROCEDIMIENTO

Se mezclan fenol, hidróxido de sodio, nitrito de sodio y 25 ml de agua en un vaso de precipitados, manteniéndolo en baño de hielo con agitación constante. Se agrega la solución de ácido sulfúrico y se cuida que la temperatura permanezca entre 7 y 9°C.

Posteriormente se agita durante 90 minutos. Se filtra y lava el precipitado y se agrega el ácido nítrico. Se purifica con carbón activado y se recrystaliza de tolueno.

3.3 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO^{196,197}.



3.3.1 SUSTANCIAS

- 6.00 ml Acido nítrico.
- 4.50 g Fenol.
- 0.20 g Carbón activado.
- 20.00 ml Agua.
- 25.00 ml Agua.
- 100.00 ml Tolueno.

3.3.2 PROCEDIMIENTO

Colocar en un matraz Erlen Meyer 20 ml de agua y agregar poco a poco el ácido nítrico, agitando suavemente. Enfriar en baño de hielo.

En un vaso de precipitados fundir el fenol con baño de agua y a dicionar gota a gota la solución de ácido nítrico, agitando durante 15 minutos. Agregar 25 ml de agua. Separar la fase orgánica de la acuosa en un embudo de separación.

Destilar la fase orgánica por arrastre de vapor (el isómero orto es el que se obtiene). El residuo se trata con carbón activado y se recris taliza con tolueno, obteniendo así el isómero para.

3.4 OBTENCION DE 4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITRO BENCENO.

Se realizaron tres procedimientos.

3.4.1 PRIMER PROCEDIMIENTO



3.4.1.1 SUSTANCIAS

- 20.00 ml Agua.
- 1.00 g Hidróxido de sodio.
- 1.00 g 1-Cloro-4-nitrobenzeno.
- 14.00 ml Peróxido de hidrógeno.
- 25.00 ml Metanol.
- 50.00 ml Eter.

3.4.1.2 PROCEDIMIENTO

A 10 ml de agua adicionar hidróxido de sodio, disolver y agregar 1-Cloro-4-nitrobenzeno, posteriormente agregar gota a gota 7 ml de peróxido de hidrógeno.

Disolver la materia prima que no reaccionó y agregar la solución de hidróxido de sodio/peróxido de hidrógeno, en las cantidades que se agregaron inicialmente. Se pone a reflujo durante 15 horas, se extrae con éter y se purifica.

3.4.2 SEGUNDO PROCEDIMIENTO



3.4.2.1 SUSTANCIAS

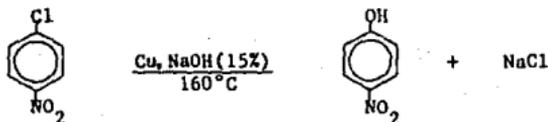
- 10.00 ml Agua.

- 14.00 ml Peróxido de hidrógeno.
- 1.00 g Hidróxido de sodio.
- 1.00 g 1-Cloro-4-nitrobenzeno.
- 25.00 ml Metanol.
- 50.00 ml Eter.
- 50.00 ml Tolueno.
- 0.10 g Carbón activado.

3.4.2.2 PROCEDIMIENTO

Se disuelve 1g de 1-Cloro-4-nitrobenzeno en 25 ml de metanol, se calienta y se agrega gota a gota una mezcla de 7 ml de peróxido de hidrógeno y 11 ml de solución de hidróxido de sodio al 9%. Se deja a reflujo durante 8 horas. Se extrae con éter y se purifica con tolueno y carbón activado.

3.4.3 TERCER PROCEDIMIENTO



3.4.3.1 SUSTANCIAS

- 25.00 ml Agua.
- 25.00 ml Solución de hidróxido de sodio al 15%.
- 0.30 g Cobre.
- 5.00 g 1-Cloro-4-nitrobenzeno.
- 50.00 ml Tolueno.
- 0.20 g Carbón activado.

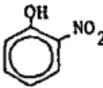
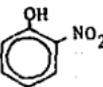
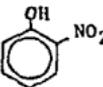
3.4.3.2 PROCEDIMIENTO ^{188,198}

En un reactor de hidrogenación a alta presión, se coloca 1-Cloro-4-nitrobenzeno, cobre (catalizador) y la solución de hidróxido de sodio.

Se eleva la temperatura a 160°C a volumen constante durante 4 horas. Se extrae el producto con tolueno en un reactor de extracción continua y se purifica.

4.0 RESULTADOS

4.1 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO QUIMISORBIDO EN GEL DE SILICE

CONDICIONES DE REACCION	RENDIMIENTO PRODUCTOS	%	r. f.	p. f. (°C)
Proporciones equimoleculares de fenol y ácido nítrico. Tiempo de reacción: 24 horas.		40.0	0.34	44-45
		42.0	0.10	112-114
1 mol de fenol por 1.1 mol de ácido nítrico. Tiempo de reacción: 2 horas.		26.0	0.34	44-45
		21.0	0.10	109-111
2 mol de fenol por 1 mol de ácido nítrico. Tiempo de reacción: 24 horas.		7.6	0.34	44-45
		7.4	0.10	110-113

Rendimiento informado en la bibliografía para 4-Nitrofenol

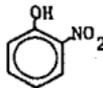
: 42%

4.2 NITROSACION Y OXIDACION DE FENOL

CONDICIONES DE REACCION DE LA OXIDACION	RENDIMIENTO PRODUCTOS	%	r. f.	p. f. (°C)
Acido nítrico al 23%, 40°C. Tiempo de reacción: 1½ horas.		55.6	0.10	111-113
Acido nítrico al 27%, 20°C. Tiempo de reacción: 6 días.		56.8	0.10	111-113
Acido nítrico al 38%, 20°C. Tiempo de reacción: 6 días.		73.0	0.10	109-111

Rendimiento informado en la bibliografía para
4-Nitrofenol : 72-80%

4.3 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO

CONDICIONES DE REACCION	RENDIMIENTO PRODUCTOS	%	r. f.	p. f. (°C)
Son las establecidas en el desarrollo experimental.		30.2	0.34	44-44.7
		12.7	0.10	110-113

Rendimiento informado en la bibliografía para
4-Nitrofenol : 13%

4.4 OBTENCIÓN DE 4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

CONDICIONES DE REACCIÓN	RENDIMIENTO PRODUCTOS	r. f.	p. f. (°C)
1-Cloro-4-nitrobenceno disuelto en metanol. Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 15 horas.		1.9	0.10 109-112
1-Cloro-4-nitrobenceno disuelto en metanol. Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 8 horas.		1.8	0.10 109-112
Reacción a alta presión. 5% catalizador de cobre. 1 mol de exceso de hidróxido de sodio en solución.		54.0	0.10 111-112
Reacción a alta presión. 3% catalizador de cobre. 50 ml de agua.		69.0	0.10 112-114

Rendimiento informado en la bibliografía para 4-Nitrofenol

: 65-75%

5.0 DISCUSION

5.1 JUSTIFICACION DE LOS METODOS EMPLEADOS

5.1.1 NITRACION DE FENOL EN PRESENCIA DE ACIDO NITRICO
QUIMISORBIDO EN GEL DE SILICE¹⁹³

La reacción se realiza bajo condiciones leves, los productos - son fácilmente aislados, el rendimiento total de la reacción (4-Nitrofenol y 2-Nitrofenol), es alto y se evitan pérdidas económicas por productos no deseados (polímeros).

Rendimiento informado en la bibliografía para 4-Nitrofenol:	42%
Rendimiento total	: 82%

5.1.2 NITROSACION Y OXIDACION DE FENOL^{194,195}

En ésta reacción la pureza del producto obtenido compensa el - rendimiento total (nitrosación y oxidación) relativamente bajo.

Rendimiento informado en la bibliografía para 4-Nitrosfenol :	72-80%
---	--------

Rendimiento informado en la bibliografía para 4-Nitrofenol:	40-49%
---	--------

5.1.3 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO^{196,197}

Esta reacción se realiza en el laboratorio de Química Orgánica II para ilustrar la orientación y reactividad de los anillos bencénicos - monosustituídos en la sustitución electrofílica aromática.

En éste trabajo la referenciamos y efectuamos para obtener un testigo en la determinación cualitativa de los isómeros orto y para del nitrofenol.

Rendimiento informado en la
bibliografía para 4-Nitrofenol: 13%

Rendimiento total informado
en la bibliografía para 2 y 4 Nitrofenoles: 43-53%

5.1.4 4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO ^{188,198}

Generalmente éste proceso es el usado en la industria en la ob
tención del 4-Nitrofenol, el producto principal es éste, el rendimiento -
es alto y el proceso de separación no requiere destilación por arrastre -
de vapor.

Rendimiento informado en la
bibliografía para 4-Nitrofenol: 65-75%

5.2 INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE INFRA-ROJO

5.2.1 ESPECTROS DE LA BIBLIOGRAFIA^{199,200}

PRODUCTO	BANDAS DE AROMATICIDAD	BANDAS DEL GRUPO HIDROXILO	BANDAS DEL GRUPO NITRO
	3130	Alrededor de 3250	1480,1320
2-Nitrofenol	1590,1620,1530 745*	1180 665	
	Entre 3070-3080	Alrededor de 3330	1500**,1320
4-Nitrofenol	1590,1610 1500,1520 850*	1210 625	

5.2.2 ESPECTROS PRACTICOS DEL 4-NITROFENOL
DISPERSO EN BROMURO DE POTASIO

5.2.2.1 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO QUIMISORBIDO
EN GEL DE SILICE

CONDICIONES DE REACCION	BANDAS DE AROMATICIDAD	BANDAS DEL GRUPO HIDROXILO	BANDAS DEL GRUPO NITRO
Proporciones equimoleculares de fenol y HNO_3	3080 1600, 1620	3330 a 3340 1220	Alrededor de 1500**
Tiempo de reacción: 24 horas.	1500-1520 845*	620	1340
1 mol de fenol por 1.1 mol de HNO_3 .	3080 1595, 1610	3350 1200	Alrededor de 1500**
Tiempo de reacción: 2 horas.	1495-1510 840*	620	1330 a 1340
2 mol de fenol por 1 mol de HNO_3 .	3100 1610 a 1620	3350 1210 a 1220	Alrededor de 1500**
Tiempo de reacción: 24 horas.	1500 a 1530 860*	640	1340 a 1360

5.2.2.2 NITROSACION Y OXIDACION DE FENOL

CONDICIONES DE REACCION	BANDAS DE AROMATICIDAD	BANDAS DEL GRUPO HIDROXILO	BANDAS DEL GRUPO NITRO
Acido nítrico al 23%; 40°C.	3080 1600, 1620	3370 1205	Alrededor de 1500**
Tiempo de reacción: 1½ horas.	1500 a 1520 840*	630	1340
Acido nítrico al 27%; 20°C.	3080 1600, 1620	3300 a 3400 1200 a 1220	Alrededor de 1500**
Tiempo de reacción: 6 días.	1500 a 1510 840*	620	1320 a 1350
Acido nítrico al 38% 20°C.	3100 1605, 1625	3350 a 3400 1210	Alrededor de 1500**
Tiempo de reacción: 6 días.	1500 a 1520 850*	640	1330 a 1350

5.2.2.3 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO

CONDICIONES DE REACCION	BANDAS DE AROMATICIDAD	BANDAS DEL GRUPO HIDROXILO	BANDAS DEL GRUPO NITRO
Son las establecidas en el desarrollo ex- perimental.	3080 1600 a 1620 1495 a 1515 840	3350 1200 620	Alrededor de 1500** 1340

5.2.2.3 4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

CONDICIONES DE REACCION	BANDAS DE AROMATICIDAD	BANDAS DEL GRUPO HIDROXILO	BANDAS DEL GRUPO NITRO
1-Cloro-4-nitrobenceno disuelto en metanol.	3070 a 3080 1590, 1610	3320 a 3360 1200 a 1210	Alrededor de 1500**
Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 15 horas.	Alrededor de 1500 840*	640	1320 a 1330
1-Cloro-4-nitrobenceno disuelto en metanol.	3080 1600, 1620	3360 1205	Alrededor de 1500**
Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 8 horas.	1490, 1510 840		1336
Reacción a alta presión, 5% de cobre como catalizador. 1 mol de exceso de NaOH en disolución.	3070 1585, 1610 1490 a 1510 840*	3290 a 3340 Alrededor de 1200 620	Alrededor de 1500** 1320 a 1340
Reacción a alta presión, 3% de cobre como catalizador. 50 ml de agua.	3090 1600, 1620 Alrededor de 1500 840*	3340 a 3360 1205 630	Alrededor de 1500** 1330 a 1350

5.2.3 ESPECTROS DEL 4-NITROFENOL DISPERSO EN NUJOL.
4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

CONDICIONES DE REACCION	BANDAS DE AROMATICIDAD	BANDAS DEL GRUPO HIDROXILO	BANDAS DEL GRUPO NITRO
Reacción alta pre -	3077.3	3330.5	1497.8*
sión, 3% de cobre co-	1590.3, 1612.4	1204.0	1333.5
mo catalizador. 50 ml	1497.8	629.4	
de agua.	846.7*		

EN ESTE ESPECTRO SE APRECIAN LAS BANDAS DEL NUJOL (MEDIO DISPERSANTE).

