

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

CROMATOGRAFIA DE CICLOHEXANONAS SUSTITUIDAS

186

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

FERMIN GARRIDO VIZCARRA

México, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis

1976

MIT

188



QUINICA

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Raúl Cetina Rosado
Vocal	Quím. Carlos Kobeh Hedere
Secretario	M. en C. Francisco Lara Ochoa
Primer Suplente	Dr. Carlos Guerrero Ruiz
Segundo Suplente	Quím. Manuel Rubio Arroyo

Esta Tesis se desarrolló en el Instituto de --
Química de la Universidad Nacional Autónoma de
México, bajo la dirección del Dr. Raúl Cetina -
Rosado, el M. en C. Francisco Lara Ochoa y el -
M. en C. Javier Taboada Ramírez.

A Mi Padre

FERMIN GARRIDO GAMBOA

A la Memoria de Mi Madre

ANA MA. VIZCARRA DE GARRIDO

A Mis Hermanos

MARTHA

AGUSTIN

ANA MARIA

INDICE

- I. Introducción
- II. Antecedentes
- III. Teoría
- IV. Parte Experimental
- V. Resultados
- VI. Conclusiones
- VII. Bibliografía

ABREVIATURAS

Ag	Area de la sección transversal de la columna vacía
F _o	Caudal de la fase móvil a la temperatura y presión de salida de la columna
ΔG_s	Energía libre de disolución
ΔH_s	Calor de disolución
J	Factor de correlación del gradiente de presión
K	Coefficiente de reparto
K _B	Constante de Bunsen
L	Longitud de la columna
P _i	Presión a la entrada de la columna
P _o	Presión a la salida de la columna
ΔS_s	Entropía de disolución
T	Temperatura absoluta
t _M	Tiempo de retención observado para un componente no retenido - (tiempo muerto)
t _r	Tiempo de retención
V _g	Volumen específico de retención
V _L	Volumen de la fase líquida en la columna
V _M	Volumen de retención para un componente no adsorbido
V _N	Volumen absoluto de retención
V _R	Volumen de retención
V' _R	Volumen reducido de retención
V ^o _R	Volumen corregido de retención
w _L	Peso de la fase líquida en la columna
ρ_L	Densidad de la fase líquida en la columna a su temperatura

INTRODUCCION

Una de las aplicaciones de la cromatografía en fase vapor - con grandes perspectivas de desarrollo, es la determinación de parámetros fisicoquímicos. La simplicidad de la técnica y su rapidez la hace atractiva como un medio eficiente de investigación.

Existen reportados en la literatura determinaciones de constantes físicas por el método cromatográfico, los cuales son congruentes con los resultados obtenidos por medidas de equilibrio líquido-vapor y métodos abulloscópicos.

Los métodos abulloscópicos y de equilibrio presentan un gran problema en los cálculos de los parámetros ya que las sustancias que se utilizan deben tener un alto grado de pureza. Cuando se trabaja con -- sustancias orgánicas como son las ciclohexanonas, éstas tienden a oxidarse por el efecto del oxígeno atmosférico en presencia de la luz solar que exigiría purificarlas constantemente.

El método cromatográfico tiene las siguientes ventajas:

Es un método fácil, rápido y versátil en cuanto a la manipulación de pequeñas cantidades de sustancia que por lo regular no han de ser puras siempre y cuando la impureza no sea muy similar a la sustancia por determinar de tal manera que afecta la lectura de su tiempo de retención como se verá más adelante.

Algunas de las propiedades que se pueden determinar en la - cromatografía en fase vapor es la distribución de equilibrio de solutos volátiles entre las fases gaseosa y líquida. A partir de la constante fundamental del equilibrio líquido-gas, (K de equilibrio) y el coeficiente de reparto K , se derivan los otros parámetros como son:

Energía libre, entalpia y entropia, que son los parámetros físico-químicos que se determinaron en este trabajo.

ANTECEDENTES

El calor de solución de un soluto volátil en un solvente no volátil puede ser determinado por cromatografía en fase vapor, sin tener necesidad de preparar las muestras con una pureza muy rigurosa. Littlewood (1) y colaboradores fueron los primeros en demostrar que los trazos de V_g ant $1/T$ para un compuesto dado es una línea recta, y la pendiente de este trazo es una función del calor de disolución. Define el volumen específico de retención como el volumen de retención neto por gramo de fase líquida ajustados a 0° C y se relaciona con el coeficiente de partición por la expresión siguiente:

$$V_g = \frac{273 V_N}{T W_L} = \frac{273 K}{T} \quad (1)$$

El factor $273/T$ desaparece cuando el volumen específico de retención se toma a la temperatura de la columna en vez de 0° C.

Se ha derivado expresiones que relacionen los calores de solución con el volumen específico de retención, el coeficiente de partición y el coeficiente de actividad con la temperatura, en los trabajos de Littlewood (1), Anderson (2), Hoore (3), Knox (4), Mellado (5) y Porter (6). En los trabajos de Littlewood el calor de solución se relaciona con el volumen específico de retención y el coeficiente de partición por las ecuaciones siguientes:

$$\log V_g \rho_L = \frac{-\Delta H_s}{2.303 RT} + C_1 \quad (2)$$

$$\log K = \frac{\Delta H_s}{2.303 RT} + C_2 \quad (3)$$

En las que se mide V_g a la temperatura de la columna. Derivando la ecuación (2) con respecto a $1/T$

$$\frac{d \log V_g}{d 1/T} - \frac{T^2}{d} \frac{d \log \rho_L}{dT} = \frac{-\Delta H_s}{2.303 R} \quad (4)$$

resolviendo para el calor de solución obtenemos

$$\Delta H_s - 2.303 R (Sv - T^2 \frac{d \log \rho_L}{dT}) \quad (5)$$

6

$$\Delta H_s = -R \cdot 2.303 Sv + (T^2/V_L \frac{d V_L}{dT}) \quad (6)$$

En donde Sv es la pendiente del trazo de V_g ante $1/T$, suponiendo constante ante T_e

Diferenciando la ecuación (3) con respecto a $1/T$

$$\Delta H_s = - 2.303 R Sk$$

En la cual Sk es la pendiente del trazo de $\log K$ ante $1/T$.

Edwin F Meyer (7) propone lo siguiente para que los cálculos de los parámetros fisicoquímicos de disolución sean comparables a los obtenidos por procesos de condensación.

- 1° Que la fase vapor esté a 1 atm. y a una temperatura dada en tal forma que el comportamiento del gas sea ideal.
- 2° Que en la fase líquida esté el soluto puro a la temperatura de interés, utilizando soluciones infinitamente diluidas como estados de referencia; con estas definiciones la unidad de concentración se escoje para la fase vapor -

en atmósferas y la de la fase líquida en fracción molar - la constante de equilibrio que va a reemplazar al coeficiente de partición K es la siguiente:

$$K = \frac{x}{p} \quad (8)$$

En donde x es la fracción molar del soluto en la fase líquida y p es la presión parcial del soluto en la fase gaseosa.

