

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



OXIDACION SELECTIVA EN FASE HOMOGENEA
DEL o-XILENO

299

T E S I S

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

SAMUEL MENDEZ MACIAS

1 9 7 6



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.

TEST-
1976
291



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE : Leopoldo Rodríguez Sánchez

VOCAL : Jacobo Gómez Lara

SECRETARIO : Víctor M. Coronado Bravo

1er. SUPLENTE: Manuel F. Rubio Arroyo

2o. SUPLENTE: Lena Ruiz

A MIS PADRES:

SAMUEL MENDEZ RODRIGUEZ

CELIA MACÍAS DE MENDEZ

A LILA

A MIS HERMANOS:

ANGELICA
JAIME ARTURO
LUIS MANUEL
CELIA
MARTHA LORENA
JOSE SALUD

Esta Tesis se llevó a cabo en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, con la Asesoría del Dr. JACOBO GOMEZ LARA y la Dirección del Quím. NOE ROSAS ESPINOSA.

INDICE

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- PARTE TEORICA
 - 2-1 Características generales de los metales de transición.
 - 2-2 Cobalto en la naturaleza y como elemento.
 - 2-3 Estados de oxidación.
 - 2-4 Complejos de cobalto III d^6
 - 2-5 Reacciones de oxidación aditivas.
 - 2-6 Generalidades de catálisis
 - 2-7 Mecanismo de catálisis homogénea.
 - 2-8 Reacciones catalíticas tipo.
- 3.- PARTE EXPERIMENTAL
- 4.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES
- 5.- BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Las reacciones en que intervienen complejos de los metales de transición como catalizadores homogéneos han despertado gran interés recientemente, y las investigaciones en este campo se extienden cada día más, estimulados particularmente por los resultados de los trabajos estrechamente relacionados con catalizadores heterogéneos en química orgánica⁽¹⁾ y bioquímica⁽²⁾.

En los sistemas heterogéneos, el proceso catalítico ha de tener lugar necesariamente en la superficie del catalizador, -- puesto que sólo esta, está expuesta a las sustancias reaccionantes. En cambio, los catalizadores homogéneos deben ser solubles en el mismo medio de las sustancias reaccionantes y por tanto, todas las moléculas del catalizador pueden tomar parte en la reacción. Así pues, en principio en los procesos homogéneos se puede hacer uso más eficiente del catalizador que en los procesos heterogéneos.

Se han sintetizado complejos solubles de metales de transición⁽³⁾ que se usan como catalizadores en fase homogénea, en nuestro caso particular dentro de la serie de complejos de Co III

formados con ligandos de β -dicetonas.

Entre los desarrollos más significativos en el campo de la catálisis en los años recientes está el descubrimiento y la elucidación de varios y a veces nuevas reacciones catalíticas de iones metálicos de transición y compuestos de coordinación como en las siguientes reacciones:

- 1.- Oxidación de dobles ligaduras (proceso Wacker), catalizada por complejos de Co III y Pd.
(21, 22, 23, 24, 25, 26)
- 2.- Hidrogenación de olefinas catalizadas por complejos de Ru, Rh, Co, Pt, y otros metales.
(4)
(5) (6) (7, 8, 9)
- 3.- Hidroformilación de olefinas catalizadas por complejos de Co y Rh (proceso de Oxo).
(10, 11, 12)
- 4.- Dimerización de alquenos y polimerización de dienos catalizados por complejos de Rh.
(13, 14, 15)
- 5.- Isomerización de olefinas catalizadas por complejos de Rh, Pd, Co, Pt, y otros metales.
(16, 17)
(17) (18) (7, 19, 8, 9) (20)

De los catalizadores que se emplean en fase homogénea los factores que van a decidir la actividad y selectividad del catalizador es la unión del metal-ligando así como la magnitud del efecto CIS y TRANS de los ligandos y la posibilidad de retrodo-

nación por parte del metal.

El trabajo principal que tiene por objeto esta tesis, es la preparación de los ligandos bi-dentados, en este caso las β -dicetonas, para la formación de los complejos de cobalto III, ⁽²⁷⁾ ⁽²⁷⁾ usados como catalizadores en fase homogénea del o-xileno para la producción del ácido o-metil benzóico y del o-metil benzaldehído.

PARTE TEORICA

2-1.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS METALES DE TRANSICION.

Se puede definir a los elementos de transición como aquellos elementos que poseen capas "d" o "f" parcialmente llenas; si se consideran también aquellos que tengan sus capas "d" o "f" parcialmente llenas en cualquiera de sus estados de oxidación, existen 55 elementos de transición.

La mayor parte de los elementos de transición que se usan como catalizadores en fase homogénea pertenecen al grupo del platino que incluyen; al Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, además del Fe, Co, Ni cuya configuración electrónica está comprendida entre d^6 - d^{10} , de los cuáles la configuración d^8 de bajo espín, espín apareado, o campo fuerte son los que tienen mayor importancia en catálisis.

2-2.- COBALTO EN LA NATURALEZA Y COMO ELEMENTO

En la naturaleza el cobalto siempre se encuentra asociado al níquel y generalmente también al arsénico. Los minerales más importantes del cobalto son la esmaltita, $CoAs_2$ y la cobaltita, pero la fuente técnicamente más importante del cobalto son

los residuos llamados "speisses" que se obtienen al fundir los minerales arsenicales de níquel, cobalto y plomo. La separación del metal al estado puro es un proceso complicado que no tiene aquí un interés especial.

El cobalto es un metal duro, de color blanco azulado, que funde a 1490°C y hierve a $3,100^{\circ}\text{C}$. Es ferromagnético y su temperatura de Curie es aproximadamente de $1,150^{\circ}\text{C}$, se disuelve lentamente en ácidos minerales diluidos, siendo el potencial de $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$ igual a -0.277v , pero es relativamente, poco reactivo. No se combina directamente con hidrógeno y parece que no existe ningún hidruro ni nitruro. El metal se combina con el carbono, con el fósforo y con el azufre, al ser calentado con éstos elementos.

A temperaturas elevadas, también es atacado por el oxígeno atmosférico y por vapor de agua, dando CoO .