Reacción a alta pre -	3077.5	3330.5	1497.7**
sión, 3% de cobre co-	1590.3, 1612.4	1204.9	1333.4
mo catalizador. 50 ml	1497	629.4	
de agua.	846.7*		

5.2.4 ESPECTRO DEL 2-NITROFENOL DISPERSO EN BROMURO DE POTASIO

PRODUCTO	BANDAS DE AROMATICIDAD	BANDAS DEL GRUPO HIDROXILO	BANDAS DEL GRUPO NITRO
	3130	3250 a 3300	1480, 1320
	1590, 1620	1180	
2-Nitrofenol	1530	665	
	745*		

NOTA:

(*) Presentan sobretonos entre 1750 y 1950.

(**) Se sobrepone con las bandas de aromaticidad.

Las denominadas bandas están expresadas en cm^{-1} .

5.3 INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

5.3.1 ESPECTRO REPORTADO EN LA BIBLIOGRAFIA DEL 4-NITROFENOL

OH

DESPLAZAMIENTO QUIMICO TEORICO:

$$J_a: 7.27 + 0.17(-NO_2) - 0.50(-OH) = 6.94$$

$$J_b: 7.27 + 0.95(-NO_2) - 0.14(-OH) = 8.08$$

NO₂

SOLVENTE	MULTIPLICIDAD SEÑAL (ppm)	CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO	INTEGRACION			DESPLAZAMIENTO QUIMICO		f
			SEÑAL	CUADROS	H	TEORICO	PRACTICO	
Acetona	9.32 singulete (D _e)	Jab orto: 7 Hz	9.32	9.0	1	8.08	8.00	5
	saparece con agua	Jab para: 0 a 1 Hz	8.00	17.5	2	6.94	6.84	1
	deuterada, hay un		6.84	17.0	2			
	heteroátomo)							
	8.00 doblete doble							
	teado.							

5.3.2 ESPECTROS PRACTICOS DEL 4-NITROFENOL

MUESTRA	SOLVENTE	MULTIPLICIDAD SEÑAL (ppm)	CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO	SEÑAL	CUADROS	H	DESPLAZAMIENTO QUIMICO	
							TEORICO	PRACTICO
Primera síntesis a partir de 1-Cloro-4-nitrofenol	CDCl ₃	8.30 doblete dobleteado	Jab orto: 7 Hz	8.30	9	2	8.08	8.30
		7.00 doblete dobleteado	Jab para: 0 a 1 Hz	7.00	9	2	6.94	7.00
		5.86 singulete (desaparece con D ₂ O, hay un heteroátomo).		5.86	4	1		
Segunda síntesis a partir de 1-Cloro-4-nitrofenol.	CDCl ₃	8.20 doblete dobleteado	Jab orto: 7 Hz	8.20	16	2	8.08	8.20
		6.94 doblete dobleteado	Jab para: 0 a 1 Hz	6.94	16	2	6.94	6.94
		6.15 singulete (desaparece con D ₂ O, hay un heteroátomo).		6.15	8	1		
Cuarta síntesis a partir de 1-Cloro-4-nitrofenol.	DMSO	10.96 singulete desaparece con D ₂ O, hay un heteroátomo).	Jab orto: 7 Hz	10.96	20	1	8.08	8.10
			Jab para: 0 a 1 Hz	8.10	42	2	6.94	6.94
		8.10 doblete dobleteado		6.94	44	2		
		6.94 doblete dobleteado						
Cuarta síntesis a partir de 1-Cloro-4-nitrofenol.	CDCl ₃ +	10.55 singulete (desaparece con D ₂ O, hay heteroátomo).	Jab orto: 7 Hz	10.55	26	1	8.08	8.28
			Jab para: 0 a 1 Hz	8.28	55	2	6.94	7.06
		8.28 doblete dobleteado		7.06	55	2		
	DMSO	7.06 doblete dobleteado						

5.4 DISCUSION DE LOS ESPECTROS DE INFRA-ROJO Y RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

En los espectros de infra-rojo se observa que es el mismo producto. Las impurezas coloridas y la humedad provocan en algunos espectros de infra-rojo, un corrimiento en la longitud de onda en un rango de $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ y un ensanchamiento en las bandas de absorción.

En los espectros de resonancia magnética nuclear (en concordancia a los espectros de infra-rojo), se ve que el anillo es 1,4-disustituido, debido a sus constantes de acoplamiento y multiplicidad; el agua destilada confirma la presencia de un heteroátomo (-OH) y la semejanza de los desplazamientos químicos teóricos y prácticos permiten afirmar que dichos sustituyentes son grupos hidroxilo y nitro.

Se observa que la presencia de algunas impurezas y que la polaridad del disolvente influyen sobre el desplazamiento del heteroátomo.

Lo anterior se refiere a las gráficas de los espectros de infra-rojo y resonancia magnética nuclear de los versículos 5.6, 5.7 y 5.9, en comparación a las del versículo 5.5, que es la representación reportada en la bibliografía.

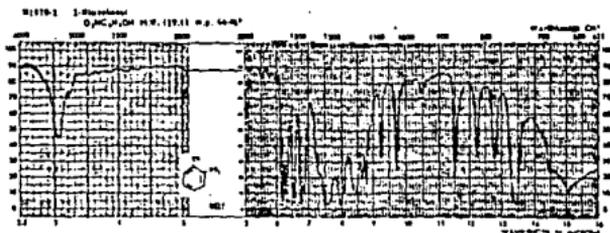
5.5 **GRAFICA DE ESPECTROS DE INFRA-ROJO Y RESONANCIA
MAGNETICA NUCLEAR REPORTADOS EN LA BIBLIOGRAFIA
DEL 4-NITROFENOL Y DEL 2-NITROFENOL^{99,200}**

5.5.1 **Espectro de Infra-Rojo del 2-Nitrofenol.**

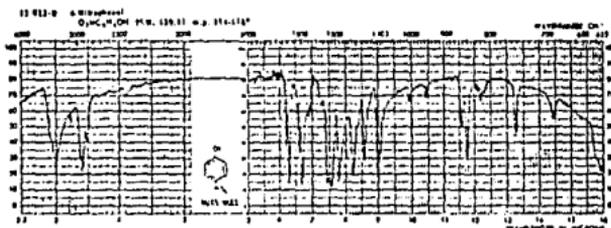
5.5.2 **Espectro de Infra-Rojo del 4-Nitrofenol.**

5.5.3 **Espectro de Resonancia Magnética Nuclear del 4-Nitrofenol.**

5.5.1
Espectro de I.R.
2-nitrofenol.



5.5.2
Espectro de I.R.
4-Nitrofenol.



p-NITROPHENOL

IR 5887; 5981

$C_6H_5NO_2$ Mol. Wt. 139.11 N. P. 112-113°C

Source: The Matheson Company, Inc.,
E. Rutherford, N. J.

Filter band-width _____ cps
Sweep time: _____ 250 sec
Sweep width: _____ 500 cps
Sweep offset: _____ 137/222 cps
Spectrum amp: _____ 1h
Integral amp: _____ 80 (spec. amp. 3.2)
Conc. 60mg/0.5ml Acetone

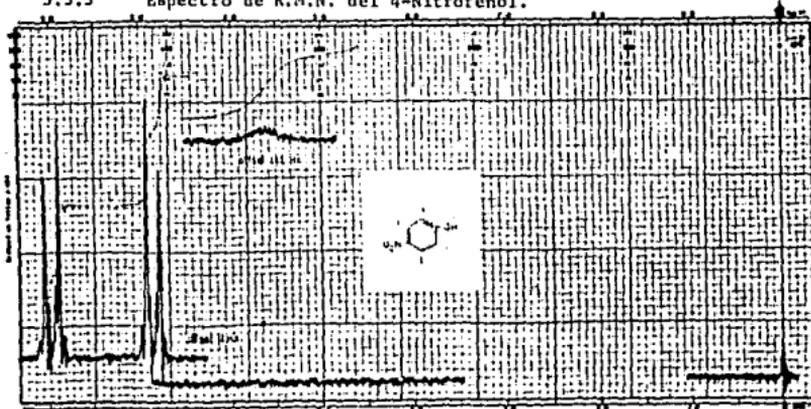
ASSIGNMENTS

a	7.06	h	_____
b	8.13	i	_____
c	9.32	j	_____
d	_____	k	_____
e	_____	l	_____
f	_____	m	_____
g	_____	n	_____



N.M.R.

5.5.3 Espectro de R.M.N. del 4-Nitrofenol.



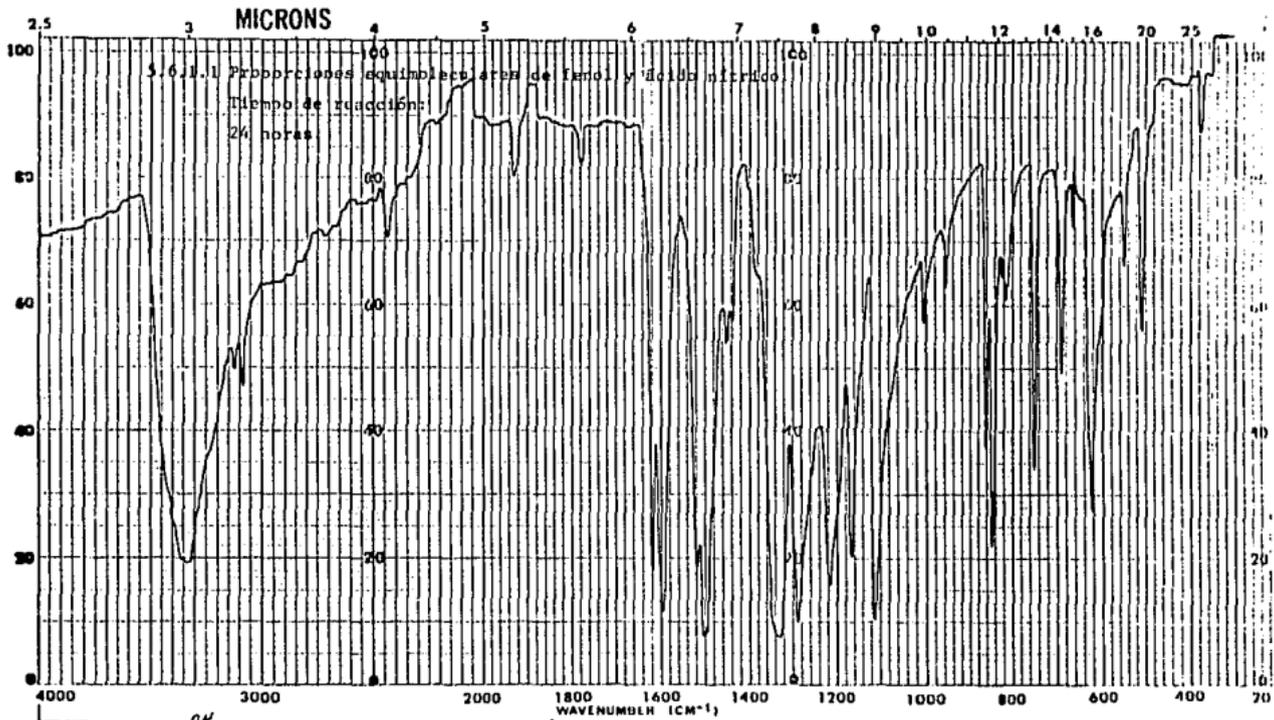
5.6 ESPECTROS PRACTICOS DE INFRA-ROJO DEL 4-NITROFENOL

5.6.1 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO QUIMISORBIDO EN GEL DE SILICE

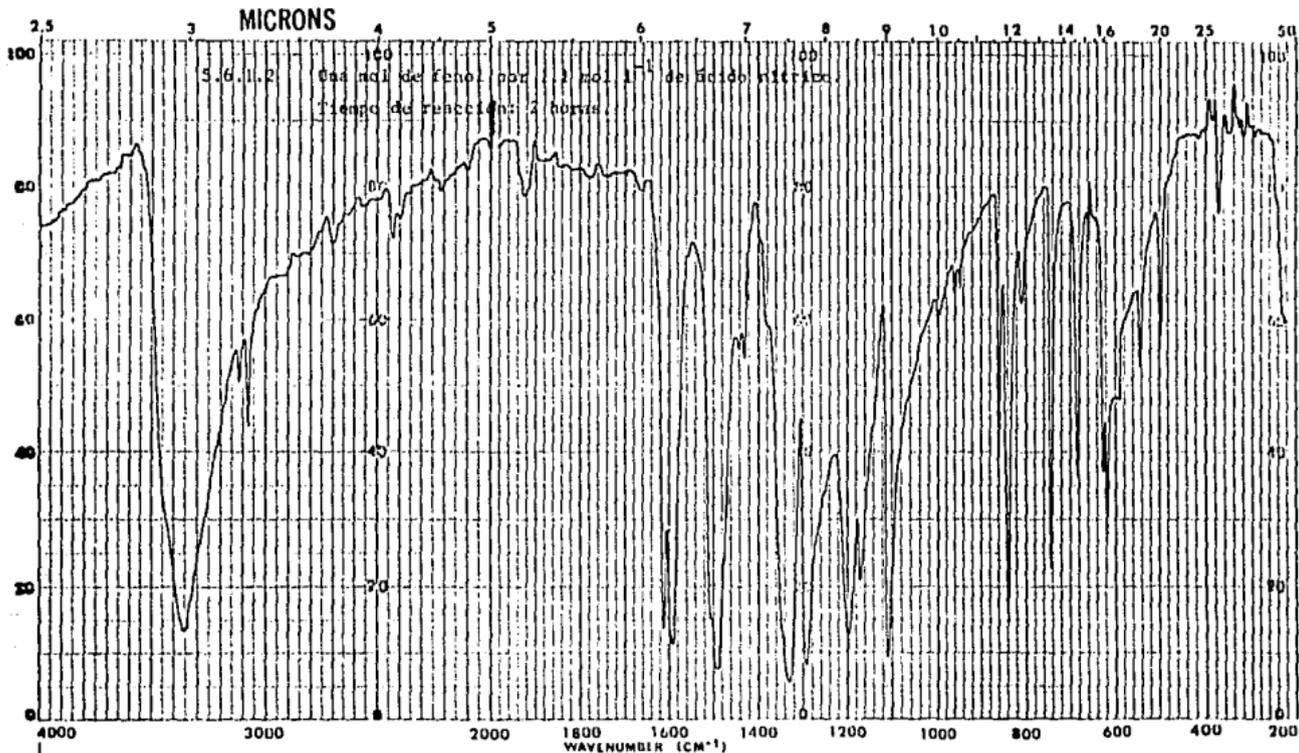
5.6.1.1 Proporciones equimoleculares de fenol y ácido nítrico.
Tiempo de reacción: 24 horas.