Por medio de la ley de Henry que generalmente es representada por la ecuación (9).

$$p = k' x \quad (9)$$

despejando k'

$$k' = \frac{p}{x} \quad (10)$$

Por lo tanto sustituyendo en la ecuación (8)

$$K = \frac{1}{k'} \quad (11)$$

La ecuación (11) representa el recíproco de la constante de la ley de Henry para el sistema en cuestión. Las ecuaciones usuales que relacionan ΔG , ΔH , y ΔS a una constante de equilibrio pueden aplicarse a k, la ecuación que relaciona k y V_g es:

$$k = \frac{M_1 V_g}{273 R} \quad (12)$$

En donde M_1 es el peso molecular del solvente; la elimina--

ción de ρ_L y T para la expresión de la constante de equilibrio simplifica el cálculo de las propiedades físico-químicas de disolución las cuales son las siguientes:

$$\Delta G^\circ k = RT \ln \frac{M_1 V_g}{273 R}$$

$$\Delta H^\circ k = RT d \frac{\ln V_g}{dT}$$

$$\Delta S^\circ k = \frac{\Delta H^\circ R - \Delta G^\circ R}{T}$$

Mediante estas ecuaciones calcularon los parámetros para los datos de V_g obtenidos por Martine y colaboradores (8).

R.V. Solounyn y Yu Nar Senyou (9) derivaron una serie de ecuaciones y usando los índices de retención, estimaron los coeficientes de partición las entalpías molares parciales (ΔH_s), entropías (ΔS_s) y energías libres de Gibbs (ΔG_s) de disolución, los valores del índice de retención y el volumen corregido de retención V^o_g obtenidos en una columna empacada con Apiezon-M 6, polietilenglicol 100, fueron usados para el cálculo de AHs de benceno y en varios compuestos orgánicos sulfurados, siendo la temperatura de trabajo de 60° y 100° C, la discrepancia entre los dos métodos no es mayor de ± 3 Kcal/mol. La AHs de algunos compuestos inyectados usando las siguientes fases estacionarias SE 30, PEG20M, XF 1150. Trition X305 y los valores de k en escualano a 80° C han sido calculados con el uso de las ecuaciones propuestas en (25) y (26) y los índices de retención por medio de las tablas de McRey

nolds. Como regla general concuerda con los cálculos usados por medio de V_g y mejora en un 1 %.

P.E. Barker y Lloyd (10) obtuvieron los coeficientes de partición de tres solutos, ciclohexano, metilciclohexano y benceno a 20° y 60° C. Los coeficientes de partición fueron controlados usando las ecuaciones de James y Martin (24) en los cuales al hacer los trazos de $\ln K$ ante $1/T$ obtuvieron líneas rectas.

Estos resultados fueron usados para la obtención de los coeficientes de actividad a soluciones infinitamente diluídas. Las presiones de vapor fueron calculadas por medio de las ecuaciones de Antoine. El término coeficiente de actividad usado en estos cálculos no es es---trictamente verdadero, ya que las presiones de vapor fueron usadas en lugar de fugacidades y la fase vapor fue supuesta como comportamiento ideal.

Los coeficientes de actividad muestran una apreciable depen-dencia de la temperatura en cada uno de los casos y estos son relaciona-dos mediante las ecuaciones siguientes:

$$\ln \gamma^\infty = \Delta \mu^\infty \quad (16)$$

En donde

$$\Delta \mu^\infty = \Delta H^\infty - T \Delta S^\infty \quad (17)$$

$$\ln \gamma^\infty = \frac{\Delta H^\infty}{RT} - \frac{\Delta S^\infty}{R} \quad (18)$$

PARTE TEORICA

Cromatografía, Características y Fundamentos

Los nombres más empleados para denominar la Técnica son: -- cromatografía de gases y cromatografía en fase vapor, se usan también -- otros como cromatografía de gas-líquido, cromatografía de reparto en -- fase gaseosa y fractometría de vapores.

La cromatografía de gases incluye a todos los métodos cromatográficos en los que la fase móvil es un gas. Para que los solutos se separen han de tener cierta presión de vapor a la temperatura de separación.

La enorme diferencia de difusión entre líquidos y gases (1: 100000) es la que determina la resolución y la velocidad de separación de las mezclas con velocidades de fase móvil cercana a su valor óptimo la cromatografía de líquidos da mayor resolución. Pero en C.C. la velocidad óptima de flujo es del orden de 10^4 a 10^5 , superior a la de la fase líquida (en CG se pueden obtener separaciones hasta en 15 segundos).

La cromatografía de gases presenta muchas ventajas, se detectan fácilmente los componentes a la salida de las columnas con equipos relativamente sencillos y en la corriente del gas portador, es posible determinar cuantitativamente pequeñas cantidades de substancias, ya que la fase móvil es inerte.

Cromatografía Gas-Líquido

En cromatografía gas-líquido (CGL) la fase estacionaria es

la forma por un sólido de gran superficie absorbente, pero no adsorbente sobre el que se deposita la fase líquida poco volátil. La separación cromatográfica se debe a las diferencias de los coeficientes de reparto de los solutos (compuestos por analizar) en la fase líquida.

La (CGL) se ha extendido más que la CGS debido en su mayor parte a las siguientes ventajas:

a) Los picos de elución son muy estrechas y por lo general, dan lugar a picos de elución simétricos.

b) El equilibrio de distribución del soluto entre la fase móvil y estacionaria se alcanza rápidamente fenómeno que permite operar a grandes velocidades lineales de gas portador y obtener separaciones en tiempos relativamente cortos, más bajos que en CGS.

La mayor ventaja de la CGL es la gran posibilidad de elución de fases estacionarias que permite resolver la mayoría de los problemas prácticos. Por otra parte, los fenómenos de reparto pueden ser tratados teóricamente más fácilmente que los de absorción en fase gaseosa.

La limitación de la técnica se debe a que no es aplicable en principio a compuestos no volátiles o a compuestos muy volátiles como los gases permanentes.

En cromatografía de gases, no se emplea el R_t o factor de retención debido a la gran diferencia que existe entre la velocidad de la fase móvil y la de las bandas cromatográficas. Por otra parte, por

ser gaseosa la fase móvil es grande su compresibilidad lo que da lugar a un elevado número de parámetros que representan la retención. El parámetro más fácil de medir es el tiempo de retención no corregido, que es el tiempo transcurrido desde que se inyecta la muestra en el cromatógrafo hasta que aparece el máximo del pico correspondiente.

Es indiferente utilizar tiempos y volúmenes de retención, - ya que unas unidades se transforman en otras con la siguiente igualdad:

$$V_R = t_R F_O \quad (1)$$

En donde t_R es el tiempo de retención, tiempo transcurrido entre la inyección de la muestra y la salida del máximo del pico y F_O el flujo del gas acarreador, medido a la presión de salida de la columna y a la temperatura de la misma.

En los estudios cromatográficos, se emplea con más frecuencia los volúmenes de retención. El V_R es el volumen del gas portador necesario para eluir el 50 % de la muestra inyectada (valor correspondiente al máximo del pico) medido a la temperatura de la columna y a la presión de salida. En realidad dicho volumen no es el que efectivamente desplaza la banda en la columna debido a la mayor presión en su interior y al gradiente de presión existente a lo largo de la misma.

Lo que efectivamente desplaza al soluto es el volumen corregido de retención V_R , dado por la expresión siguiente:

$$V_R^\circ = J V_R = V_G + K V_L \quad (2)$$

El V_G , volumen de la fase móvil en el interior de la columna, se mide en la práctica a la presión atmosférica y a la temperatura de la columna:

$$V_G = J V_M = A_g L \quad (3)$$

Siendo A_g la sección transversal de la columna accesible a la fase móvil y L su longitud y J es un factor de corrección de presiones, el cual se expresa en la ecuación 7'.