2-3.- ESTADOS DE OXIDACION

En el cobalto persiste la tendencia a la disminución de la estabilidad, de los estados de oxidación elevados y aumento de la estabilidad del estado II con respecto al III, que se observa a través de la serie Ti, V, Cr, Mn, y Fe. En realidad en el cobalto culmina esta tendencia con la ausencia completa de estados de oxidación superiores a IV en condiciones químicamente significativas. El estado III es relativamente estable con respecto al estado II en los hi --

dróxidos, en el fluoruro, pero esencialmente en los complejos, de los cuáles existen una gran cantidad. También existen algunos importantes complejos de Co I, este estado de oxidación del cobalto es uno de los que mejor se conocen entre los elementos de la primera serie de transición, siendo aventajado en este aspecto únicamente el cobre

Los estados de oxidación y la estequiometría están resumidos en la tabla siguiente:

TABLA 2 - 1

Estados de oxidación y estequiometría del cobalto			
Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría	Ejemplos
Co ⁺	4	Tetraédrico	Co(CO) ₄ , Co(CO) ₂ NO
Co ⁰	4	Tetraédrico(O)	K ₂ [Co(CN) ₄]
Co ²⁺	4	Tetraédrico(O)	[Co(CN) ₄ CO] ²⁻ , CoCl ₂ ·H ₂ (PF ₆) ₂
	5	Bipirámide trigonal Pirámide trigonal	[Co(NCS) ₅] ²⁻ , [Co(CO) ₂ (PR ₃) ₃] ⁺ (R ₂ CS) ₂ CoNO
Co ³⁺	6	Octaédrico	[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺
	4*	Tetraédrico	[CoCl ₄] ²⁻ , CoBr ₂ (PR ₃) ₂ , Co ²⁺ en Co ₂ O ₃
	4	Octaédrico	[Co(CH ₃ SO ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃) ₂](ClO ₄) ₂ [Co ³⁺ (Aq)] ₃
Co ³⁺	5	Bipirámide trigonal	[Co(NH ₃) ₅ NO] ³⁺
	6*	Octaédrico	CoCl ₂ · 3Co(NH ₃) ₆ Cl ₃ , [Co(NH ₃) ₆] ³⁺
	4	Tetraédrico	En un 4-bis(oxopropionato)
Co ³⁺	6*	Octaédrico	[Co(en) ₃] ³⁺ , [Co(CN) ₆] ³⁻ , ZnCo ₂ O ₄
	6	Octaédrico	[CoF ₆] ³⁻
Co ³⁺	6	Octaédrico	[CoF ₆] ³⁻

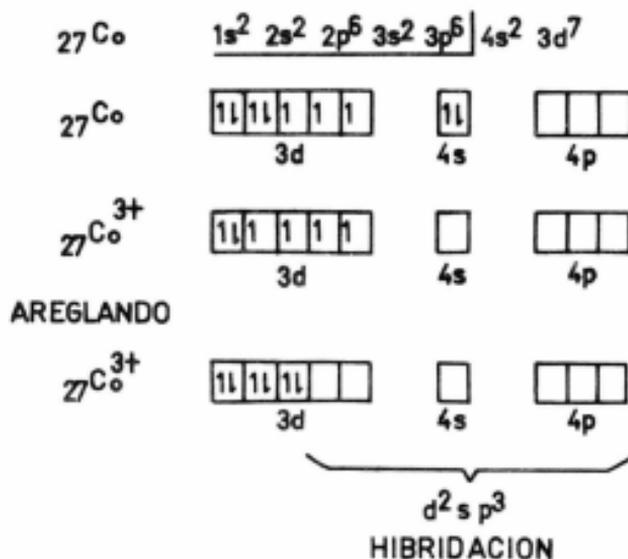
2-4.- COMPLEJOS DE COBALTO III d^6

Los complejos de cobalto III son muy numerosos. Como generalmente intercambian los ligandos lentamente (pero no demasiado), han sido estudiados en forma extensa desde los tiempos de

Werner y Jorgensen, de modo que una buena parte de nuestro conocimiento de la isomería, forma de reaccionar y propiedades generales de los complejos octaédricos como clase, se basan en estudios de los complejos del Co III.

No todos los complejos conocidos del Co III son octaédricos. Los complejos de Co III y de Cr III son muy parecidos en muchos aspectos. Sin embargo, se conoce Co III tetraédrico en un heteropolitungstato como se observa en la tabla 2-1

Partiendo de la teoría de Pauling o sea la teoría de enlace de valencia (T.E.V.), para la unión covalente del Co III con β -dicetonas:



Puesto que todos los electrones del metal se encuentran apareados podemos decir que los complejos de Co III con β -dicetonas son diamagnéticos.

2-5.- REACCIONES DE OXIDACION ADITIVAS.

Se les llama aditivas a este tipo de reacciones de oxidación por comportarse simultáneamente como ácidos y bases de Lewis, siendo el mecanismo:



en dónde:

L = Ligando

y = Número de ligandos

M = Metal de transición

n = Estado de oxidación del metal

X Y = Ligandos que se adicionan al metal

La reacción reversible se denomina de eliminación reductora.

Para que la reacción de oxidación aditiva pueda llevarse a cabo, es necesario que el metal cumpla con los siguientes requisitos:

a.-) Que existan dos sitios vacantes de coordinación en el complejo

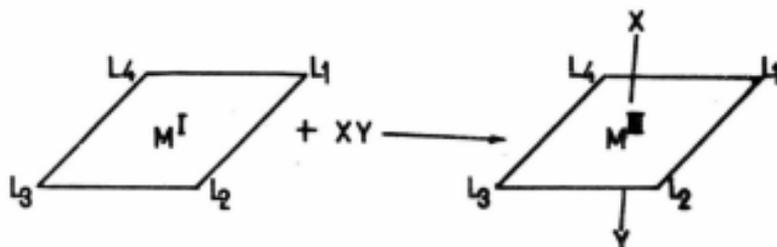
LyM que permita la formación de dos nuevos enlaces con (X) y (Y).

b.-) Que el estado de oxidación antes y después de la reacción de adición así como en la de eliminación, este separado por dos unidades, ejemplo:



c.-) No debe haber electrones de enlace sobre el metal M.

El mecanismo de oxidación aditiva es:



Quando las moléculas (X) y (Y) penetran en el complejo se disocian y se colocan en posición CIS, Pero cuando la distancia es grande puede indistintamente colocarse, tanto en CIS como en TRANS.

2-6.- GENERALIDADES DE CATALISIS

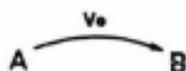
En el caso de cualquier reacción química, la velocidad cambia al introducir ciertas sustancias diferentes de los reactivos que no aparecen en la ecuación estequiométrica del proceso. Así como una pequeña cantidad de dióxido de manganeso provoca el desprendimiento de oxígeno del clorato de potasio, los hidrocarburos --

no saturados se hidrogenan en presencia de níquel, el dióxido de azufre se oxida a trióxido en presencia de platino y el yodo acelera la descomposición de óxido nítrico, así en nuestra reacción el complejo de Co III oxida selectivamente uno de los metilos del o-xileno y en cambio el V_2O_5 oxida a ambos.