5.6.1.2 Una mol de fenol por 1.1 mol de ácido nítrico.
Tiempo de reacción: 2 horas.

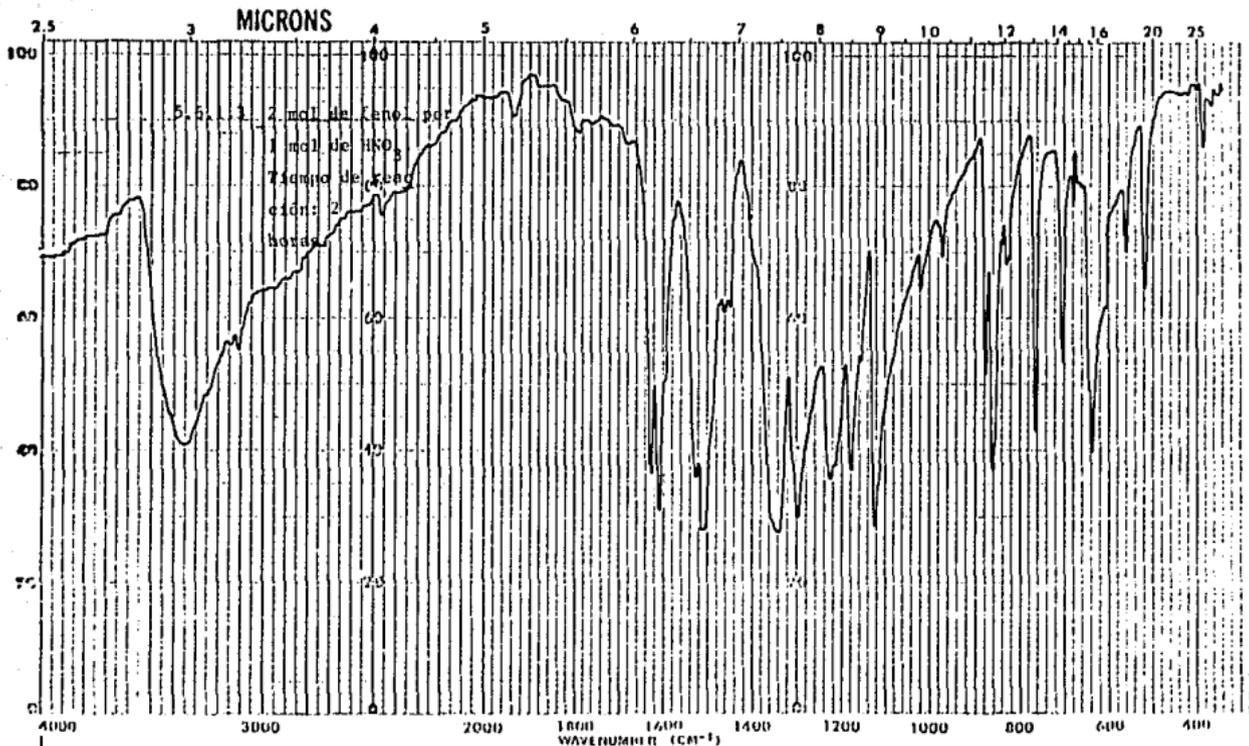
5.6.1.3 Dos mol de fenol por 1 mol de ácido nítrico.
Tiempo de reacción: 24 horas.



SAMPLE D <div style="text-align: center;"> <chem>Oc1ccccc1</chem> <small>OH</small> <small>182</small> </div> ORIGIN <i>Benjamin Ruiz</i>	SOLVENT <i>acetato</i> CONC _____ CELL PATH _____ REFERENCE <i>air</i> PERKIN ELMER	SCAN <i>6</i> SLIT <i>6</i> OPERATOR <i>Chela</i> DATE <i>15-XI-88</i> No. 5102-1000	SINGLE D. _____ T.D. SPEED. _____ ORD. EXP. _____ I. CONST. _____ REF. No. <i>23137</i>	REMARKS.
---	---	--	---	----------



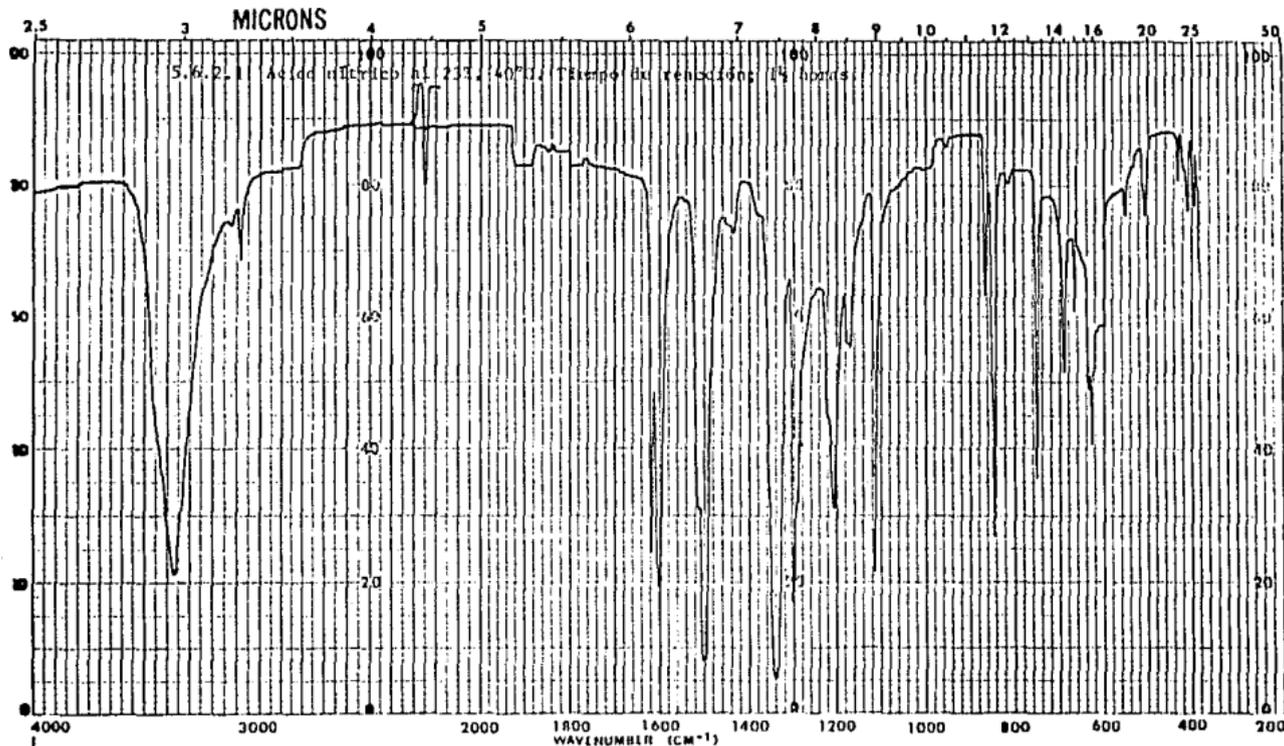
SAMPLE C		SOLVENT <i>acetona</i>	SCAN <i>6</i>	SINGLE B. _____	REMARKS.
		CONC _____	SLIT <i>1/2</i>	T.D. SPEED. _____	
CELL PATH _____	OPERATOR <i>Chela</i>	ORD. EXP. _____			
REFERENCE <i>aire</i>	DATE <i>16-XI-54</i>	T.CONST _____			
PERKIN ELMER	No. 5102-1000	REF. No. <i>23/36</i>			
ORIGIN <i>J. Massigós</i>					



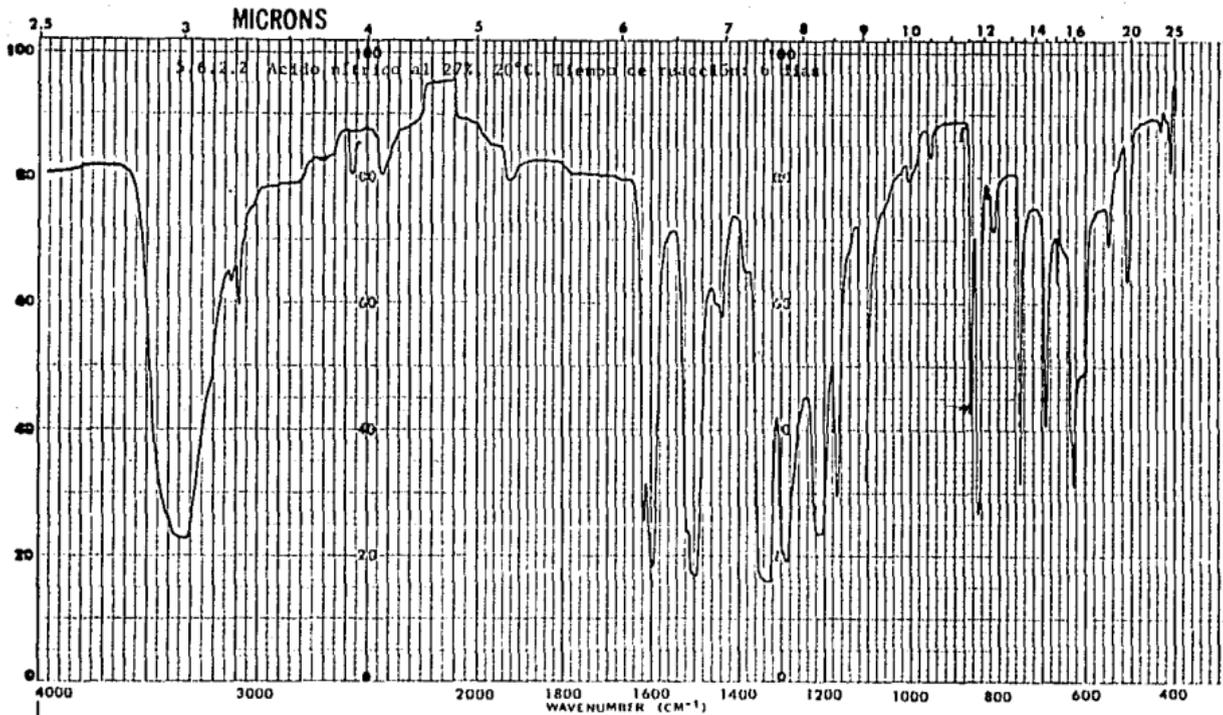
SAMPLE <input checked="" type="checkbox"/>  102 Benjamin Ruiz	SOLVENT <i>acetate</i> CONC CELL PATH PREPARED BY <i>air</i>	SCAN <i>6x4</i> SLEW <i>W</i> OPERATOR <i>Chuh</i> DATE <i>17-I-90</i> BY <i>STUT 1000</i>	SINGLE R. E.D. SPEED. ORD. EXP. LABORATORY REF. NO. <i>23325</i>	REMARKS. <div style="text-align: right;">1 58 1</div>
---	---	--	--	--