Por otra parte si se mide el volumen utilizado para eluir la mitad de la cantidad de un componente no retenido a la salida de la columna, a V_M , se le resta V_R y se obtiene el volumen utilizado para eluir el compuesto; siendo entonces:

$$V'_R = V_R - V_M \quad (4)$$

Que es el volumen de retención reducido. V'_R corregido a la presión del interior de la columna es el volumen absoluto de retención - V_N expresada por la ecuación siguiente:

$$V_N = J V'_R = V^{\circ} R - V_G = K V L \quad (5)$$

De esta expresión, se deduce que el volumen de retención es proporcional a la cantidad de fase líquida en la columna. El volumen específico de retención, es un parámetro independiente de la cantidad de fase líquida definido como V_N por gramo de fase líquida y reducida a $0^{\circ}C$. Si W_L es el peso del líquido en la columna, obtenemos la siguiente ecuación.

$$V_g = \frac{VN}{WL} \frac{273}{T} \quad (6)$$

Si se desea medir V_g a partir de datos experimentales teniendo en cuenta (4) (5) y (6) obtenemos:

$$V_g = J \frac{VR - VM}{WL} \frac{273}{T} \quad (7)$$

En la que J es:

$$J = \frac{2}{3} \frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \quad (7')$$

De 5 y 6 se deduce también que:

$$K = \frac{V_g WL T}{VL \cdot 273} = \frac{V_g \rho_L T}{273} \quad (8)$$

Siendo ρ_L la densidad de la fase líquida medida a la temperatura de la columna.

Despejando V_g PL (8) tenemos:

$$\frac{K \cdot 273}{T} = V_g \rho_L \quad (9)$$

Ahora si definimos

$$K_B = \frac{K \cdot 273}{T}$$

En donde K_B es la constante de Bunsen

$$K_B = V_g \rho_L \quad (10)$$

Se sabe también por leyes de la termodinámica que

$$K_B = e^{\frac{\Delta G}{RT}} = V_g \rho_L \quad (11)$$

$$\text{Pero } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

sust. (12) en (11)

$$K_B = e^{\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} = V_g \rho_L \quad (13)$$

Tomando logaritmos

$$\ln K_B = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \ln V_g \rho_L \quad (14)$$

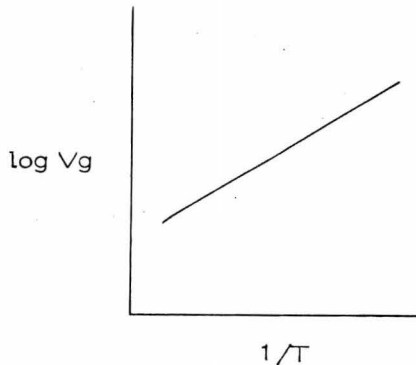
Despejando $\ln V_g$

$$\ln V_g = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} - \ln \rho_L \quad (15)$$

Transformando a logaritmos decimales tenemos

$$\log V_g = = \frac{\Delta H}{2.303 RT} + \left\{ \frac{\Delta S}{2.303 R} - \log \rho_L \right\} \quad (16)$$

Si hacemos un trazo de $\log V_g$ ante $1/T$ obtendremos lo ---
siguiente:



En donde la pendiente está representada por:

$$M = - \frac{\Delta H_s}{2.303 R} \quad \therefore \Delta H_s = M (2.303 R)$$

Considerando que la densidad en estos casos, varía poco con la temperatura, es decir que:

$$\frac{\partial \log \rho L}{\partial T} \approx 0$$

Esto se corroboraría con los trazos obtenidos. La ordenada al origen es:

$$b = \frac{\Delta S_s}{2.303 R} - \log \rho L \quad \therefore$$

$$\Delta S_s = 2.303 R (b + \log \rho L)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Que fueron las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los parámetros fisicoquímicos de disolución en el presente trabajo.

Calculo del Tiempo Muerto

El tiempo muerto se calculó mediante las ecuaciones siguientes, formadas de la referencia (19).

$$n_2 - n_1 = n_2 - n_3$$

En donde n es el número de átomos de carbono de la sustancia no retenida introducida en la columna. Para esto se utilizó hexanol, octanol y Decanol.

$$n = m \log (t - t_0) + K \quad (1)$$

Tomando $n_2 - n_1 = \Delta n_{1-2}$

$$n_3 - n_2 = \Delta n_{2-3}$$

$$\Delta n_{1-2} = m \log (t_2 - t_0) - \log (t_1 - t_0) \quad (2)$$

Despejando m para cada una de las pendientes

$$m_1 = \frac{\Delta n_{1-2}}{\log \left(\frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \right)} \quad (3)$$

$$m_2 = \frac{\Delta n_{2-3}}{\log \left(\frac{t_3 - t_0}{t_2 - t_0} \right)} \quad (4)$$

Como se inyectaron series homólogas con diferencia de 2 átomos de carbono

Compuestos	Δn
Octanol-hexanol	8 - 6 = 2
decanol-octanol	10 - 8 = 2

Como $\Delta n_{1-2} = \Delta n_{2-3}$

igualando las ecuaciones (3) y (4) y resolviendo para t_0

$$\frac{1}{\log \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}} = \frac{2}{\log \frac{t_3 - t_0}{t_2 - t_0}}$$

$$\log \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} = \log \frac{t_3 - t_0}{t_2 - t_0}$$

$$(t_2 - t_0)^2 = (t_1 - t_0) (t_3 - t_0)$$

$$t_2^2 - 2t_2t_0 + t_0^2 = t_1t_3 - t_1t_0 - t_0t_3 + t_0^2$$

$$t_0t_3 + t_1t_0 - t_0^2 - 2t_2t_0 + t_0^2 = t_1t_3 - t_2^2$$

$$(t_3 + t_1 - 2t_2) t_0 = t_1t_3 - t_2^2$$

$$t_0 = \frac{t_1t_3 - t_2^2}{t_3 + t_1 - 2t_2}$$

sustituyendo valores:

$$t_0 = \frac{(6.43) (1.837) - (3.17)^2}{6.43 + 1.837 - 2(3.17)} = 0.9148$$

$$lcm = 54 \text{ seg}$$

PARTE EXPERIMENTAL

La parte química comprende la síntesis de una serie de cetonas con diferentes sustituyentes.

Las cetonas que se prepararon fueron las siguientes:

4 metoxi ciclohexanona
2-6 dimetil ciclohexanona
2-5 dimetil ciclohexanona
2-3 dimetilciclohexanona
4 Terbutil ciclohexanona
2-6 di isopropilciclohexanona
2-6 di n propilciclohexanona
2-n butilciclohexanona
2-6 dialilciclohexanona
3 metilciclohexanona
4 metilciclohexanona
2-6 diterbutilciclohexanona
2-2 dimetilciclohexanona
ciclopentanona
ciclohexanona
cicloheptanona

Las cuales fueron sintetizadas por 3 métodos

a) Hidrogenación catalítica de los fenoles correspondientes

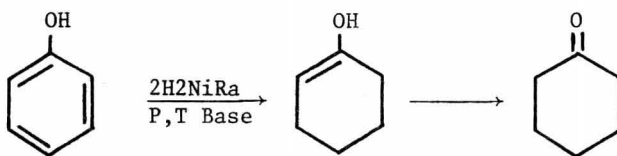
b) Oxidación de los alcoholes correspondientes

c) Alcohilación de cetonas

a) Hidrogenación catalítica de fenoles

Estos compuestos se hidrogenan más fácilmente que otros derivados del benceno. Las temperaturas fluctúan entre 120 y 150° C.