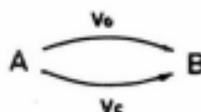
En todos éstos procesos, los catalizadores añadidos permanecen sin alteraciones al finalizar la reacción, y pueden usarse de nuevo. Cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química, o hace que se lleve a cabo sin que ella sufra alteración se denomina catalizador, y el fenómeno en sí se designa como catálisis.

Como vimos, la velocidad de una reacción está determinada por la velocidad de las varias reacciones que hacen parte de su mecanismo. La función general de una catalisis consiste simplemente en suministrar un mecanismo adicional por medio del cual los reaccionantes puedan transformarse en productos. Este mecanismo alternativo tiene una energía de activación menor que la energía de activación del mecanismo en ausencia del catalizador, de manera que la reacción catalizada es más rápida. Consideremos los reaccionantes A, transformándose en los productos B por medio de un mecanismo no catalizado, a una velocidad V_0 fig. 1(a), Si suministramos un mecanismo adicional por medio de un catalizador, fig 1(b), de modo que B es formado a una velocidad V_c mediante el mecanismo

catalítico, entonces la velocidad total de formación de B es la suma de las velocidades de formación en cada trayectoria. Para una reacción catalizada, tenemos:



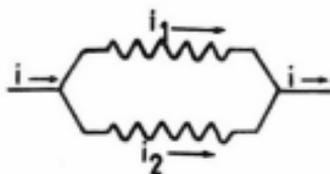
$$\text{velocidad} = v_0$$



$$\text{velocidad} = v_0 + v_c$$

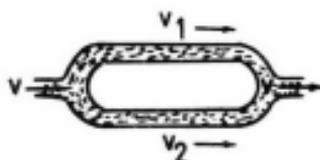
Fig.1 (a) Reacción no catalizada (b) Reacción catalizada

Acontece a menudo que, en ausencia de un catalizador, - la velocidad de la reacción es considerablemente baja $v_0 = 0$; por tanto, $v = v_c$. El caso es comparable a la red eléctrica, fig. 2a en cada caso, el flujo a través de la red es igual a la suma de lo que atraviesa por cada rama.



$$i = i_1 + i_2$$

(a)



$$v = v_1 + v_2$$

(b)

Fig.2 Analogía eléctrica e hidráulicas de una reacción catalizada.

La velocidad de transformación es a veces tan lenta que parece como si los reactivos fueran inertes. En tal caso el fin del catalizador es acelerar la reacción y permitir una aproximación más rápido al equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico por ése motivo, la catálisis introduce ninguna complicación en las relaciones energéticas del sistema. La energía libre, el calor de reacción y la entalpía de una reacción siguen siendo iguales tanto en el caso de que aquella proceda o sea acelerada por un catalizador. En el caso de la oxidación del o-xileno no solo aceleran la reacción - cada uno de los diferentes catalizadores, sino hacen que se lleve a cabo y en forma selectiva.

Como un catalizador no cambia el valor de ΔF° de una reacción, tampoco modifica la constante de equilibrio. Por lo tanto, si se altera la reacción directa debe alterarse también la de sentido contrario. Con otras palabras, un catalizador debe acelerar la reacción en un sentido como en el opuesto. La experiencia demuestra que así sucede.

La acción de un inhibidor no puede describirse tan sencillamente, ya que puede actuar de diferente manera. Un inhibidor puede disminuir una reacción en cadena, en forma de radicales, combinándose con los mismos radicales: el óxido nítrico funciona de ésta manera. En otros casos, el inhibidor es considerado al combinarse con uno de los reaccionantes y solo retrasa la reacción hasta

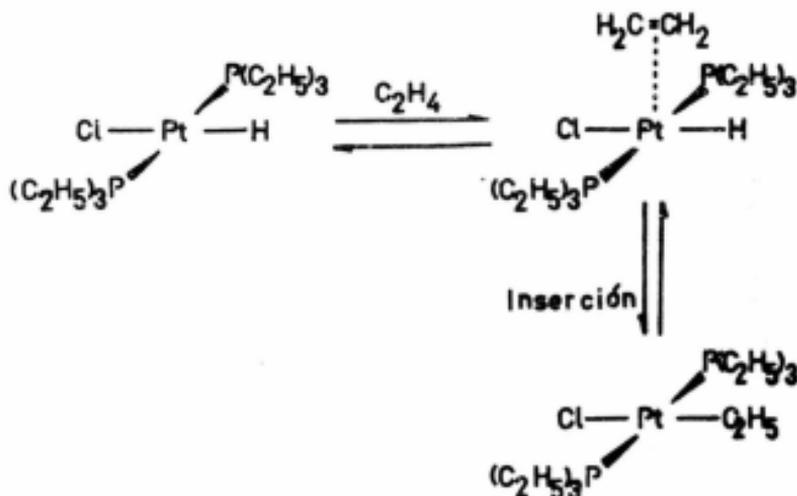
agotarse. Algunos inhibidores pueden simplemente "envenenarse" con una traza de un catalizador cuya presencia no se sospecha.

2-7.- MECANISMO DE CATALISIS HOMOGENEA

Se pueden coordinar dos ligandos en posiciones contiguas en la esfera de un ión metálico, aumentando la posibilidad de reacción entre los mismos, particularmente una determinada orientación estequiométrica. El metal puede actuar así como un molde para la reacción entre los ligandos. Además se ha visto que los ligandos de un ión metálico en posición CIS sufren con frecuencia una reacción de "inserción"⁽²⁸⁾. Estas reacciones se encuentran con frecuencia en sistemas catalíticos.

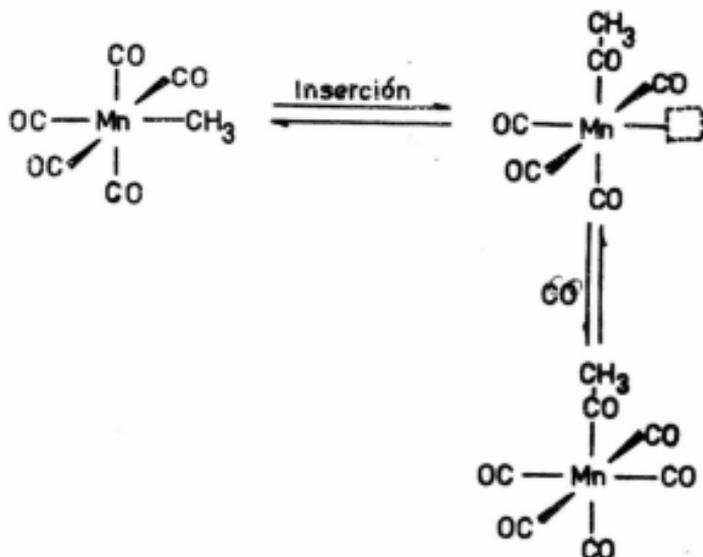


La inserción de olefinas en enlaces metal - hidrógeno es frecuente en la hidrogenación de olefinas y en la hidroformilación. Es probable que en tales casos la olefina se coordine primero como un complejo π en una posición vacante en el metal, a lo que sigue la inserción CIS para formar una unión σ metal - alquilo de la siguiente manera:



La inserción de un grupo carbonilo en un enlace metal -- alquilo se encuentra en algunas reacciones en que interviene monóxido de carbono, como en la carbonilación y la hidroformilación.