5.6.2 NITROSACION Y OXIDACION DE FENOL

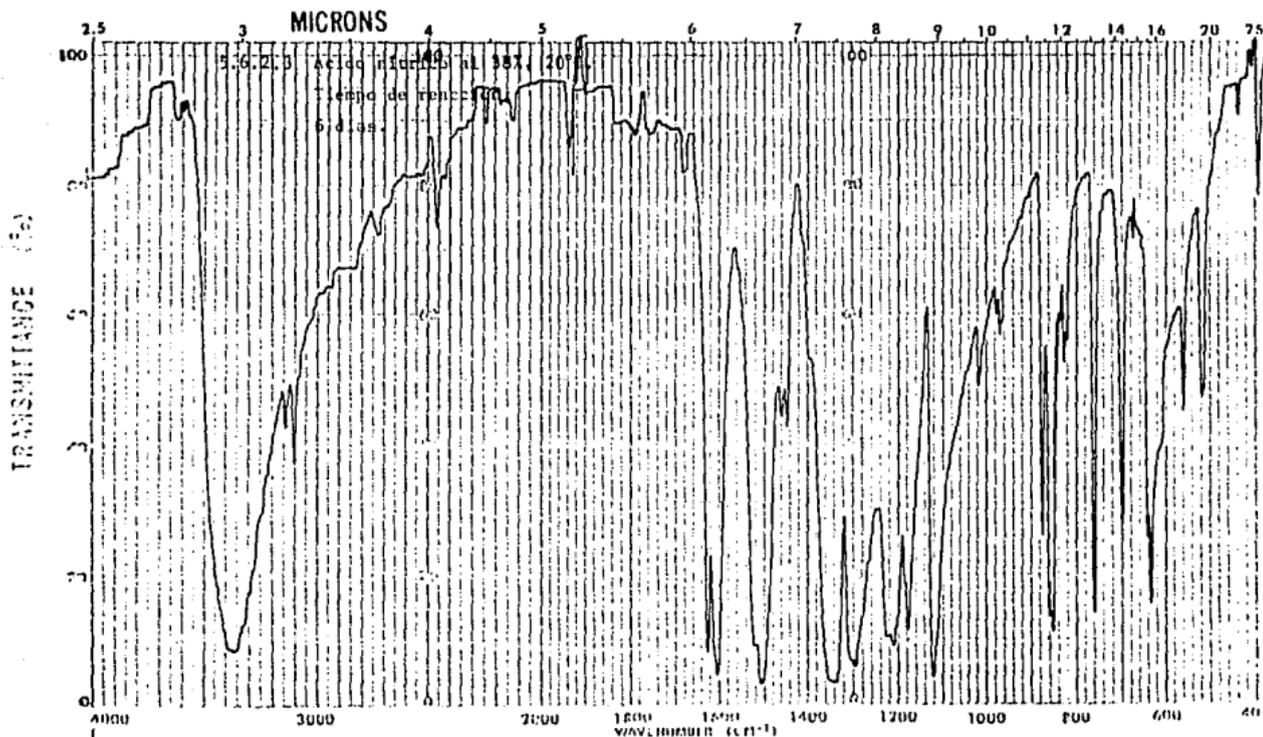
- 5.6.2.1 Acido nítrico al 23%, 40°C.
Tiempo de reacción: 1½ horas.
- 5.6.2.2 Acido nítrico al 27%, 20°C.
Tiempo de reacción: 6 días.
- 5.6.2.3 Acido nítrico al 38%, 20°C.
Tiempo de reacción: 6 días.



SAMPLE <i>M-1130</i>	SOLVENT <i>CCl₄</i>	SCAN <i>12</i>	SINGLE B. _____	REMARKS. <i>postlk</i>
	CONC. _____	SLIT <i>N</i>	T.D. SPEED. _____	
ORIGIN <i>G. Jaxels</i>	CELL PATH _____	OPERATOR <i>Harisch</i>	ORD. EXP. _____	- 09 -
	REFERENCE <i>MICF</i>	DATE <i>5-11-59</i>	T.CONST <i>1</i>	
	PERKIN ELMER	No. 5102-1000	REL. No. <i>22370</i>	

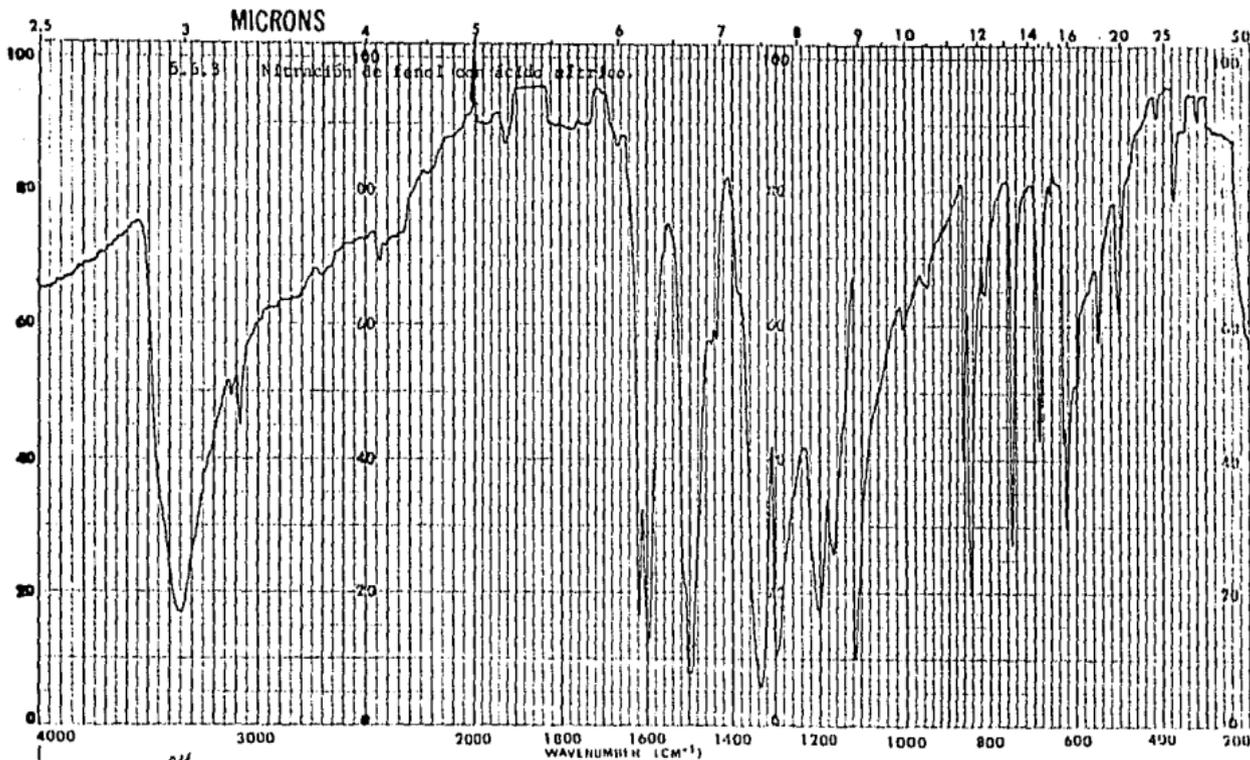


SAMPLE	SOLVENT	SCAN	SINGLE R.	REMARKS.
A-B-150	KBr	12	T.D. SPEED.	
CONC	---	SLIT	---	
CELL PATH	---	OPERATOR	ORD. EXP.	
REFERENCE	SIRZ	DATE	T.CONST	
ORIGIN	PERKIN ELMER	No. 5102-1000	REF. No. 223-17	postith



SAMPLE	G.	SOLVENT	KBr	SCAN	16	SINGLE D.		REMARKS.	
		CONC.	-	SET	✓	T.D. SPEED.		posible	
		CELL PATH	-	OPERATOR	Heisch	ORD. L.P.			
		REFERENCE	acc	DATE	17-1-90	T.CONST.	1		
ORIGIN	Benjamin Ruiz	PREPARED BY		PL. NO.	5102 1000	REF. No.	23314		

5.6.3 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO



SAMPLE <i>E</i> 0 003	SOLVENT <i>acetona</i>	SCAN <i>6</i>	SINGLE D.	REMARKS.
	CONC.	SLIT <i>W</i>	T.U. SPEED.	
ORIGIN <i>Benjamin Ruiz</i>	CELL PATH	OPERATOR <i>Chale</i>	ORD. EXP.	- 64 -
REFERENCE <i>air</i>	PERKIN ELMER	DATE <i>16-XI-89</i>	T.CONST.	
		No. 5107-1000	REF. No. <i>23758</i>	

5.6.4 4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

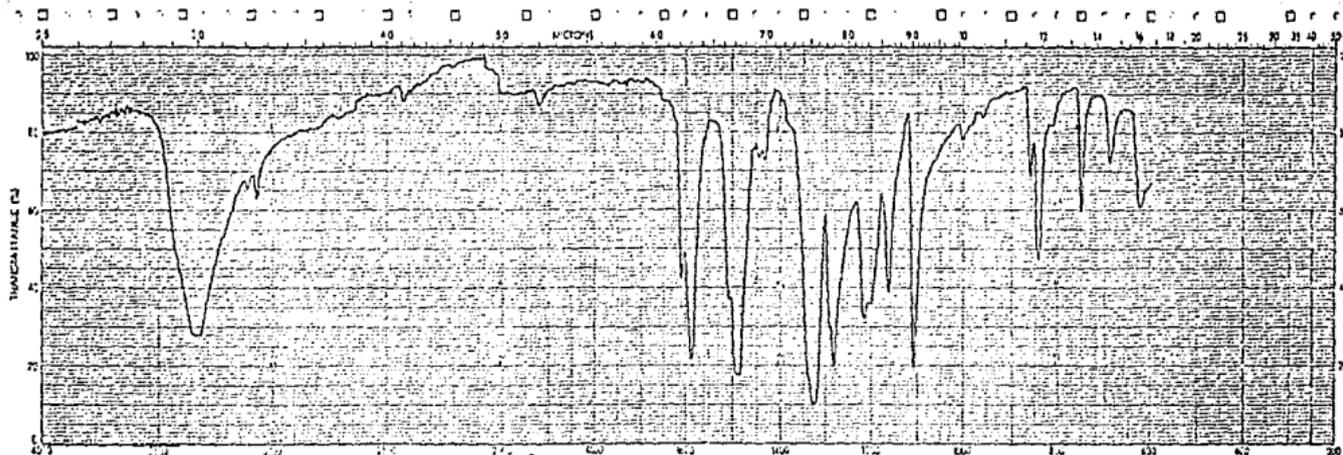
5.6.4.1 1-Cloro-4-nitrobenceno disuelto en metanol. Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 15 horas.

5.6.4.2 1-Cloro-4-nitrobenceno disuelto en metanol. Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 8 horas.

5.6.4.3 Reacción a alta presión; 5% de catalizador de cobre. Una mol de exceso de hidróxido de sodio en disolución.

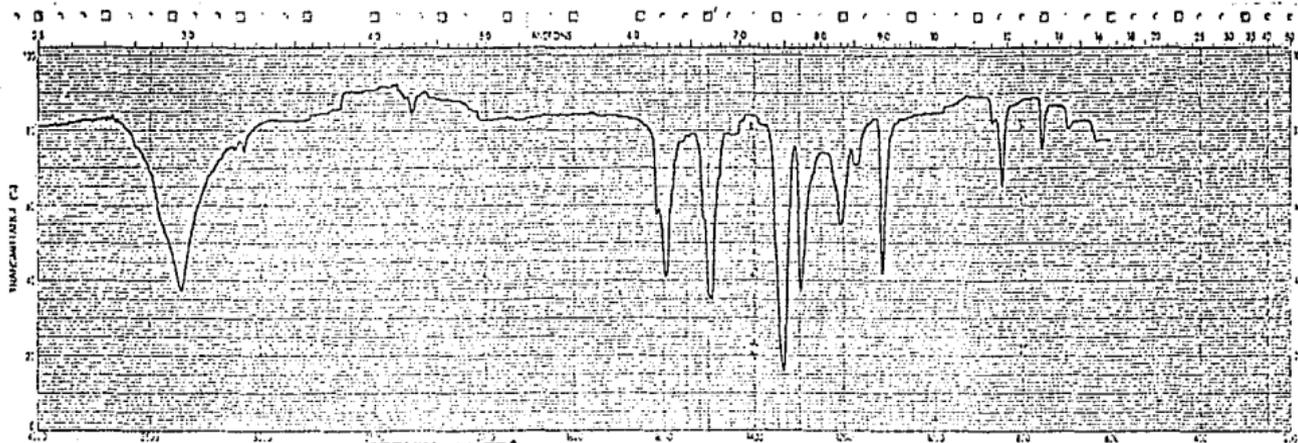
5.6.4.4 Reacción a alta presión; 3% de catalizador de cobre. 50 ml de agua.

5.6.4.1 1-Cloro-4-nitrobenzene disuelto en metanol. peróxido de hidrógeno. Reflujo: 15 horas.