Los fenoles también pueden hidrogenarse parcialmente para dar las cetonas correspondientes.



La hidrogenación parcial ocurre casi exclusivamente cuando en fenol tiene un gran impedimento estérico, las cetonas que se prepararon por hidrogenación catalítica de fenoles correspondientes fueron:

- 2-5 dimetilciclohexanona
- 2-3 dimetilciclohexanona
- 2-6 diisopropilciclohexanona
- 2-6 diterbutilciclohexanona

Las condiciones se tomaron de la referencia (17).

b) Oxidación de los alcoholes correspondientes

La oxidación de un alcohol secundario para dar una cetona, la solución oxidante es una solución acuosa de trióxido de cromo CrO_3 - en ácido sulfúrico en la que el Cr^{III} va a pasar a Cr^{IV} esta reacción se lleva a cabo a 0°C .

La reacción se controla de tres formas:

1. Añadiendo una solución de almidón con KI la cual nos va a dar una coloración azul, que indica que la reacción se llevó a cabo.
2. Añadiendo el reactivo poco a poco a la solución por oxidar hasta que la solución por oxidar da una coloración anaranjada.
3. Controlando la adición del reactivo por medio de cromatografía de placa fina.

El reactivo oxidante (reactivo de Jones) se prepara de la -- siguiente forma:

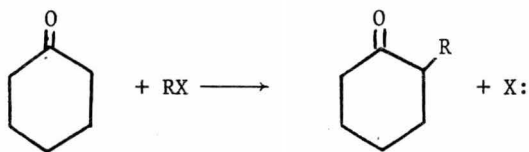
Se disolvió 2.6 gr. de trióxido de cromo en 23 ml. de ácido sulfúrico concentrado y diluyendo el volumen hasta 100 ml. con agua destilada (17).

Como en la mayoría de las hidrogenaciones se obtuvo alcoholes, fue necesario oxidarlos con este reactivo para obtener el 100 % de cetona.

c) Alquilación de las cetonas

Este método está basado en la sustitución nucleofílica de la

ciclohexanona con halogenuro de alcoholo



PROCEDIMIENTO

Preparación de las 2-6 dialilciclohexanona

Se pesó 20 gr. (0.19) de ciclohexanona a la cual se le agregó 125 ml. de éter anhidro dentro de un matraz de 500 ml de 3 bocas provisto de agitador, refrigerante y embudo de Grignard, al cual se le añadieron 23 ml de Na NH₂ en pequeñas porciones a esta mezcla de reacción se le enfría con un baño de hielo durante 30 minutos, luego que la vigorosa reacción se ha llevado a cabo, se somete a reflujo durante 3 hrs. para la eliminación de NH₃, una vez que el amoníaco ha sido eliminado en su totalidad se agrega gota a gota 60.49 gr. de bromuro de etilo -- CH₂=CH₂-Br, agitando vigorosamente, la adición del bromuro se hace en un período de tiempo aproximado de 3 horas. Posteriormente la reacción se pone a reflujo durante 10 hrs. y al terminar la reacción, el contenido del matraz de reacción se vacía en 500 ml. de agua con hielo, con una fuerte agitación hasta desaparición del hielo y aparición de 2 capas -- una etérea y una acuosa y la mezcla se vierte en un embudo de separación para separar la capa etérea, a la capa acuosa se le hacen varias

extracciones con éter y estas extracciones se adicionan a la porción -
etérea principal, repitiéndose la operación de extracción varias veces,
posteriormente se seca con Na_2SO_4 anhidro.

Se considera que el Na_2SO_4 ha eliminado la suficiente agua
cuando la solución ya no está turbia, la solución se decanta y se lava
con éter anhidro posteriormente se destila para eliminar el éter, que--
dando como residuo la cetona. El residuo que queda de la destilación -
se destila a presión reducida.

Las siguientes cetonas fueron sintetizadas por el método --
descrito anteriormente.

2-6 dimetilciclohexanona

2-6 din propil ciclo hexanona

2-n butil ciclohexanona

2-2 dimetilciclohexanona

4 Metoxiciclohexanona

Las siguientes cetonas fueron de la Casa Eastman Organic --
Chemicals.

ciclohexanona

ciclopentanona

cicloheptanona

4 Metilciclohexanona

4 Terbutilciclohexanona

3 Metilciclohexanona

ANALISIS DE LOS PRODUCTOS

El análisis de los productos se llevó a cabo de diferentes maneras, una vez eliminado el solvente y después de haber destilado, se obtuvo los espectros de IR, RMN y Masas con lo que se compró que era la ciclohexanona buscada.

Se inyectaron en el cromatógrafo de gases. Para esto se probaron varios líquidos de partición carbowax 20M, FFAP 0V17 y Dexil 300 y se encontró que el Dexil 300 era al líquido más específico para todas -- las cetonas, también se probó diferentes clases de material, cobre, acero inoxidable y vidrio encontrándose que el vidrio era el material más -- adecuado para la separación, con estos datos se procedió a la prepara--- ción de la columna.

Las ciclohexanonas sustituidas se inyectaron a diferentes -- temperaturas las cuales fueron de 50° a 180° C o intervalos de 10° C la columna que se utiliza fue de vidrio de 3 m de longitud y con un diámetro interno de 1/8" la cual fue empacada con Dexil 300 en un soporte de cromosorb G lavado con ácido y silanizado.

Se inyectaron cetonas previamente purificadas por cromato-- grafía de gases con una pureza superior al 99 %, también se inyectaron sin purificar, los tiempos de retención fueron los mismos siempre y -- cuando la impureza no tuviera un tiempo de retención cercano a la cetona por determinar de tal manera que afectara su tiempo de retención.

RESULTADOS

La solubilidad es un equilibrio entre la sustancia sólida, líquida o gaseosa y su solución. El equilibrio depende de las interacciones entre el disolvente y el soluto, así también como las fuerzas -- intermoleculares del soluto.

De los valores de ΔG (Tabla 1) se aprecia que la sustitución de los hidrógenos por grupos metilo incrementa su solubilidad, por lo que la disolución en este caso es del tipo hidrofóbica; se nota también de estos valores que el tamaño de la cadena influye, incrementado la solubilidad, lo cual se podría justificar pensando que se reducen las atracciones intermoleculares en el soluto por este efecto, en especial, cuando la sustitución es cercana al grupo carbonilo. Esto está de acuerdo también con los valores relativos de ΔH (Tabla 1) para la 3 metil -- ciclohexanona, 4 metil ciclohexanona, 2-2 dimetil ciclohexanona, 2-3 -- dimetil ciclohexanona y 2-6 dimetil ciclohexanona, ya que la sustitución cercana al grupo carbonilo, hace el valor de ΔH más negativo; lo cual -- nos hace pensar que el tipo de fuerzas moleculares que predominan en el soluto son del tipo polar. De esto se podría concluir que combinando -- los efectos de extender la cadena y hacer la sustitución cercana al grupo polar para disminuir las interacciones moleculares, se puede incrementar la solubilidad. Es decir, conforme la cadena de hidrocarburos empieza a dominar en la molécula, se diluye el efecto polar y la solubilidad aumenta.