Debe notarse que en ésta reacción la inserción en el enlace manganeso - metilo de un grupo carbonilo en posición CIS tiene lugar antes del ataque por el monóxido de carbono. Estas reacciones son a veces reversibles en las que una de las sustancias reaccionantes (X), es una molécula no saturada, como una olefina, acetileno - o monóxido de carbono, como se muestra a continuación:



En general el enlace M - Y ha de ser lábil y puede ser - por ejemplo, un enlace metal - hidrógeno, metal - carbono ó me - tal - oxígeno.

2-8.- REACCIONES CATALITICAS TIPO.

El campo de las reacciones catalíticas homogéneas es muy extenso y aumenta rápidamente; a continuación se trata solo de algunos ejemplos.

1.- Oxidación de dobles ligaduras (proceso Wacker).

Cuándo una solución acuosa de cloruro paladioso se trata

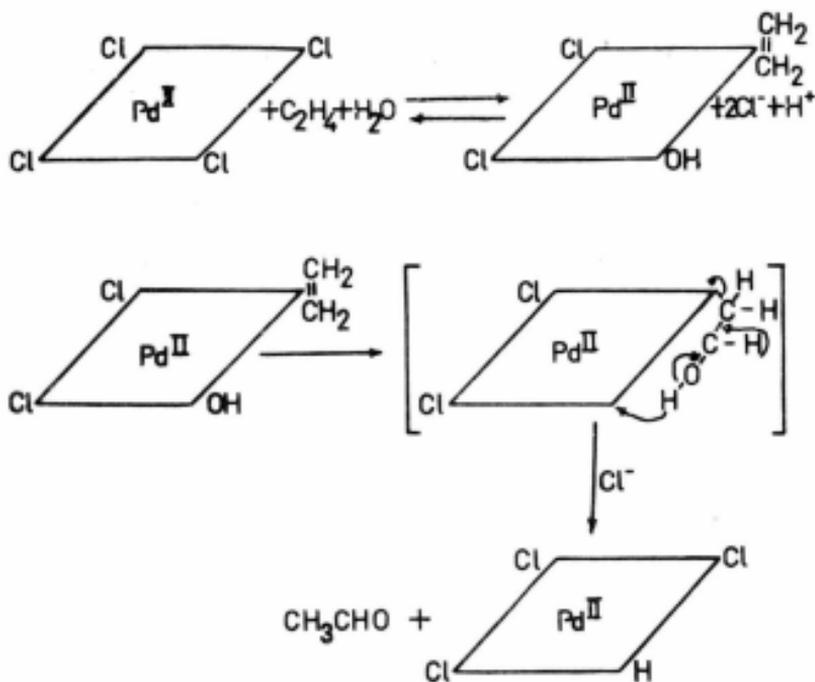
con etileno, se obtiene un precipitado sólido que es paladio metálico y se forma además acetaldehído. Si se adiciona cloruro cúprico a la solución, este impide la precipitación del paladio oxidándolo otra vez a cloruro paladoso. El cloruro cuproso que se forma en el medio de la reacción, puede oxidarse otra vez a sal cúprica por medio de una corriente de aire.

Este proceso que se emplea industrialmente para la obtención de acetaldehído, acetona, y metil etil cetona entre otras, se conoce como proceso Wacker que se describe en las siguientes reacciones:



Estudios cinéticos y de absorción gaseosa demuestran que la reacción inicial en la formación de un complejo π se hidroliza rápidamente y el producto de hidrólisis experimenta una reacción de inserción en la que el etileno se inserta en el enlace metal - oxígeno, el producto intermedio formado sufre una redistribución mediante un mecanismo de desplazamiento H^+ , produciendo acetaldehído y

un compuesto de paladio inestable, que se descompone dando paladio metálico de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



2. - Hidrogenación de olefinas.

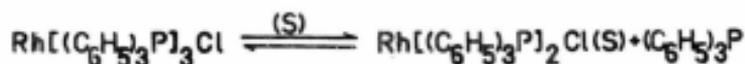
Se sabe que muchos complejos de los metales de transición activan al hidrógeno molecular en solución; no obstante, hay pocos capaces de catalizar la hidrogenación de moléculas orgánicas no saturadas y en particular los enlaces olefínicos no conjugados.

Se observa que en todos estos sistemas el metal de transición en el complejo reacciona con el hidrógeno molecular formando un nuevo complejo intermedio, que contiene por lo menos un enlace metal - hidrógeno. Este complejo intermediario a de ser capaz de activar también a la olefina, de tal modo que el grupo hidruro puede pasar a la olefina por medio de una reacción de inserción. La reacción de la especie metal de transición - alquilo así formada con hidrógeno molecular u otro complejo de tipo hidruro, da el producto reducido regenerando el catalizador. Estas características se han encontrado en las reacciones en que intervienen complejos de rodio I como catalizadores del tipo $\text{Rh} [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3 \text{Cl}$, y que se han estudiado detalladamente ya que este catalizador es muy eficiente para la hidrogenación de dobles y triples enlaces que no están conjugados, de tal forma que la velocidad de la reducción del ciclohexeno a temperatura ambiente y presión atmosférica en solución de benceno, empleando el catalizador antes mencionado, se puede comparar favorablemente con la velocidad alcanzada en condiciones parecidas con catalizadores heterogéneos convencionales. Así se han reducido de una ma -

nera específica gran cantidad de compuestos no saturados sin afectar otro tipo de grupos funcionales, se nota también que las olefinas son más fáciles de reducir que las triples ligaduras y que la velocidad de reducción disminuye cuando se aumenta el impedimento estérico en los alrededores del enlace no saturado. Se observa que la adición del hidrógeno de la unión M-H a la olefina o a las uniones acetilénicas es siempre estereoespecífica en posición CIS.

El mecanismo propuesto para esta reacción se basa en datos químicos, cinéticos, y espectroscópicos.