SAMPLE # <u>6</u> ANALYST <u>Perkins</u>		PERKIN-ELMER® MODEL <u>K85</u> SERIAL # <u>1000</u> DATE <u>1964</u>		OPERATOR <u>Marink</u> DATE <u>1964</u> INSTRUMENT <u>K85</u> FILE NO. <u>del</u>	
---	--	---	--	--	--

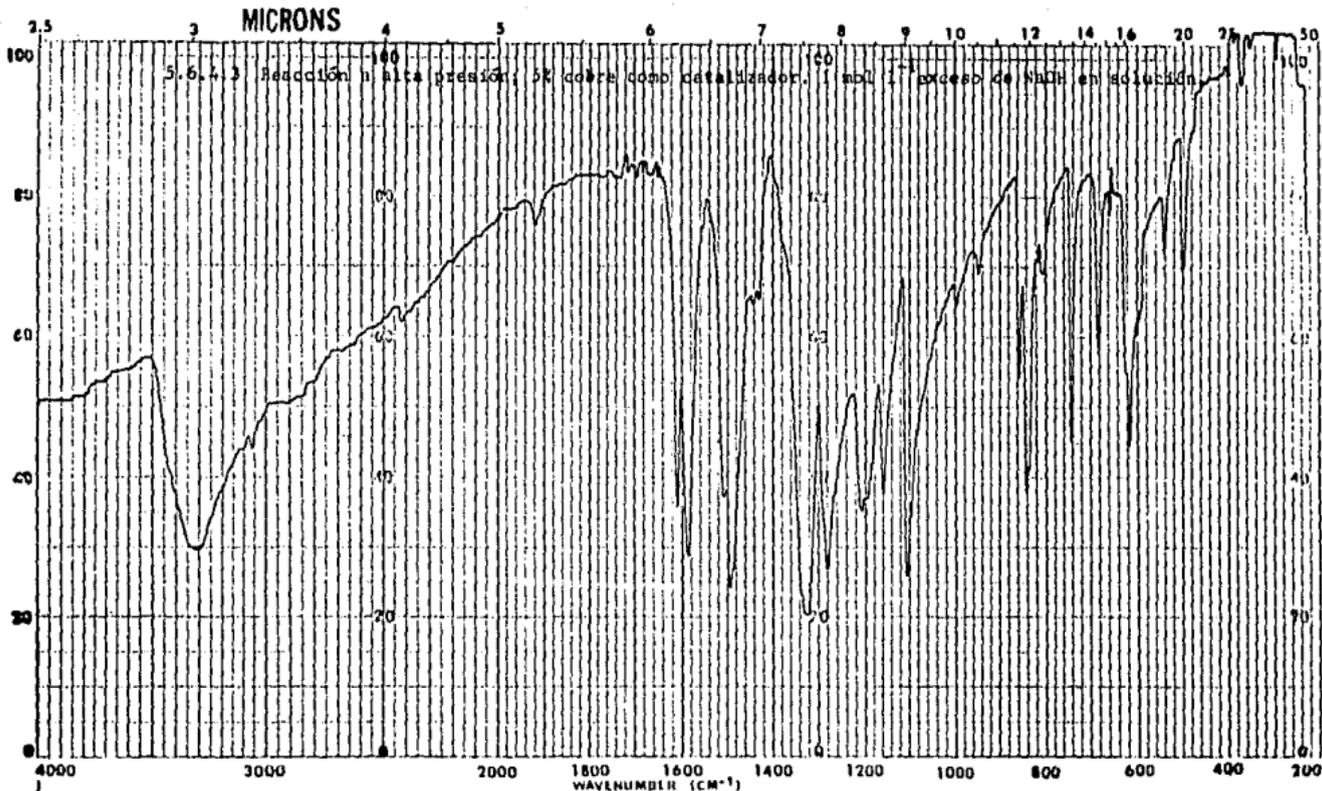
5.6.4.2 1-Cloro-4-nitrofenol disuelto en metanol. Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 8 horas.



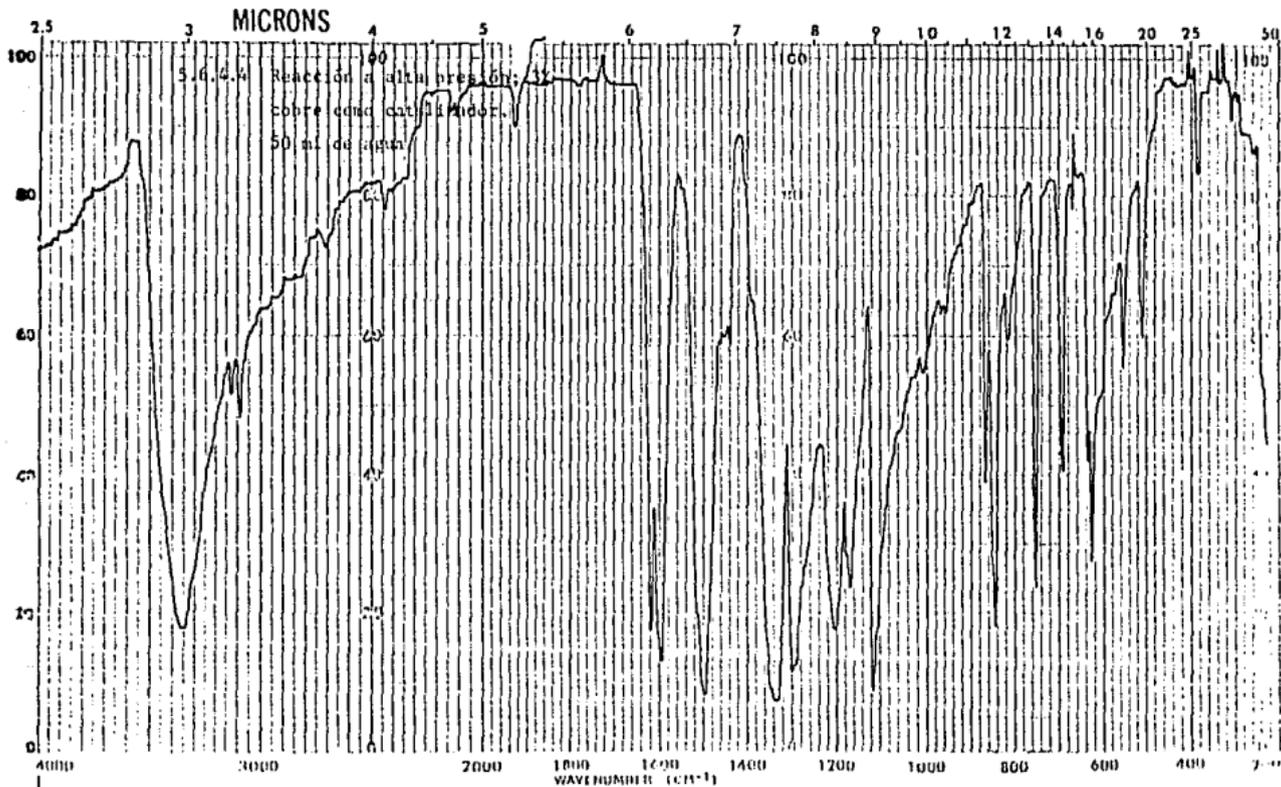
PERKIN-ELMER

DATE	ANALYST	INSTRUMENT	LABORATORY
3/1/68
...
...

Office: *Alcivela*
 Date: *3/1/68*
 Initials: *...*



SAMPLE F <chem>Oc1ccccc1</chem> ORIGIN <i>Benjamin Ruiz</i>	SOLVENT <i>Acetone</i> CONC _____ CELL PATH _____ REFERENCE <i>acet</i> PERKIN ELMER	SCAN <i>6x4</i> SLIT <i>W</i> OPERATOR <i>Chick</i> DATE <i>19-1-50</i> No. 5102-1000	SINGLE B. _____ T.D. SPEED. _____ ORD. EXP. _____ T.CONST _____ REF. No. <i>2339A</i>	REMARKS. _____ 1 68 1



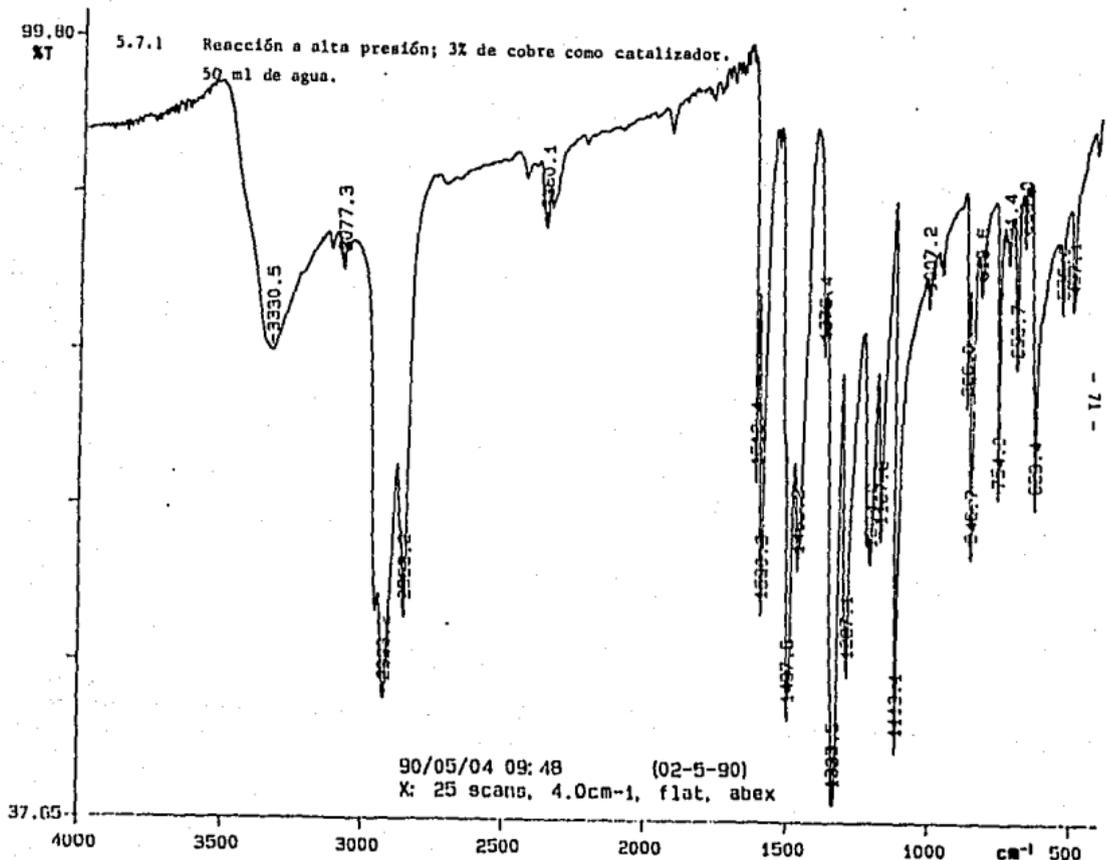
NAME:  N NO2 Benjamin Ruiz	SOLVENT: <i>pastilla</i> CONC: CELL PATH: RECHARGE: <i>aire</i> SPECIAL PREP:	SCAN: <i>4x4</i> FILE: OPERATOR: <i>Chick</i> DATE: <i>12-1-90</i> BY: 5107-1000	SINGLE B. I.D. SPEED: ORD. EXP. F.COEF. INT. NO. <i>23299</i>	REMARKS: <div style="text-align: right;">69</div>
--	---	--	---	--

5.7 ESPECTROS PRACTICOS DE INFRA-ROJO DEL 4-NITROFENOL
DISPERSO EN NUJOL

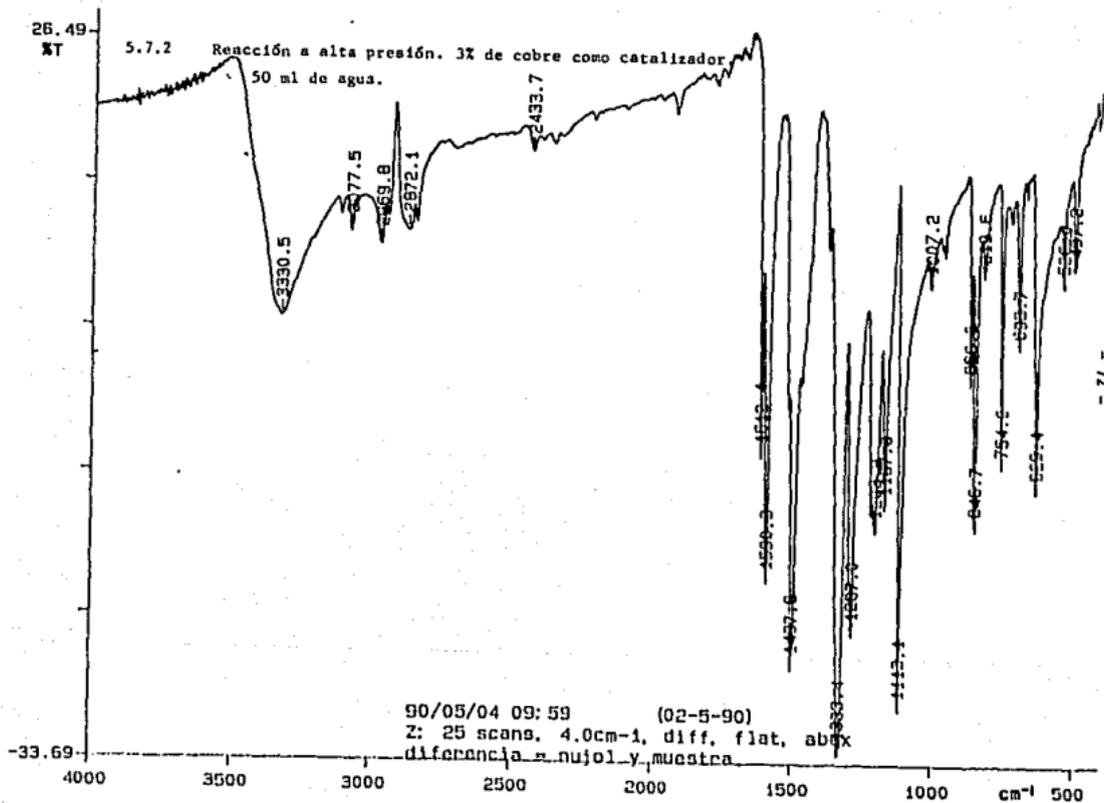
4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

- 5.7.1 Reacción a alta presión; 3% de catalizador de cobre.
50 ml de agua.
No se inhiben las bandas del medio dispersante (nujol).
- 5.7.2 Reacción a alta presión; 3% de catalizador de cobre.
50 ml de agua.
Se inhiben las bandas del medio dispersante (nujol).