Los valores relativos de la entropía de disolución (Tabla 1) parece guardar relación, con la pérdida en los grados de libertad, al pasar la sustancia desde la fase gaseosa al líquido de partición, ya -- que el orden de variación en la entropía de un compuesto a otro, está -- de acuerdo con la mayor movilidad de la molécula, por efecto del sustituyente.

El calor de vaporización (ΔH_v) está relacionado (7), con el calor de solución (ΔH_s) y el calor de mezcla (ΔH_m) por la siguiente relación:

$$\Delta H_v = \Delta H_m - \Delta H_s$$

En la Tabla 3 se presentan los valores de ΔH_v de algunas cicloalcanonas, calculados con la ecuación de Clausius Clapeyron, a partir de puntos de ebullición y presiones de vapor, reportados en la literatura (9), y los calores de mezcla, calculados con la ecuación usando los ΔH_s de la Tabla 1.

De los valores de ΔH_m se puede ver que el proceso muestra desviaciones positivas de la Ley de Rault y aparentemente las fuerzas moleculares involucradas son del mismo orden de magnitud, si consideramos que los datos de presión de vapor frecuentemente son de trabajos -- muy antiguos y por lo tanto de relativa exactitud.

TABLA 1

PENDIENTE, ORDENADA AL ORIGEN Y COEFICIENTE DE CORRELACION
 OBTENIDOS AL TRAZAR EL LOGARITMO DEL VOLUMEN ESPECIFICO DE
 RETENCION ANTE EL INVERSO DE LA TEMPERATURA

Compuesto	$M \times 10^{-3}$	B	R	αA
Ciclopentanona	1.86	-3.21	0.997	0.838
Ciclohexanona	1.98	-3.18	0.998	1.000
Cicloheptanona	2.15	-3.27	0.996	4.423
4-metilciclohexanona	2.07	-3.20	0.996	2.939
2,6 dimetilciclohexanona	2.14	-3.30	0.997	3.792
2,3 dimetilciclohexanona	2.16	-3.28	0.996	4.454
2,5-dimetilciclohexanona	2.31	-3.75	0.998	3.810
4-metoxiciclohexanona	2.42	-3.82	0.998	6.626
3-metilciclohexanona	2.14	-3.44	0.998	2.808
4-terbutilciclohexanona	2.64	-3.96	0.998	17.880
2,6-diisopropilciclohexanona	2.83	-4.30	0.999	26.605
2,6-n Dipropilciclohexanona	2.79	-4.10	0.998	32.901
2,2-dimetilciclohexanona	2.11	-3.28	0.998	3.239
2-n Butilciclohexanona	2.74	-4.24	0.998	18.268
2,6-diterbutilciclohexanona	2.89	-4.36	0.999	34.177
2,6-dialilciclohexanona	2.78	-4.08	0.997	31.491

TABLA 2

PARAMETROS TERMODINAMICOS Y CONSTANTES DE PARTICION DE
CICLOALCANONAS, DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR

Compuesto	K	ΔG (Kcal/mol)	ΔH_s (Kcal/ml)	ΔS_s (u.e.)
Ciclopentanona	63.0435	-3.07	-8.54	-14.66
Ciclohexanona	75.1614	-3.20	-8.61	-14.50
Cicloheptanona	332.4594	-4.30	-9.88	-14.93
4-metilciclohexanona	220.9188	-4.00	-9.47	-14.66
2,6-dimetilciclohexanona	285.0128	-4.19	-9.81	-15.06
2,3-dimetilciclohexanona	334.8054	-4.31	-9.89	-14.97
2,5-dimetilciclohexanona	286.3998	-4.20	-10.59	-17.14
4-metoxiciclohexanona	498.0469	-4.60	-11.12	-17.46
3-metilciclohexanona	211.0467	-3.97	-9.82	-15.69
4-terbutilciclohexanona	1343.9301	-5.34	-12.09	-18.10
2,6-diisopropilciclohexanona	1999.7308	-5.63	-12.97	-19.66
2,6-n Dipropilciclohexanona	2472.9391	-5.79	-12.77	-18.72
2,2-dimetilciclohexanona	243.4775	-4.07	-9.66	-14.98
2-n Butilciclohexanona	1373.0575	-5.35	-12.57	-19.34
2,6 Diterbutilciclohexanona	2568.7931	-5.82	-13.25	-19.91
2,6 Dialilciclohexanona	2366.8971	-5.76	-12.72	-18.64