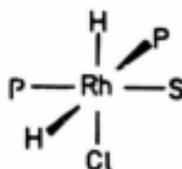
Se postula que el complejo semidisociado, perdiendo una molécula de trifenil fosfina.



(S) = Disolvente

dejando un sitio vacante en un complejo que en una solución debe estar ocupado por una molécula de disolvente. El complejo solvata-do reacciona fácilmente con hidrógeno molecular, un complejo dihidru-ro que contiene dos enlaces metal - hidrógeno en posición CIS. Ahora bien es conocida la capacidad de ciertos complejos de número de coordinación cuatro de aumentar el número de coordinación a seis, por medio de una reacción con moléculas pequeñas, como H₂

CH₃ Cl, HCl, etc. Por datos espectroscópicos se sabe que el complejo de hidruro tiene la siguiente estructura en disolución:

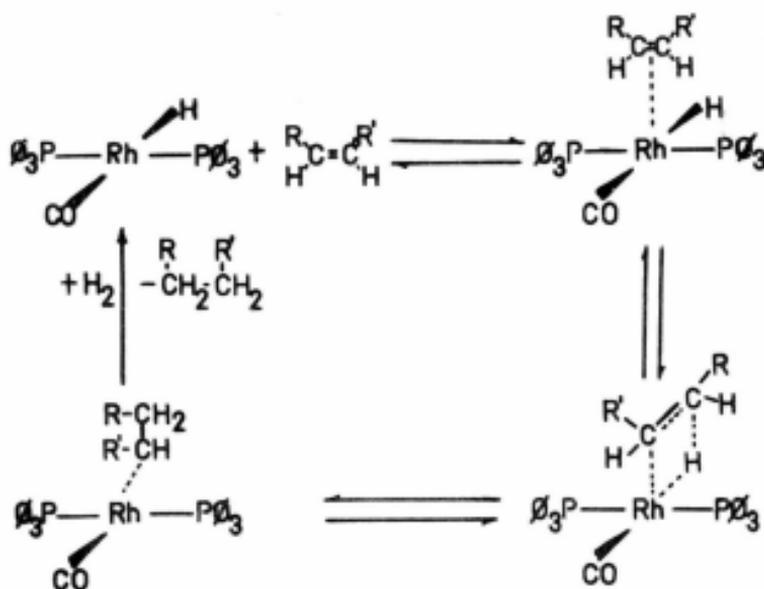


Este dihidruro intermediario tiene todavía un sitio de coordinación accesible ocupado por el disolvente. La postulación de este ciclo de gran importancia en la reactividad catalítica de esta especie intermedia, ya que permite explicar la activación de la olefina por el desplazamiento del disolvente. Al añadir la olefina al dihidruro en disolución, se puede detectar espectroscópicamente la presencia de la olefina y la desaparición de los dos enlaces Rh - H. Debe tenerse en cuenta que la cinética de la reacción estudiada en estas condiciones es complicada por la presencia de una reacción reversible paralela entre el complejo solvatado original y la olefina, en dónde interviene la formación de un complejo π del tipo:



Estos estudios cinéticos han demostrado que el paso determinante de la reacción es el desplazamiento del disolvente por la olefina, puesto que la molécula del disolvente está enlazada debilmente en posición CIS respecto a ambos ligandos hidruro, por lo que la transferencia de hidrógeno a olefina implica una adición CIS. El mecanismo detallado de esta reacción no se conoce con certeza o se puede postular como algunos otros.

Se utilizan mucho en estas reacciones de hidrogenación con muy buenos rendimientos complejos carbonílicos de rodio del tipo $\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_2$, de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



Este tipo de mecanismo explicaría:

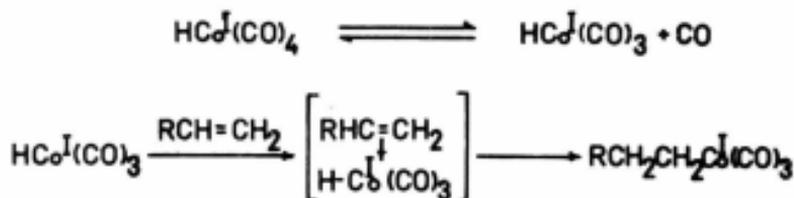
- a. -) La desaparición de la banda Rh - H en el infrarrojo a 2,100 cm^{-1}
- b. -) La disminución de la velocidad de reacción con el aumento del impedimento estérico sobre la doble ligadura.

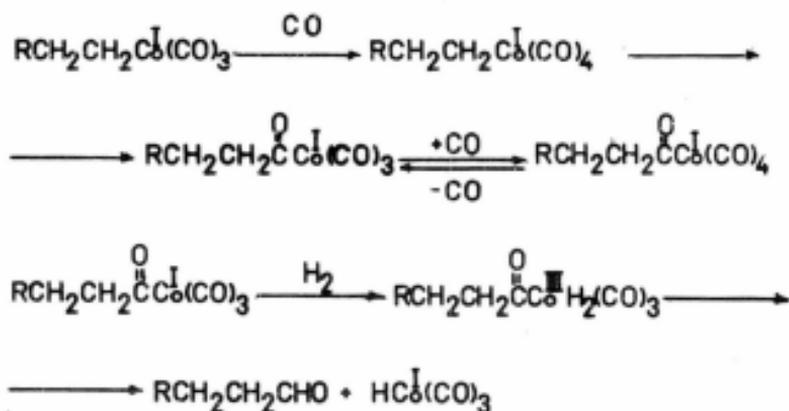
3. -Hidroformilación de olefinas (proceso Oxo)

Este proceso tiene gran importancia industrial para la obtención de alcoholes de elevado peso molecular e implica la formación catalítica de un aldehído a partir de monóxido de carbono, hidrógeno y una olefina como se muestra en la siguiente reacción:



Esta reacción transcurre a presión y temperatura elevada, empleando cobalto como catalizador.





Muchas otras reacciones de adición de olefinas, dienos y acetilenos se sabe que son catalizados por metales carbonílicos incluyendo el $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, y $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y por derivados carbonílicos tales como hidrocarbonilos o carbonilos de fosfinas sustituidas. Entre éstas están la hidrocarboxilación, hidroesterificación, y la hidrocianación de olefinas; la síntesis de hidroquinonas a partir de acetilenos, monóxido de carbono y agua; la ciclooligomerización de acetileno y benceno, ciclooctatetraeno etc.; la carbonilación de acetilenos y olefinas de ácidos⁽²⁹⁾ etc. Los mecanismos de estas reacciones ya han sido postulados y se encuentran reportados en la literatura.