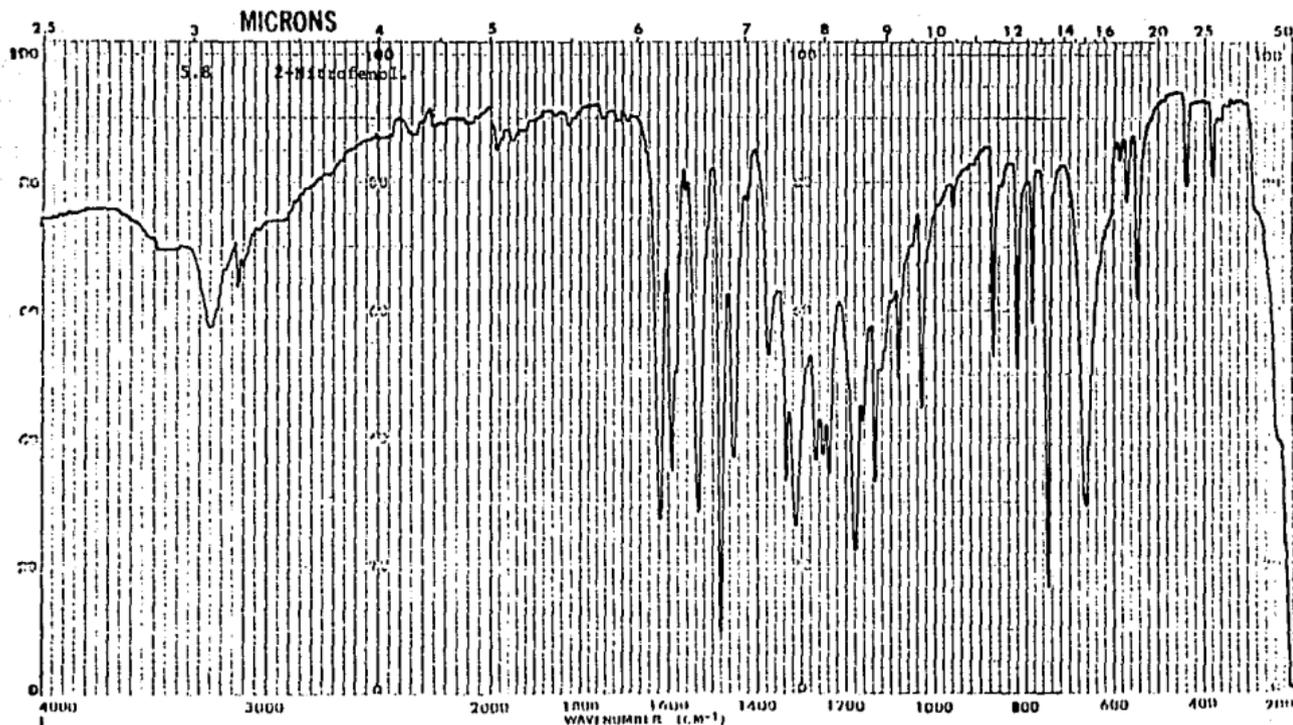
PERKIN ELMER



PERKIN ELMER



5.8 ESPECTRO DE INFRA-ROJO DEL 2-NITROFENOL

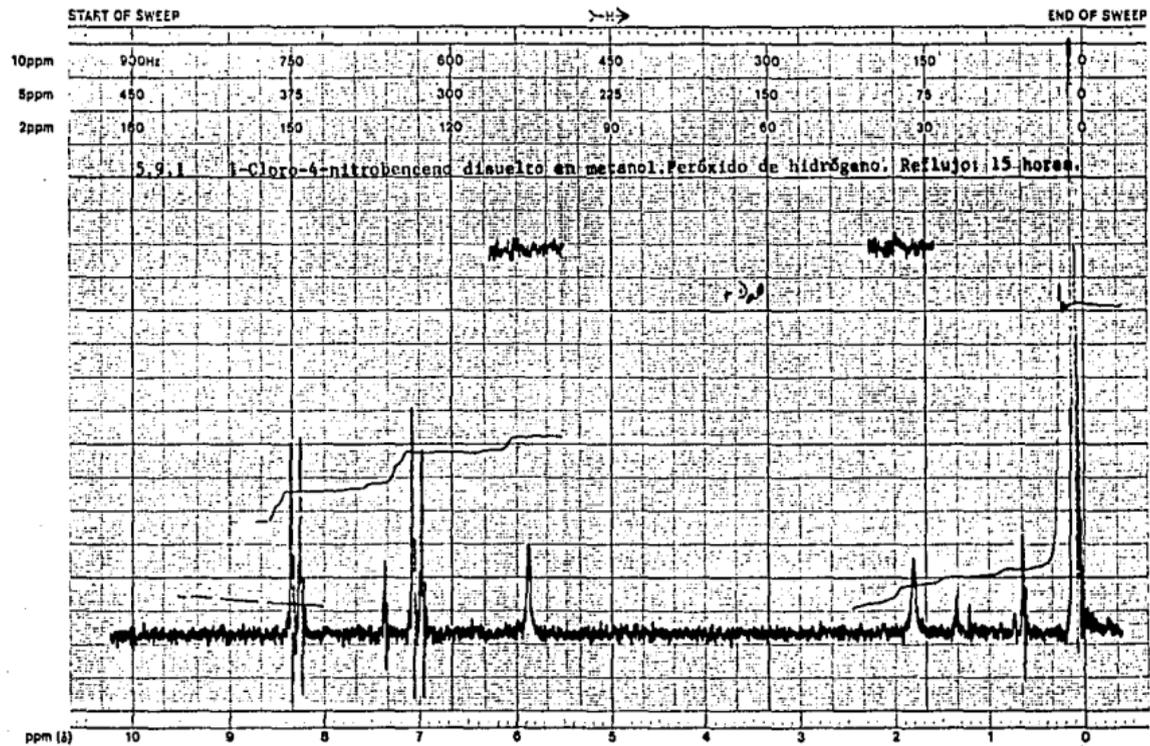


SAMPLE	SOLVENT <i>Petrol</i>	SCAN <i>6x4</i>	SINGLE B.	REMARKS.
K <chem>Oc1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem>	CONC	SLIT <i>W</i>	T.D. SPEED.	
BENCH <i>Benjamin Ruiz</i>	CELL PATH	OPERATOR <i>Cher</i>	ORD. EXP.	
	REFERENCE <i>air</i>	DATE <i>15-1-90</i>	T.CONST	
	TEMPERATURE	No. <i>5107 1000</i>	REF. No. <i>23302</i>	

5.9 ESPECTROS PRACTICOS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
REPORTADOS EN LA BIBLIOGRAFIA

4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

- 5.9.1 1-Cloro-4-nitrobenceno disuelto en metanol. Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 15 horas.
- 5.9.2 1-Cloro-4-nitrobenceno disuelto en metanol. Peróxido de hidrógeno. Reflujo: 8 horas.
- 5.9.3 Reacción a alta presión; 3% de cobre como catalizador.
50 ml de agua.
La muestra se disolvió en DMSO.
- 5.9.4 Reacción a alta presión; 3% de cobre como catalizador.
50 ml de agua.
La muestra se disolvió en CDCl_3 /DMSO.



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. 5.000 SWEEP TIME 5 min NUCLEUS H SAMPLE: 1-chloro-4-nitrobenzene OPERATOR Quinn

LOCK POWER _____ mG FILTER 6.6' sec SWEEP WIDTH 10 ppm ZERO REF. TMS DATE 1 - Jan 62

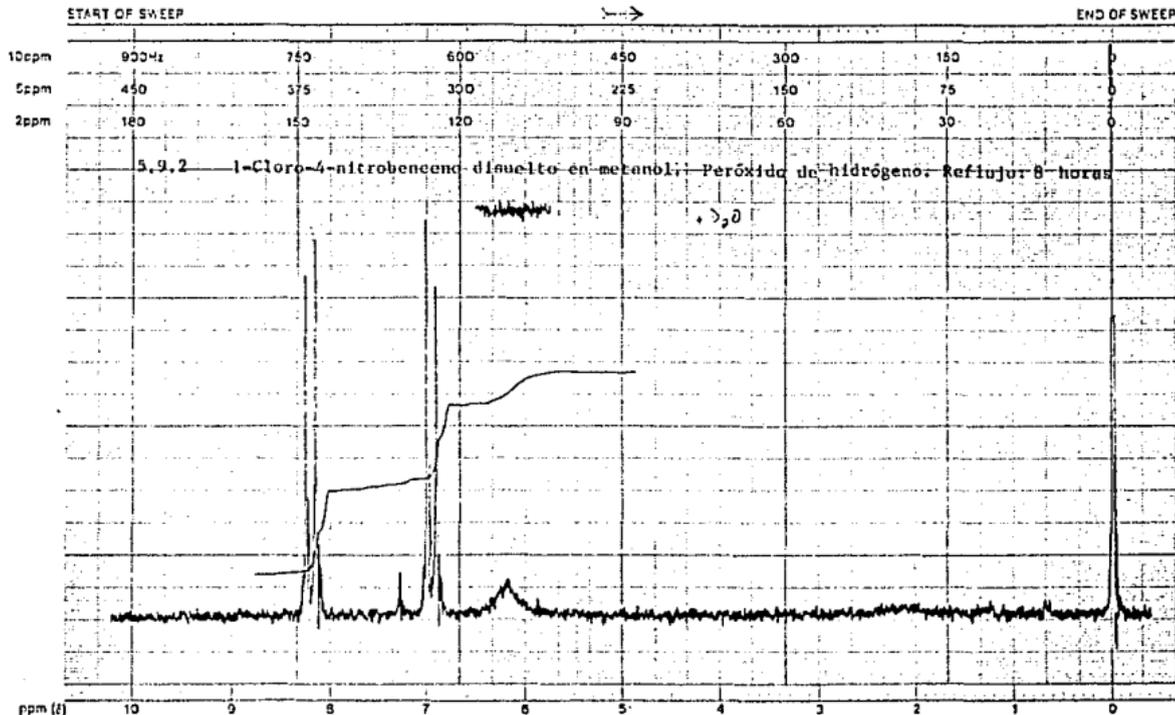
DECOUPLE POS. _____ ppm RF POWER 1 mG END OF SWEEP 0 ppm SAMPLE TEMP. _____ °C SOLVENT: CH₃OH SPECTRUM NO. 328

DECOUPLING POWER _____ mG



varian instrument division

palto alto, california



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL 4 e.c.e.p SWEEP TIME 5 min NUCLEUS H SAMPLE: 1-Cloro-4-nitrobenzeno OPERATOR Allyson
 LOCK POWER _____ mG FILTER c.e.s sec SWEEP WIDTH 10 ppm ZERO REF. TMS DATE 9-23-68
 DECOUPLE PCS. _____ ppm RF POWER c.e.s mG END OF SWEEP 0 ppm SAMPLE TEMP. 3 °C SOLVENT: MeOH SPECTRUM NO. 13718
 Note: Resolución muy pobre de 10 K en