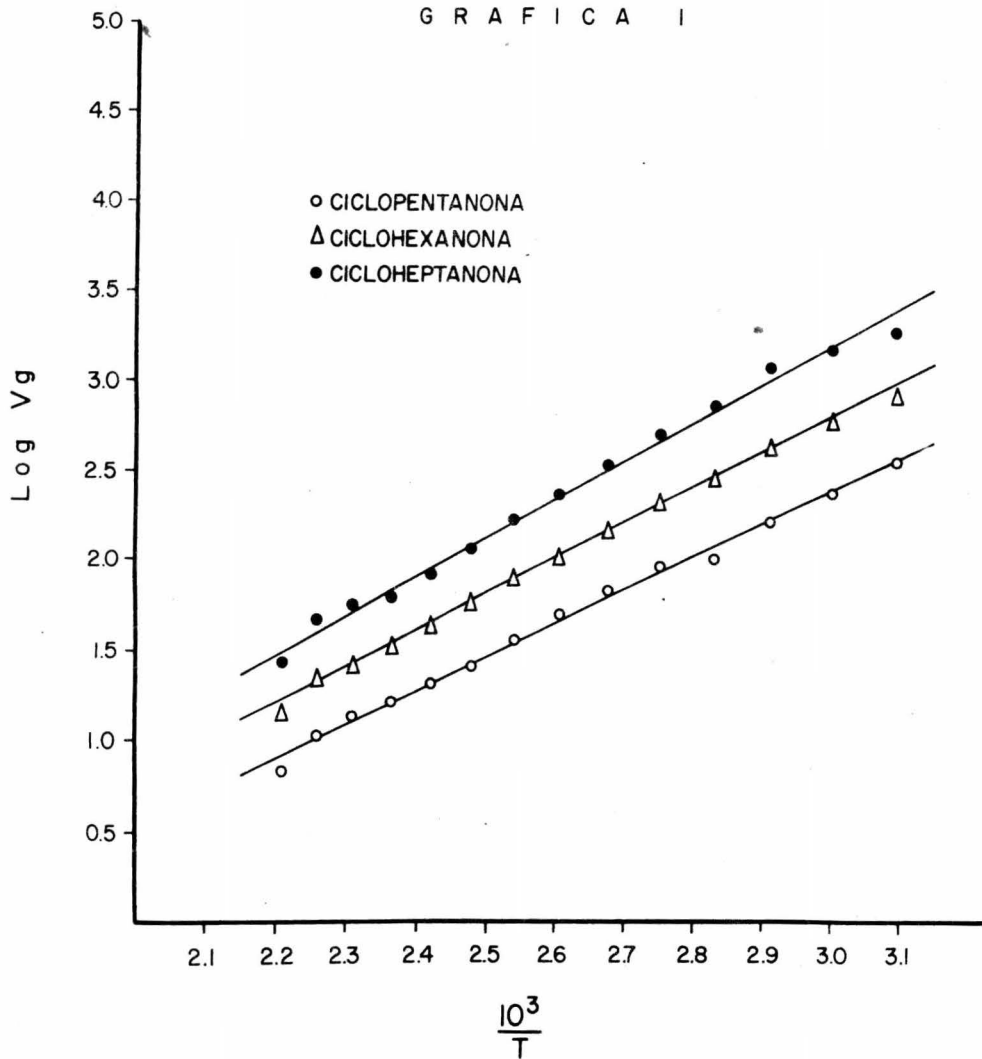
TABLA 3

CALORES DE VAPORIZACION Y DE MEZCLA

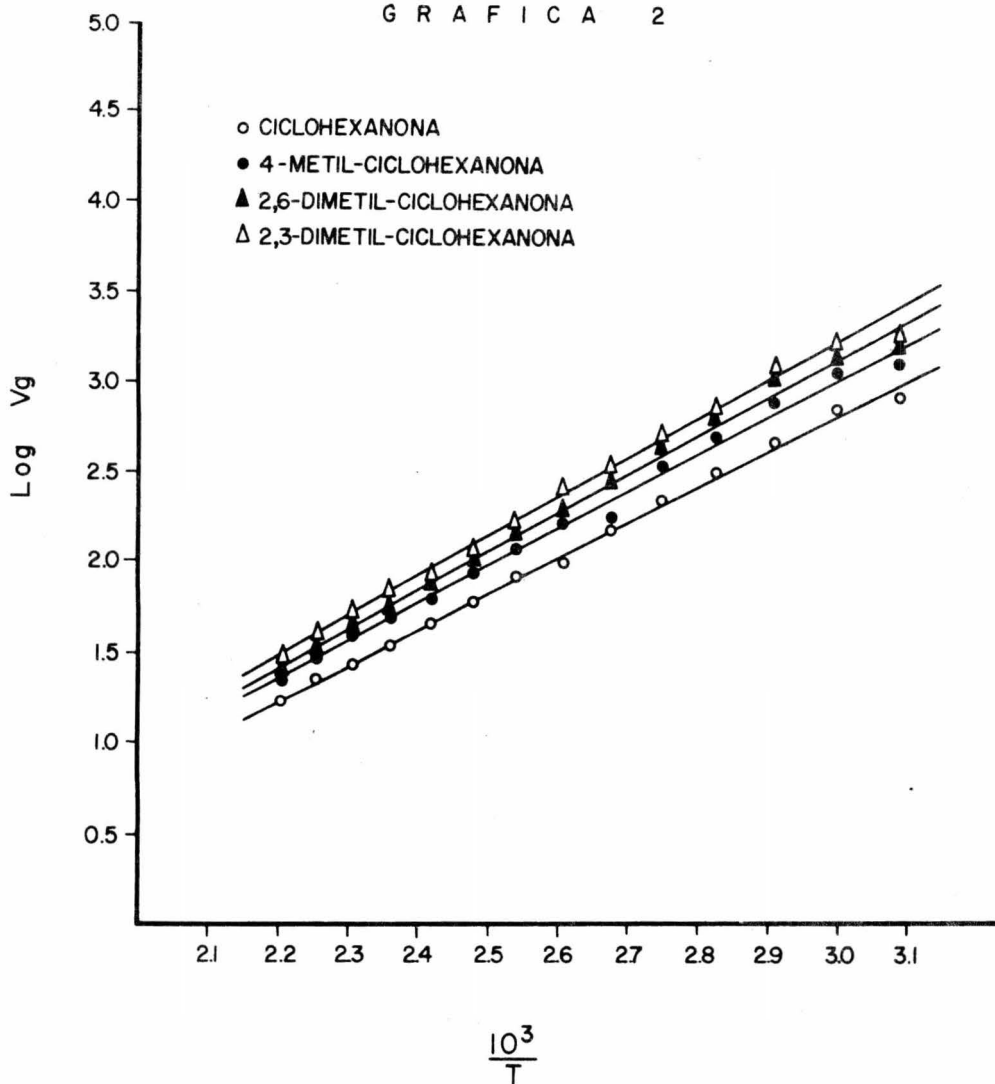
Compuesto	ΔH_V^A (Kcal/Mol)	ΔH_m (Kcal/Mol)
Ciclohexanona	10.037	0.907
3 metil ciclohexanona	10.628	0.718
4 metil ciclohexanona	10.259	0.809
Cicloheptanona	10.666	0.796
2-3 dimetil ciclohexanona	10.811	0.921

- A. En todos los casos se obtuvo un coeficiente de correlación superior a 0.999, usando como mínimo 4 temperaturas, en un intervalo de presiones de 700 mm de HG.