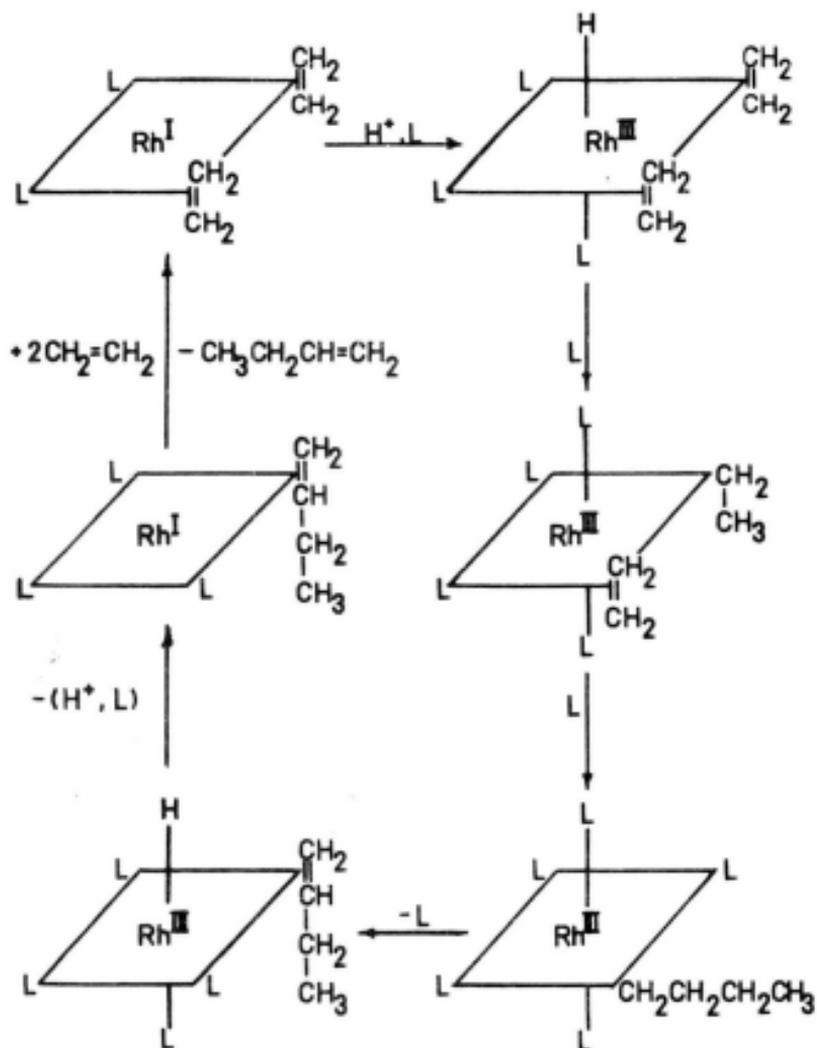
4.- Dimerización y polimerización de olefinas

La polimerización del etileno a baja presión y de otro tipo de olefinas se lleva a cabo industrialmente empleando los catalizadores Zigler - Natta.

En general estos catalizadores consisten en un agente reductor alcoholante, como un alquil - aluminio y un compuesto de un metal de transición como un halogenuro de titanio. Estudios recientes indican que el metal de transición es el sitio activo para la polimerización y que el aluminio alquilo actúa solo como un indicador para generar la especie activa del metal de transición.

Otra racción de olefina catalizada por cloruro de rodio es la dimerización de etileno a 1 - buteno⁽³⁰⁾.

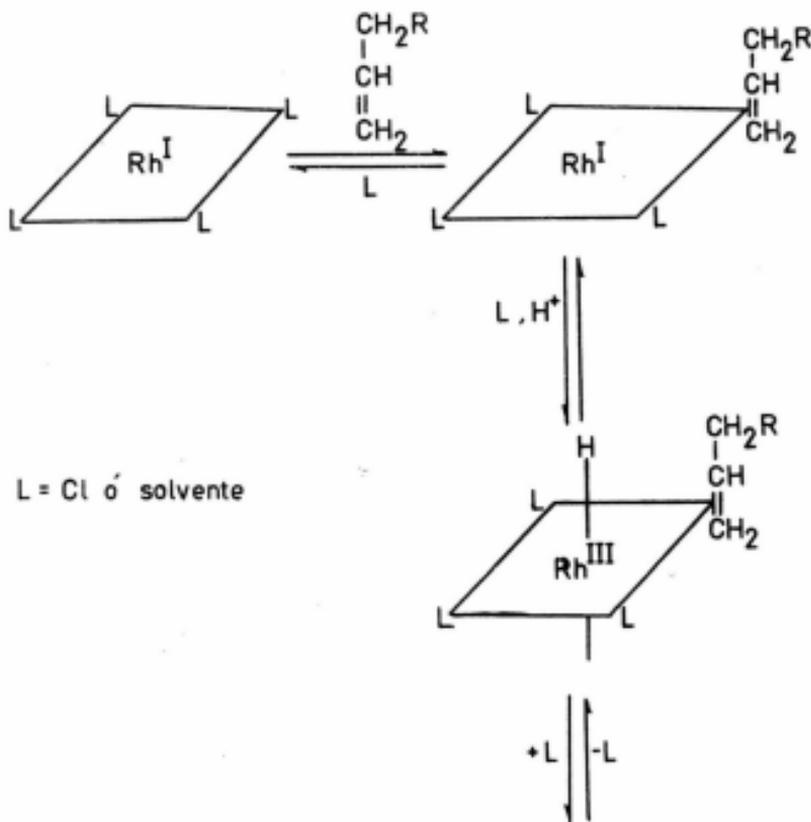
El estudio detallado acerca de este tipo de reacciones sigue el siguiente mecanismo de reacción, parecido al de las reacciones de isomerización de olefinas.