EM-390 90 MHz NMR SPECTROMETER

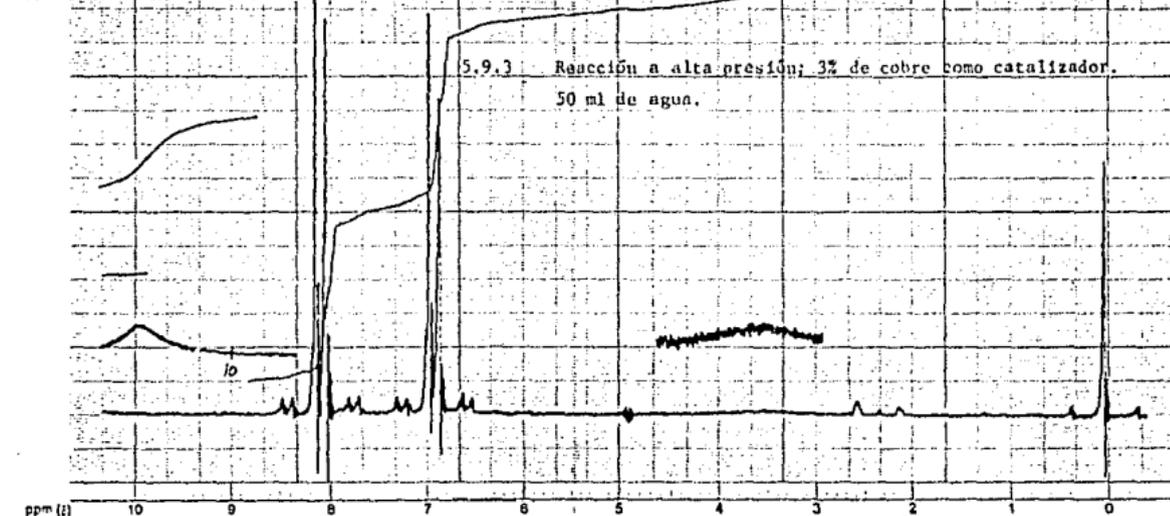
varian instrument division

palo alto, california

START OF SWEEP

END OF SWEEP

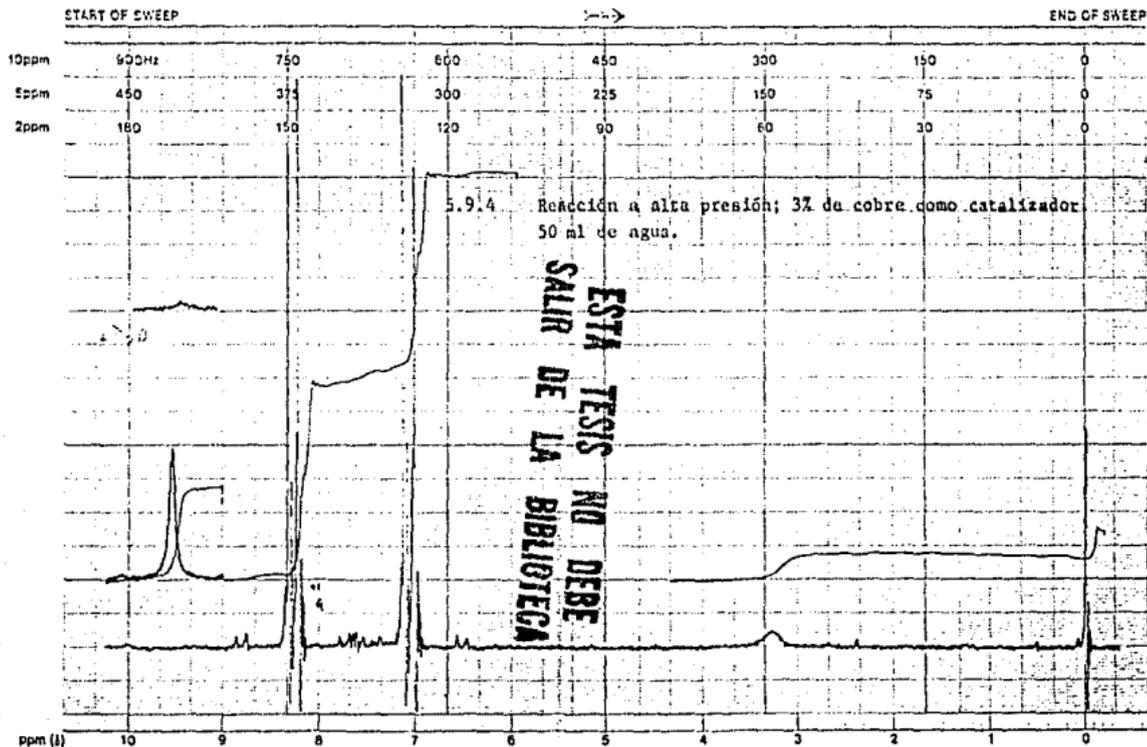
20ppm	1200Hz	1000	800	600	400	200	0
10ppm	600	500	400	300	200	100	0
5ppm	300	250	200	150	100	50	0
2ppm	120	100	80	60	40	20	0
1ppm	60	50	40	30	20	10	0
0.5ppm	30	25	20	15	10	5	0



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. _____ SWEEP TIME 5 min NUCLEUS H SAMPLE: NIW 1702 N OPERATOR TMS

LOCK POWER _____ mG FILTER _____ sec SWEEP WIDTH 10 ppm ZERO REF. TMS DATE 3-1-90

DECOUPLE PCS _____ ppm RF POWER _____ mG END OF SWEEP. 8.1 ppm SAMPLE TEMP. _____ C SOLVENT: D₂O SPECTRUM NO. _____



LOCK POS. _____ ppm SPECTRUM AMPL. 15.110 SWEEP TIME 5 min NUCLEUS 1 SAMPLE: 8 sample R OPERATOR: Alfonso

LOCK POWER. _____ mG FILTER 4.12 sec SWEEP WIDTH 10 ppm ZERD REF. 7.245 DATE: 12. I. 80

DECOUPLE POS. _____ ppm DECOUPLING POWER _____ mG RF POWER 1.15 mG END OF SWEEP 1.1 ppm SAMPLE TEMP. A °C SOLVENT: C-205 + 1450 SPECTRUM NO. 14266

6.0 ASPECTOS ECONOMICOS

Los presentes datos fueron tomados de las referencias (201 y - 205), donde se encuentran informados en dólares de Estados Unidos de North América. Son transcritos al tipo de cambio del día 28 de Agosto de 1990 (\$2,902.00 pesos 00/100 M.N. por dolar a la venta).

6.1 PRECIOS DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS (CONSIDERADOS EN ENERO 19 DE 1990).

	\$/Kg
ACIDO NITRICO	2 688
ACIDO SULFURICO	512
CARBON ACTIVADO	6 078
CLORURO DE METILENO	1 856
1-CLORO-4-NITROBENCENO	2 175
COBRE, 22 MESH, 99%	5 054
FENOL	2 688
SILICE, 200 MESH	24 248
HIDROXIDO DE SODIO	7 549
NITRITO DE SODIO	4 799
TOLUENO	956
2-NITROFENOL	7 679
4-NITROFENOL	8 957

6.2 COSTO APROXIMADO DE LAS MATERIAS PRIMAS USADAS
EN LAS DIVERSAS SINTESIS PARA OBTENER 10g DE PRODUCTO

6.2.1 NITRACION DE FENOL EN PRESENCIA DE ACIDO NITRICO
QUIMISORBIDO EN GEL DE SILICE:

FENOL	0.0159 Kg	\$ 42.72
CLORURO DE METILENO	0.4573	848.68
ACIDO NITRICO	0.0590	158.56
SILICE, 200 MESH	3.49 E-04	8.46
CARBON ACTIVADO	3.42 E-03	19.87
TOLUENO	1.47 E-04	0.14
		\$1 079.36

6.2.2 NITROSACION Y OXIDACION DEL FENOL

FENOL	0.0118 Kg	\$ 31.70
HIDROXIDO DE SODIO	0.0064	48.24
NITRITO DE SODIO	0.0127	54.67
ACIDO SULFURICO	0.0136	6.96
ACIDO NITRICO	0.0127	34.14
CARBON ACTIVADO	3.42 E-03	19.87
TOLUENO	1.47 E-04	0.14
		\$187.95

6.2.3 NITRACION DE FENOL CON ACIDO NITRICO

FENOL	0.0531	\$ 142.63
ACIDO NITRICO	0.0998	268.20
CARBON ACTIVADO	3.42 E-03	20.79
TOLUENO	1.47 E-04	0.14
		\$431.75

6.2.4 4-NITROFENOL A PARTIR DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

1-CLORO-4-NITROBENCENO	0.0163 Kg	\$ 35.50
COBRE	1.81 E-04	0.92
HIDROXIDO DE SODIO	0.0041	31.01
CARBON ACTIVADO	3.42 E-03	20.79
TOLUENO	1.47 E-04	0.14
		\$88.37

No se incluye costos fijos (energía, luz, gas, recursos humanos, etc.), ni los demás servicios generales.

Para considerar la presente investigación como proyecto de inversión inicial de un laboratorio, deberán estimarse los costos fijos, dependiendo de la zona geográfica, en relación con los servicios y restricciones ecológicas.

7.0 CONCLUSIONES

De los métodos analizados, el que parte de 1-Cloro-4-nitroben-
ceno (a alta presión y con 3% de cobre como catalizador) como materia
prima, es el que ofrece las mejores perspectivas en relación al objeti-
vo planteado.

Si bien el rendimiento es 5.6% menor en comparación con la ni-
trosación y oxidación con ácido nítrico al 38%, el tiempo de reacción
es 97.3% menor, lo cual disminuye notablemente su costo.

" POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU "

8.0 BIBLIOGRAFIA

- (1) Strauss, J.M.; The Nitroaromatic Group in Droug Design. Pharmacology and Toxicology (for Nonpharmacologists); American Chemical Society; Ind. Eng. Prod. Res. Dev.; 3 [18] 158-66 - (1979).
- (2) Bretherick, L.; Hazard in the Chemical Laboratory; 3rd edition; - Royal Society of Chemistry; London; (1987).
- (3) The Merck Index; 10th edition; Merck and Co., Inc.; Rahway, New - Jersey (1983).
- (4) Chemical Abstract. Subjet Index. [81] P 14244s (1974).
- (5) Chemical Abstract. Subjet Index. [88] 8575d (1978).
- (6) Chemical Abstract. Subjet Index. [69] P 107451g (1968).
- (7) Chemical Abstract. Subjet Index. [104] 161283a (1986).
- (8) Chemical Abstract. Subjet Index. [78] 164069r (1973).
- (9) Chemical Abstract. Subjet Index. [44] 7567h (1950).
- (10) Chemical Abstract. Subjet Index. [105] P 42376u (1986).
- (11) Chemical Abstract. Subjet Index. [46] 9995c (1952).
- (12) Chemical Abstract. Subjet Index. [44] 1685d (1950).
- (13) Chemical Abstract. Subjet Index. [44] 7567h (1950).
- (14) Chemical Abstract. Subjet Index. [44] 2212b (1950).
- (15) Chemical Abstract. Subjet Index. [56] 9925e (1962).
- (16) Chemical Abstract. Subjet Index. [104] P 88105n (1986).
- (17) Chemical Abstract. Subjet Index. [101] 211569j (1984).
- (18) Chemical Abstract. Subjet Index. [105] P 98146m (1986).
- (19) Chemical Abstract. Subjet Index. [98] 35146c (1983).
- (20) Chemical Abstract. Subjet Index. [81] 37891q (1974).

- (21) Chemical Abstract. Subject Index. [95] 203598k (1981).
- (22) Chemical Abstract. Subject Index. [103] 22744t (1985).
- (23) Chemical Abstract. Subject Index. [74] 4398h (1971).
- (24) Chemical Abstract. Subject Index. [43] 12471 (1949).
- (25) Chemical Abstract. Subject Index. [74] 150164y (1971).
- (26) Chemical Abstract. Subject Index. [91] 148354t (1979).
- (27) Chemical Abstract. Subject Index. [19] 749¹ (1925).
- (28) Chemical Abstract. Subject Index. [19] 1639³ (1925).
- (29) Chemical Abstract. Subject Index. [19] 1793³ (1925).
- (30) Chemical Abstract. Subject Index. [19] 2145¹ (1925).
- (31) Chemical Abstract. Subject Index. [19] 3616² (1925).
- (32) Chemical Abstract. Subject Index. [41] 5745c (1947).
- (33) Chemical Abstract. Subject Index. [47] 5710e (1953).
- (34) Chemical Abstract. Subject Index. [91] 165448u (1979).
- (35) Chemical Abstract. Subject Index. [96] 73169d (1982).
- (36) Chemical Abstract. Subject Index. [101] 80674q (1984).
- (37) Chemical Abstract. Subject Index. [102] 224513g (1985).
- (38) Chemical Abstract. Subject Index. [99] 29902a (1983).
- (39) Chemical Abstract. Subject Index. [97] 42458p (1982).
- (40) Chemical Abstract. Subject Index. [88] 8575d (1978).
- (41) Chemical Abstract. Subject Index. [57] 1951h (1962).
- (42) Chemical Abstract. Subject Index. [60] 12886b (1964).
- (43) Chemical Abstract. Subject Index. [93] 139897m (1980).
- (44) Chemical Abstract. Subject Index. [99] 112893u (1983).
- (45) Chemical Abstract. Subject Index. [81] P 46389j (1974).
- (46) Chemical Abstract. Subject Index. [105] P 34087k (1986).

- (47) Chemical Abstract. Subject Index. [95] P 199783x (1981)
- (48) Chemical Abstract. Subject Index. [98] P 212559n (1983).
- (49) Chemical Abstract. Subject Index. [100] P 153104v (1984).
- (50) Chemical Abstract. Subject Index. [95] 17569b (1981).
- (51) Chemical Abstract. Subject Index. [101] P 186952u (1984).
- (52) Chemical Abstract. Subject Index. [48] 5729d (1954).
- (53) Chemical Abstract. Subject Index. [68] 35276a (1968).
- (54) Chemical Abstract. Subject Index. [75] 78445s (1971).
- (55) Chemical Abstract. Subject Index. [40] 1755⁶ (1946).
- (56) Chemical Abstract. Subject Index. [72] 104192s (1970).
- (57) Chemical Abstract. Subject Index. [100] P 93503n (1984).
- (58) Chemical Abstract. Subject Index. [100] P 76309m (1984).
- (59) Chemical Abstract. Subject Index. [101] P 179954t (1984).
- (60) Chemical Abstract. Subject Index. [98] P 188075d (1983).
- (61) Chemical Abstract. Subject Index. [90] 45982s (1979).
- (62) Chemical Abstract. Subject Index. [104] P 41998r (1986).
- (63) Chemical Abstract. Subject Index. [103] P 62459k (1985).
- (64) Chemical Abstract. Subject Index. [93] P 104825j (1980).
- (65) Chemical Abstract. Subject Index. [95] 146369k (1981).
- (66) Chemical Abstract. Subject Index. [62] 5781b (1965).
- (67) Chemical Abstract. Subject Index. [106] P 45744u (1987).
- (68) Chemical Abstract. Subject Index. [88] 116227a (1978).
- (69) Chemical Abstract. Subject Index. [31] 430⁴ (1937).
- (70) Chemical Abstract. Subject Index. [96] 82488j (1982).
- (71) Chemical Abstract. Subject Index. [65] 14043g (1966).