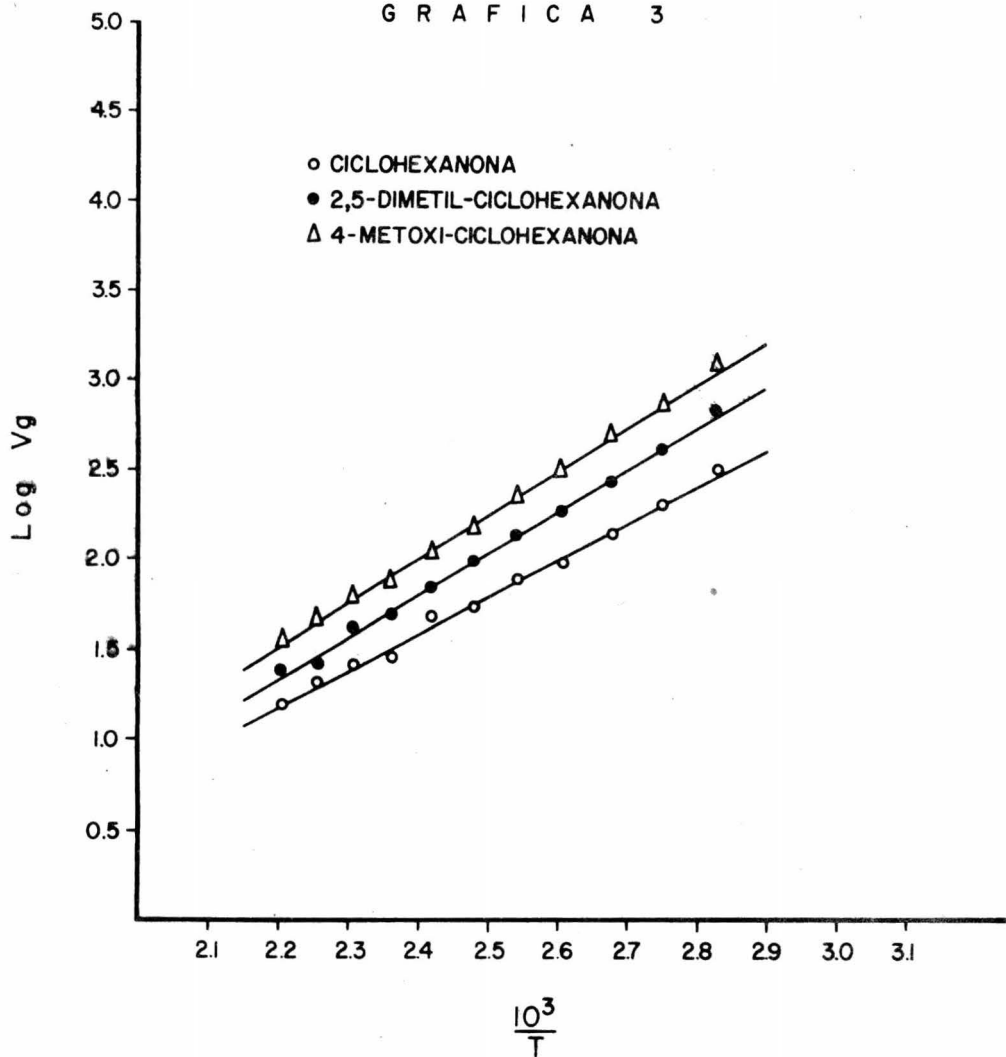
G R A F I C A I



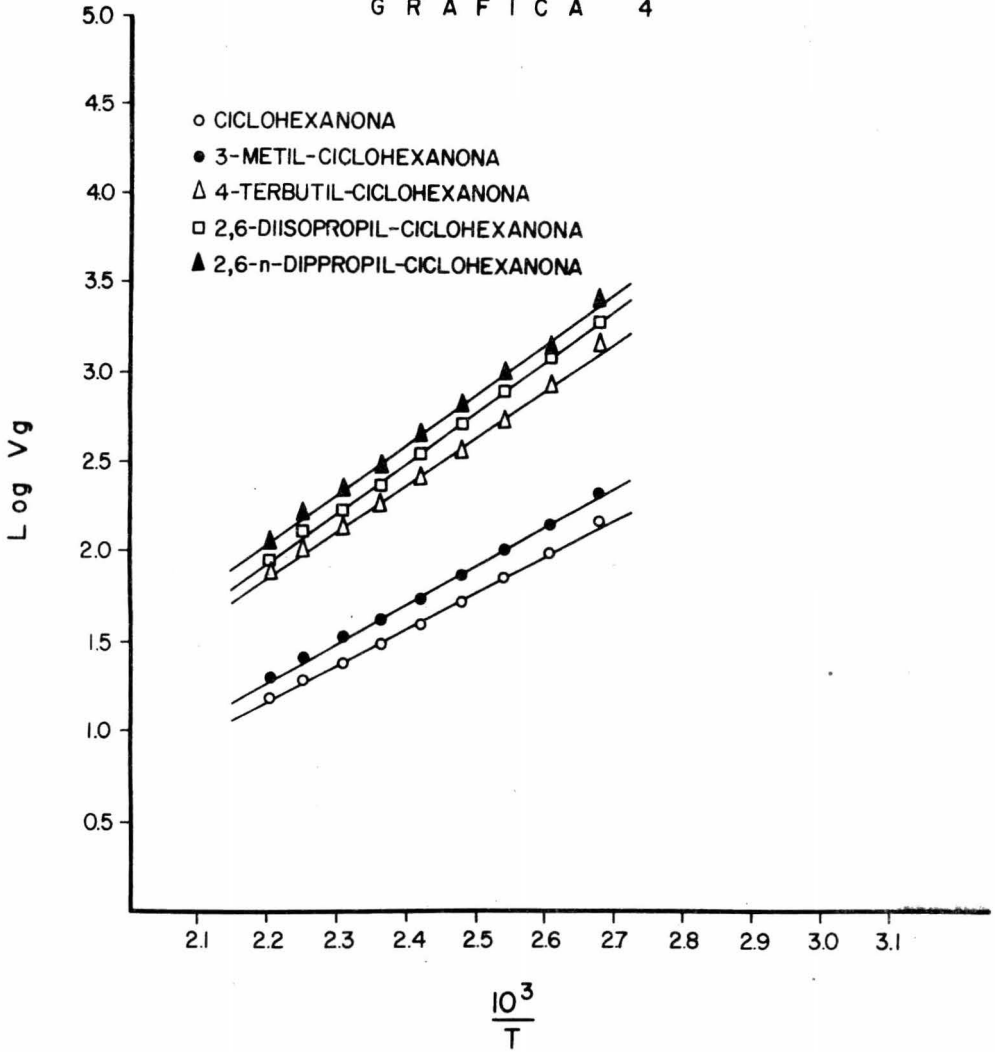
G R A F I C A 2



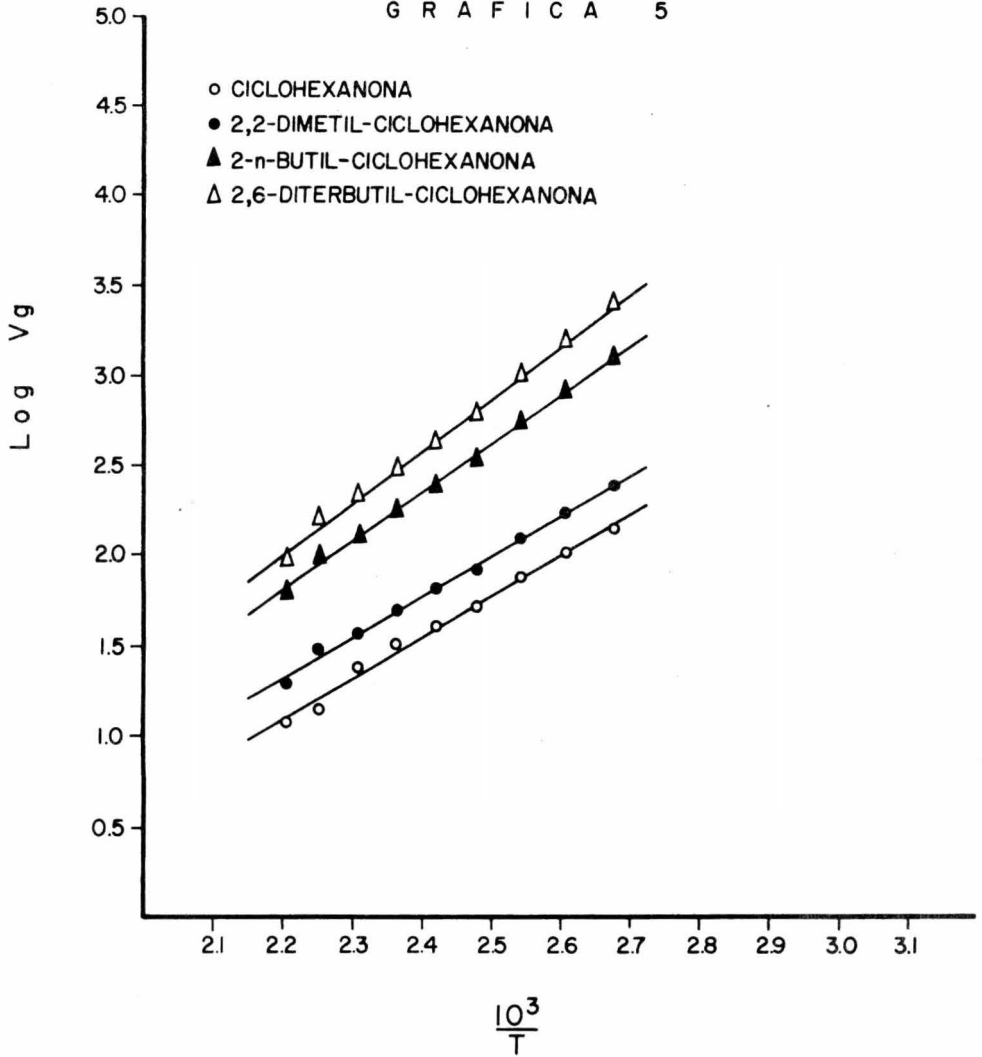
G R A F I C A 3



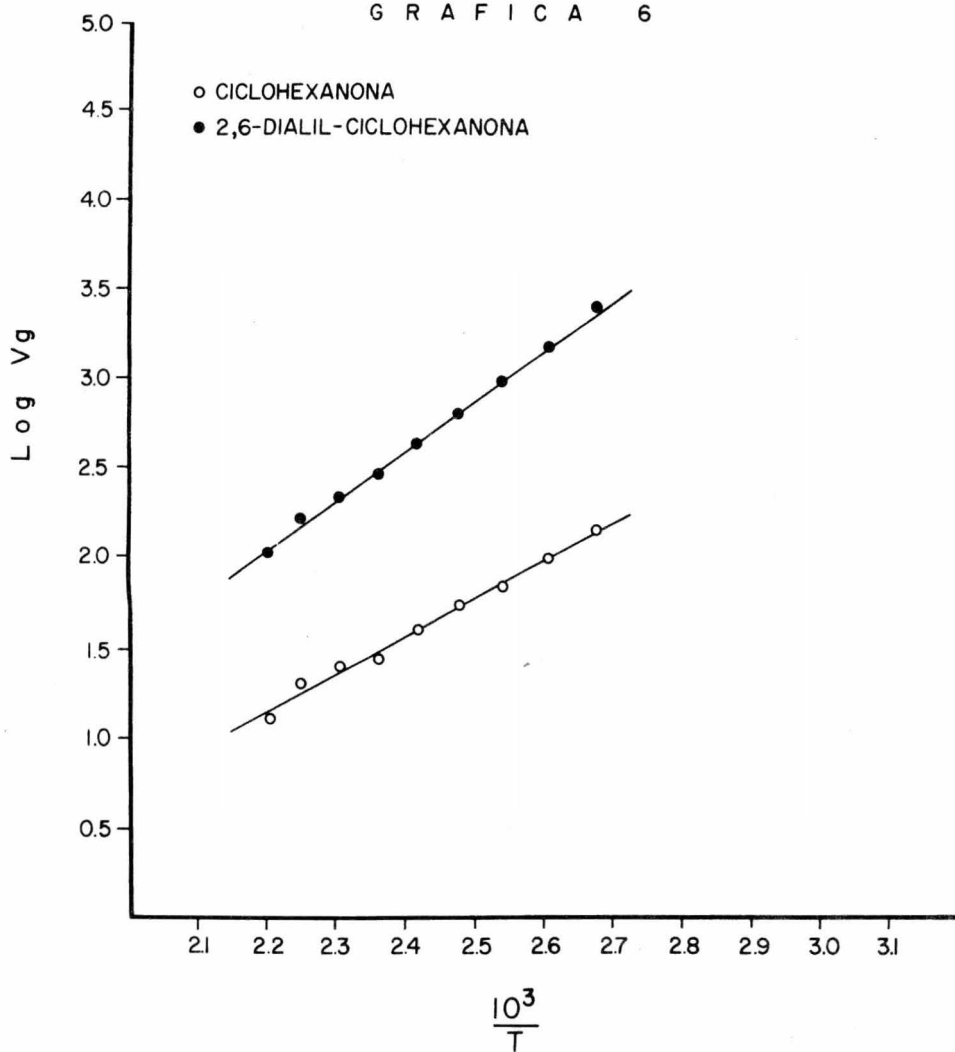
G R A F I C A 4



G R A F I C A 5



G R A F I C A 6



CONCLUSIONES

El método cromatográfico, es un procedimiento práctico para la determinación de parámetros termodinámicos de sustancias, que pueden auxiliar para la interpretación del tipo de interacciones moleculares - que existen en el soluto y con el disolvente que se use como líquido de partición. Además, el cálculo de las constantes de partición y por con siguiente el de las energías libres de Gibbs, permite conocer si la columna y las condiciones de operación son las adecuadas para un proceso de separación. El valor de las volatilidades relativas, sugiere la eficiencia del proceso de separación; por lo que la simple determinación - de los parámetros termodinámicos, para establecer las posibilidades de un análisis de rutina, puede ser un buen criterio para optimizar las -- condiciones de operación.

BIBLIOGRAFIA

1. Littlewood, P. and Price, L. Chem. Sec. 1480. (1955).
2. Anderson, J. R. and K. H. Napier. Australian J. Chem. 10: 250.
(1957).
3. Hoore, M. R. and J. H. Purnell. Trans Faraday Soc. 52: 357 (1956).
4. Knox, J. H. SCI Progr. 45: 227. (1967).
5. Mellado, G. L. and R. Kolayashi. Petrol Refiner 39: 125 (1960).
6. Porter, P. E., C. H. Deel, and F. H. Stross, J. Am. Chem. Soc. 78:
2999 (1956).
7. Meyer, E. F. J. Chem. Ed. 50: 191 (1973).
8. Morfire, D. E. Blasco, P. A. Corone. J. Phys. Chem. 72: 3489
(1968).
9. Golovnya/Yu, R. V. N. Asenyev Cromatographia 4: 250. (1971).
10. Barker, P. E. and Lloyd, J. F. G. C. 119 (1967).
11. John, K. and Mark, B. Polymers us Clearing hoose Fad. SCT. Tech.
Inform. AD (1970).
12. Takacs, K., Rockenbauer and Olacsi I. J. Chromatog. 42: 19-29
(1969).
13. Gasco Sanchez, L. G. Teoría y Práctica de la Cromatografía en fase
gaseosa. Ediciones JEN Madrid, 1969.
14. McNair, and Bonelli. Basic Gas Chromatography.
15. Del Nagore S. and R. S. Juvet, Jr. Gas-liquid Cromatography
interscience. Pub. N. York London 373 (1962).

16. Vanderwerf, C. A. and L.V/ammerman. Organic Sintesis Collectiva
3 44.
17. Nava, J. Tesis Profesional ESIQUIE, IPN (1973).
18. Littlewood, A.B. and F. W. Wilmont. Anal Chem. 38: 1031. (1966).
19. Gold, H. J. Anal. Chem. 34: 174. (1962).
20. Burnett, M. G. Anal. Chem. 35: 1567. (1963).
21. Mundy, B. P. J. Chen. Ed. 49: 92. (1972).
22. Averill, W. J. of GC 34 (1963).
23. De Mortire and P. Riedl. J. Phychem. 72 3478 (1968).
24. Porter, P. E., Da al, C. H. and F. H. Stress 78: 2999
25. (1956).
25. Rotler, J. K. and B. Mark. Fad. Sci. Tachiafad 52 (1970).
26. Golovnya, R. U., Arseniev, Y. N. Cromatographia 3: 455. (1970).
27. James, M. R., J. C. Gidding and H. Eyring. J. Phys. Chem. 68: N 7
1725 (1964).
28. Friedrich Richter. Beilsteins Hand buch der Organischen Chemic
Berlin Springer-Verlag. 1948. Berlin.