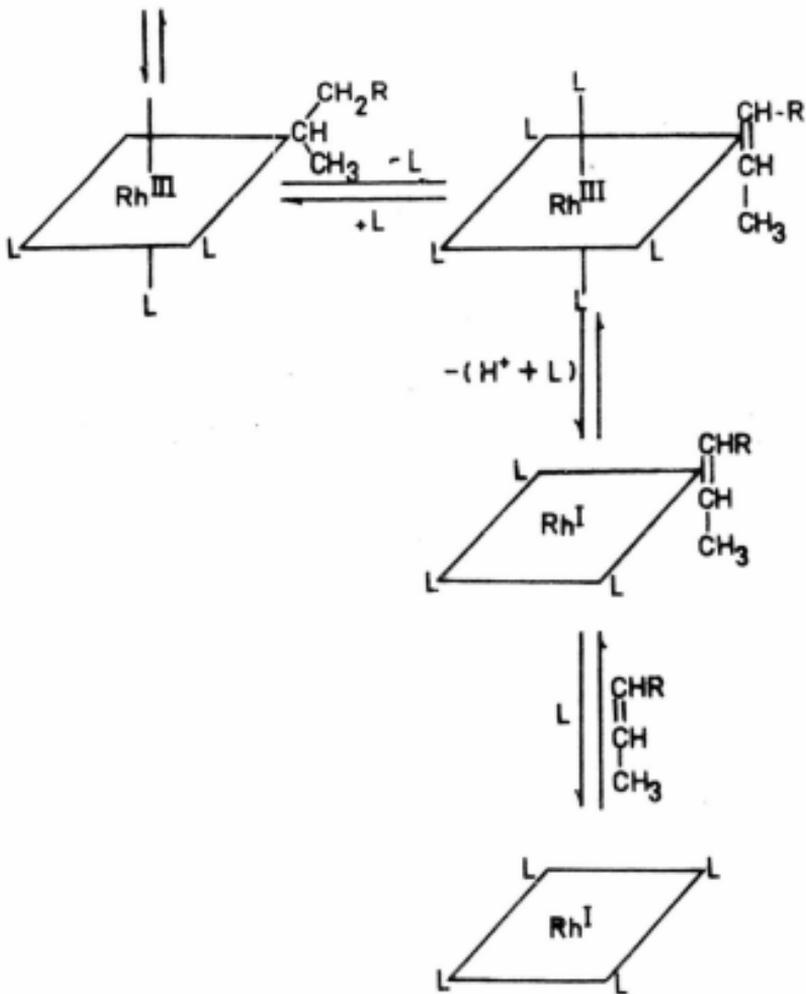


5.- Isomerización de olefinas.

Muchos complejos de los metales de transición incluyendo al cobalto, rodio, iridio, fierro, níquel, paladio, y platino pueden catalizar la migración de dobles ligaduras en olefinas terminales.

Se puede postular el siguiente mecanismo de la reacción de Cramer catalizada con cloruro de rodio.





P A R T E E X P E R I M E N T A L *

1.- Preparación de β -dicetonas⁽²⁷⁾.

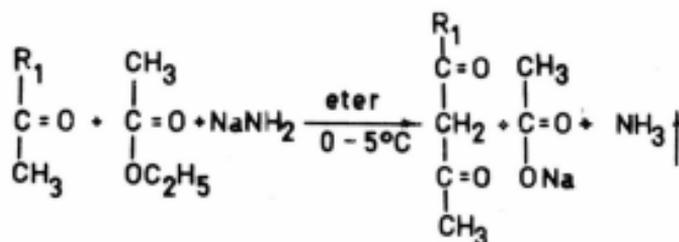
Se hace reaccionar 0.2 moles de cetona con 0.21 moles de acetato de etilo, que se disuelven previamente en éter anhidro. Mediante una agitación constante se va adicionando a la mezcla anterior 0.51 moles de sodamida muy lentamente y a baja temperatura debido a que la reacción es exotérmica.

Después de un tiempo se solidifica una masa espesa de acetona sódica; esta sal se disuelve en agua helada, quitándose a la capa acuosa el éter restante por medio de una corriente de aire, posteriormente los cristales se filtran y se secan.

Las cetonas usadas para la preparación de las β -dicetonas son:

CETONAS	β - DICETONAS
Acetona	Acetil acetona
p-metoxi acetofenona	p-metoxi benzoil acetona
Acetofenona	Benzoil acetona
p-nitro acetofenona	p-nitro benzoil acetona

Reacción general de la preparación de las β -dicetonas⁽²⁷⁾



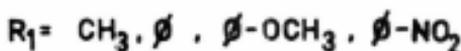
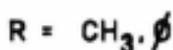
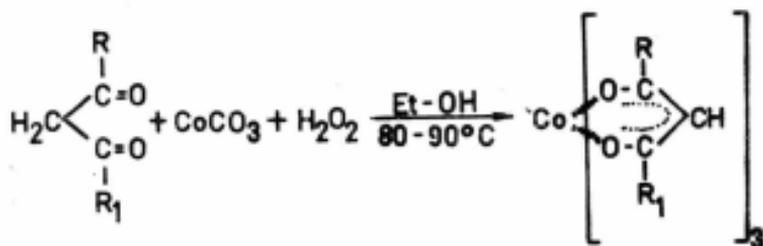
2.- Preparación de los complejos de cobalto III⁽²⁷⁾.

Se mezclan 0.02 moles de de carbonato de cobalto y la β -dicetona, se disuelve en etanol, se calienta y con una agitación constante para la adición de el agua oxigenada al 30% en forma lenta para lograr una oxidación hasta cobalto III; esto da como resultado una coloración distinta en cada uno de los complejos, debido a los diferentes tipos de β -dicetonas que usamos.

La mezcla de reacción se enfría, para que el complejo - cristalice y posteriormente poder filtrar y secar. Para purificar -- nuestro complejo se disuelve en benceno caliente y se mezcla con - éter, una vez que se ha enfriado la disolución benzóica, se filtra - el producto y se somete a algún proceso de secado.

Reacción general para la obtención de los complejos de - cobalto III.

Se usan diferentes ligandos dependiendo de los diferentes R, y R₁ como se muestra a continuación:



β - DICETONAS	COMPLEJOS
a.- Acetil acetona	(Ac. Ac.) ₃ Co
b.- Benzoiil acetona	(Be. Ac.) ₃ Co
c.- p-metoxi benzoiil acetona	(p-OMe. Be. Ac.) ₃ Co
d.- p-nitro benzoiil acetona	(P-NO ₂ Be. Ac.) ₃ Co
e.- Dibenzoil metano	(Be. Be.) ₃ Co

Para el más fácil manejo de los nombres de los cinco diferentes catalizadores se usaron las siguientes abreviaciones.