- (72) Chemical Abstract. Subject Index. [60] 13504p (1964).
- (73) Chemical Abstract. Subject Index. [62] 760g (1965).
- (74) Chemical Abstract. Subject Index. [82] 57271m (1975).
- (75) Chemical Abstract. Subject Index. [82] 46073x (1975).
- (76) Chemical Abstract. Subject Index. [99] 47130b (1983).
- (77) Chemical Abstract. Subject Index. [16] 1370⁴ (1922).
- (78) Chemical Abstract. Subject Index. [16] 1101⁹ (1922).
- (79) Chemical Abstract. Subject Index. [105] 11985n (1986).
- (80) Chemical Abstract. Subject Index. [104] 161067h (1986).
- (81) Chemical Abstract. Subject Index. [61] P 7710f (1964).
- (82) Chemical Abstract. Subject Index. [90] P 182792y (1979).
- (83) Chemical Abstract. Subject Index. [39] 5533⁵ (1945).
- (84) Chemical Abstract. Subject Index. [48] 14267g (1954).
- (85) Chemical Abstract. Subject Index. [98] P 217466q (1983).
- (86) Chemical Abstract. Subject Index. [106] 80208u (1987).
- (87) Chemical Abstract. Subject Index. [70] 68766e (1969).
- (88) Chemical Abstract. Subject Index. [70] 68768g (1969).
- (89) Chemical Abstract. Subject Index. [75] 64323p (1971).
- (90) Chemical Abstract. Subject Index. [78] 58861h (1973).
- (91) Chemical Abstract. Subject Index. [98] P 107957t (1983).
- (92) Chemical Abstract. Subject Index. [102] 149882w (1985).
- (93) Chemical Abstract. Subject Index. [75] 21094x (1971).
- (94) Chemical Abstract. Subject Index. [66] 18915z (1967).
- (95) Chemical Abstract. Subject Index. [71] 102284d (1969).
- (96) Chemical Abstract. Subject Index. [104] 19874a (1986).

- (97) Chemical Abstract. Subject Index. [104] 47057e (1986).
- (98) Chemical Abstract. Subject Index. [26] 2764⁵ (1932).
- (99) Chemical Abstract. Subject Index. [58] 7164f (1963).
- (100) Chemical Abstract. Subject Index. [103] 157187j (1985).
- (101) Chemical Abstract. Subject Index. [61] 4740a (1964).
- (102) Chemical Abstract. Subject Index. [34] 4605⁹ (1940).
- (103) Chemical Abstract. Subject Index. [99] 191556n (1983).
- (104) Chemical Abstract. Subject Index. [102] 109688f (1985).
- (105) Chemical Abstract. Subject Index. [36] 5554⁸ (1942).
- (106) Chemical Abstract. Subject Index. [59] 2114d (1963).
- (107) Chemical Abstract. Subject Index. [81] 73244q (1974).
- (108) Chemical Abstract. Subject Index. [97] P 145790v (1982).
- (109) Chemical Abstract. Subject Index. [49] 656d (1955).
- (110) Chemical Abstract. Subject Index. [49] 7880d (1955).
- (111) Chemical Abstract. Subject Index. [46] 1282f (1952).
- (112) Chemical Abstract. Subject Index. [47] 16165b (1953).
- (113) Chemical Abstract. Subject Index. [49] 5750e (1950).
- (114) Chemical Abstract. Subject Index. [47] 101651 (1953).
- (115) Chemical Abstract. Subject Index. [88] 104057u (1978).
- (116) Chemical Abstract. Subject Index. [98] 121187y (1983).
- (117) Chemical Abstract. Subject Index. [38] 4372⁵ (1944).
- (118) Chemical Abstract. Subject Index. [38] 2556⁵ (1944).
- (119) Chemical Abstract. Subject Index. [46] P 7280b (1952).
- (120) Chemical Abstract. Subject Index. [45] 10473d (1951).
- (121) Chemical Abstract. Subject Index. [88] P 137348f (1978).

- (122) Chemical Abstract. Subject Index. [90] 174134v (1979).
- (123) Chemical Abstract. Subject Index. [90] 156595s (1979).
- (124) Chemical Abstract. Subject Index. [94] 89562w (1981).
- (125) Chemical Abstract. Subject Index. [94] 213877u (1981).
- (126) Chemical Abstract. Subject Index. [94] P 126851n (1981).
- (127) Chemical Abstract. Subject Index. [74] 49049q (1971).
- (128) Chemical Abstract. Subject Index. [100] 158245b (1984).
- (129) Chemical Abstract. Subject Index. [48] 13238d (1954).
- (130) Chemical Abstract. Subject Index. [98] 202843m (1983).
- (131) Chemical Abstract. Subject Index. [72] P 69017q (1970).
- (132) Chemical Abstract. Subject Index. [62] 5023a (1965).
- (133) Chemical Abstract. Subject Index. [99] 202362z (1983).
- (134) Chemical Abstract. Subject Index. [99] 112893u (1983).
- (135) Chemical Abstract. Subject Index. [72] 124351w (1970).
- (136) Chemical Abstract. Subject Index. [91] 148354t (1979).
- (137) Chemical Abstract. Subject Index. [102] 181864c (1985).
- (138) Chemical Abstract. Subject Index. [90] 120778q (1979).
- (139) Chemical Abstract. Subject Index. [97] 77774r (1982).
- (140) Chemical Abstract. Subject Index. [46] P 3709b (1952).
- (141) Chemical Abstract. Subject Index. [68] 19912z (1968).
- (142) Chemical Abstract. Subject Index. [69] 96586u (1968).
- (143) Chemical Abstract. Subject Index. [74] 41385a (1971).
- (144) Chemical Abstract. Subject Index. [67] 116130e (1967).
- (145) Chemical Abstract. Subject Index. [69] 107510t (1968).
- (146) Chemical Abstract. Subject Index. [66] 18915z (1967).

- (147) Chemical Abstract. Subject Index. [71] 102284d (1969).
- (148) Chemical Abstract. Subject Index. [69] 107510t (1968).
- (149) Chemical Abstract. Subject Index. [99] 58261w (1983).
- (150) Chemical Abstract. Subject Index. [99] 58626u (1983).
- (151) Chemical Abstract. Subject Index. [45] 2620g (1951).
- (152) Morrison, R.T. and Boyd, R.N.; Química Orgánica; 2^a edición; Addison-Wesley Iberoamericana; México (1987).
- (153) Stretwieser, A. Jr. and Heathcock, C. H.; Química Orgánica; Editorial Interamericana, S.A. de C.V.; México (1979).
- (154) Wingrove, A. S. and Boyd, R. N.; Química Orgánica; 2^a edición; Addison-Wesley Iberoamericana; México (1969).
- (155) Wingrove, A. S. and Caret, R. L.; Química Orgánica; Harla Harper and Row Latinoamericana; México (1981).
- (156) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 1; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1967).
- (157) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 2; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1969).
- (158) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 3; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1972).
- (159) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 4; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1974).
- (160) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 5; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1975).
- (161) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 6; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1977).
- (162) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 7; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1979).

- (163) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 8; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1980).
- (164) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 9; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1981).
- (165) Fieser, L. F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis; vol. 10; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1982).
- (166) Fieser, M.; Fieser and Fieser's; Reagents for Organic Synthesis; vol. 11; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1984).
- (167) Fieser, M.; Fieser and Fieser's; Reagents for Organic Synthesis; vol. 12; John Wiley and Sons, Inc.; New York (1986).
- (168) Overtani, M. et al; Tetrahedron Letters; [23] 4315 (1982).
- (169) Hey, D. H. et al; Journal Chemical Society; 4579 (1962).
- (170) Anderson, A. G. Jr.; et al; Journal Organic Chemistry; [122] 1193 (1957).
- (171) Kurz, M. E. et al; Journal Organic Chemistry; [38] 2271, (1973).
- (172) Olah, G. A. and Lin, H. C.; Synthesis, 488 (1973).
- (173) Bordwell, F. G. and Garbish, E. W.; American Society [82] 3588 (1960)
- (174) Tao, E. V. P. and Christie, C. F. Jr.; Org. Prep. Proc. Int. [4] 300 (1972).
- (175) Campbell, K. N. et al; American Society; [75] 2400 (1953).
- (176) Crivello, J. V.; Journal Organic Chemistry; [46] 3056 (1981).
- (177) Riordan, J. F. et al; American Society; [88] 4104 (1966).
- (178) Kuhn, S. J. and Olah, G.A.; American Society [83] 4564 (1961).
- (179) Olah, G. A. and Kuhn, S. J.; Procedure Submitted to Organic Synthesis
- (180) Olah, G. A. and Lin, H. C.; Synthesis, 444 (1974).

- (181) Coon, C. L. et al; Journal Organic Chemistry [38] 4243 (1973).
- (182) Bacharach, G.; American Society; [49] 1522 (1927).
- (183) Anderson, A. G.; Nelson, Jr. J. A. and Tazoma, J. J.; Journal American Society; [75] 4980 (1953).
- (184) Williams, K. I. H. et al; American Society; [82] 3982 (1960).
- (185) Gaoni, I. and Sondheimer, F.; American Society; [86] 521 (1964).
- (186) Calder, I. C. et al; Journal Chemical Society; (C) 1041 (1967).
- (187) Pearson, D. E. et al; Synthesis; 621 (1976).
- (188) Effenberger, F. and Geke, J.; Synthesis; 40 (1975).
- (189) Harris, G.; Dictionary of Organic Compounds; 4th edition; vol. 4; Oxford University Press; New York (1965)
- (190) Oil, Paint Drug Repr.; [190] 16 (1966).
- (191) Kirk, Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology; vol. 13, 888-94 pp. (1963).
- (192) Croggins, P. H.; Unit Process in Organic Synthesis; 4th edition; Mc Graw-Hill Book Co., Inc.; New York (1952).
- (193) Rodd, E. H.; Chemistry of Carbon Compounds; vol. 3, part A; Elsevier Publishing Co., New York (1954).
- (194) Feigl, F.; Spot Test in Organic Analysis; 5th edition; Elsevier Publishing Co.; New York (1956).
- (195) Snell, F. D. and Snell. C. T.; Colorimetric Methods of Analysis; 3rd edition; vol. 3 and 4, part D; Van Nostrand Co., Inc.; Princeton, New Jersey (1954).
- (196) Tapia, R.; Torres, G. and Valderrama, J. A.; Nitric Acid on Silica-gel; a useful nitrating reagent for activated aromatic compounds; Synthetic Communication, 16 [6] 681-7 (1986).
- (197) Sabato, A.; Yacimientos Petrolíferos Fiscales. Boletín Informativo Petrolero; 301 [277] 59-67; Buenos Aires (1950).

- (198) Bogoslovskii, E. M. and Mamutov, S. Kh.; Increment Yield of 4-Nitrofenol. Nauch. Issledovatel. Truddy Moskov. Tekstil Inst. 8, No. 1, 104 (1939).; Khim. Referat. Zhor. (1940), No. 2, 27.
- (199) Moore, J. A. and Dalrymple, D. L.; Experimental Methods of Organic Chemistry, 2nd edition; W. B. Saunders Co.; - Philadelphia (1976).
- (200) Becker, H. et al; Organicum Practical Handbook of Organic Chemistry; english traslation by B. L. Hazzard (1973).
- (201) Harris, G.; Dictionary of Organic Compounds; 4th edition; vol. 4; Oxford University Press; New York (1965).
- (202) Pourchet, C. J.; The Aldrich Library Infra-Red Spectra; 3rd edition. Aldrich Chemical Company Inc. Wisconsin (1981).
- (203) The Sadtler Standard Spectra. Nuclear Magnetic Resonance Spectra. Sadtler Research Laboratories. Philadelphia (1969).
- (204) Chemical Marketing Reporter; Newspaper; Schell Publishing Company Inc.; 32-40 pp.; January 19 (1990).
- (205) Aldrich; Aldrich Chemical Company Inc.; Milwaukee (1989).
- (206) Solorio, T. S. and Hernández, Q. M. A.; Revista de la Sociedad Química Mexicana; 3 [28] 102-4; México(1984).
- (207) Crook, E. H.; Mc Donnell, R. P.; Mc Nully S. T. Ind. Eng. Chem. Prod. Reg. Dev. 2 [14] (1975).
- (208) Association of Official Analytical Chemists; 13a. edition. Washington D. C. 117 (1984).