Acetil acetato de cobalto III	(Ac. Ac.) ₃ Co
Benzoil acetato de cobalto III	(Be. Ac.) ₃ Co
p-metoxi benzoil acetato de cobalto III	(p-OMe. Be. Ac.) ₃ Co
p-nitro benzoil acetato de cobalto III	(p-NO ₂ Be. Ac.) ₃ Co
Benzoil benzoato de cobalto III	(Be. Be.) ₃ Co

Bandas debidas a la vibración Co⁻- O

(Ac. Ac.) ₃ Co	466
(Be. Ac.) ₃ Co	575
(p-OMe. Be. Ac.) ₃ Co	413
(Be. Be.) ₃ Co	575 y 526

Bandas debidas a la vibración C - C C - O

(Ac. Ac.) ₃ Co	1578	1527
(Be. Ac.) ₃ Co	1585	1512
(p-OMe. Be. Ac.) ₃ Co	1585	1493
(Be. Be.) ₃ Co	1590	1520

3.- Reacción de oxidación del o-xileno

Se oxidó el o-xileno con uno de nuestros catalizadores, alimentando una corriente de oxígeno constante exenta de humedad (con una trampa de ácido sulfúrico), a temperatura constante. A la mezcla de reacción se le corrieron placas cromatograficas para

identificar el número de compuestos de la mezcla, que posterior --
mente se separaron por cromatografía en placa gruesa y por desti-
lación fraccionada.

Una vez separados se caracterizaron por espectroscopia --
en el infrarojo, resonancia magnética nuclear, *espectrometría de ma-
sas y punto de fusión.

Reacción general de oxidación:



Condiciones de reacción (condiciones iguales para cada
uno de nuestros catalizadores).

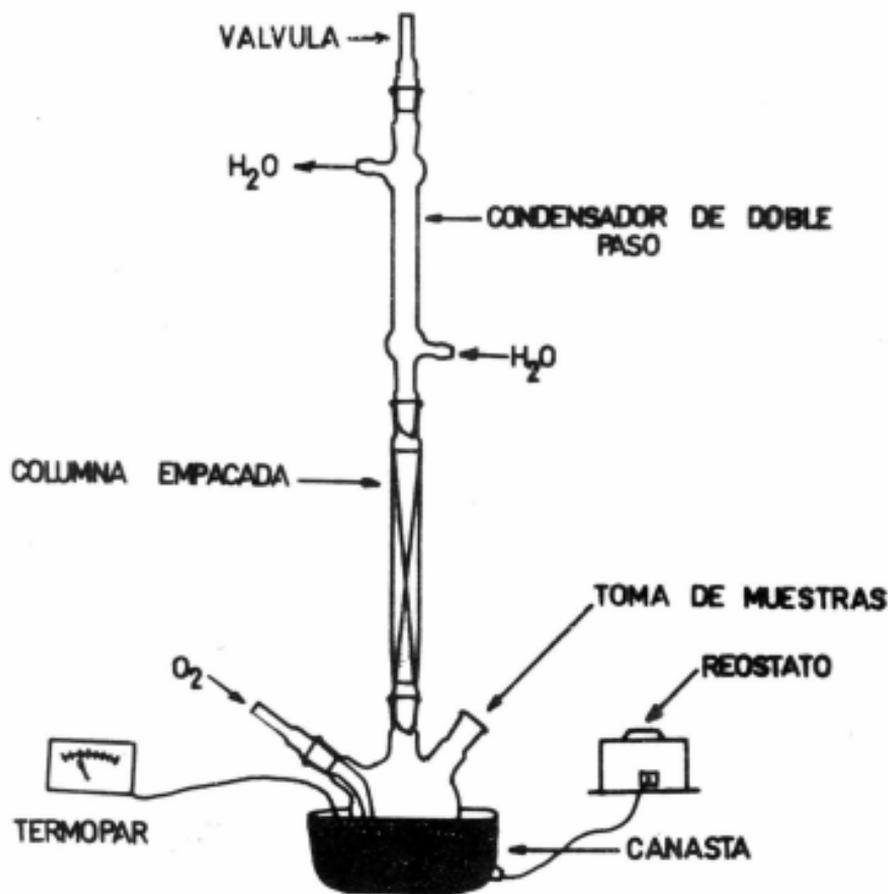
- Temperatura 150°C
- Tiempo de reacción 44 hr.
- Presión un poco mas de la atmosférica (585 mmHg)
- Relación estequiométrica 1,000 moles de sustrato por mol de -
catalizador.

Se diseñó un aparato que permitió un reflujo efectivo así como una mezcla más homogénea entre la fase gaseosa y la fase líquida como se muestra en la fig. 3-1

el aparato consistió en:

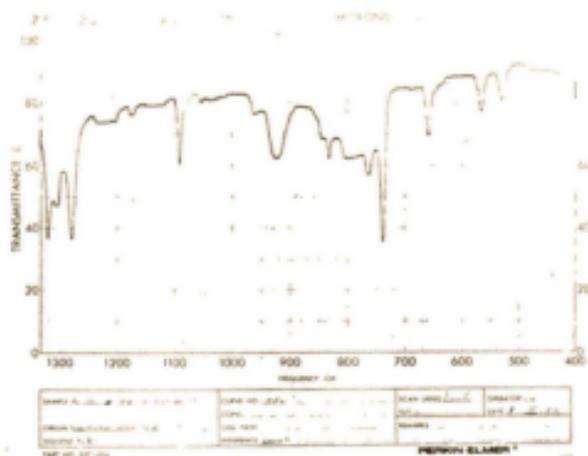
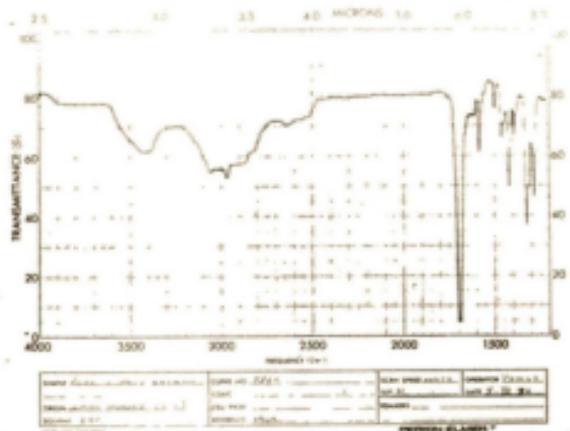
- a.-) Un matraz de tres bocas de 100 mililitros.
- b.-) Una columna con anillos rashing de dos milímetros de diámetro por dos de largo y fibra de vidrio.
- c.-) Un burbujeador de vidrio con capilaridad en el extremo sumergido en la reacción para la introducción del oxígeno.
- e.-) Una válvula para aliviar la presión dentro del sistema.
- f.-) Una canasta eléctrica para matraz de 100 mililitros.
- g.-) Reostato para el control de nuestra temperatura por medio de nuestro termopar.
- h.-) Un termopar para el control de nuestra temperatura.
- i.-) Un termopozo para el mejor control de la temperatura en el seno de la reacción
- j.-) Un termometro.
- k.-) Refrigerador para recircular el agua que entra al condensador de doble paso durante el tiempo de reacción y mantener la temperatura a 5°C.

FIGURA 3-1

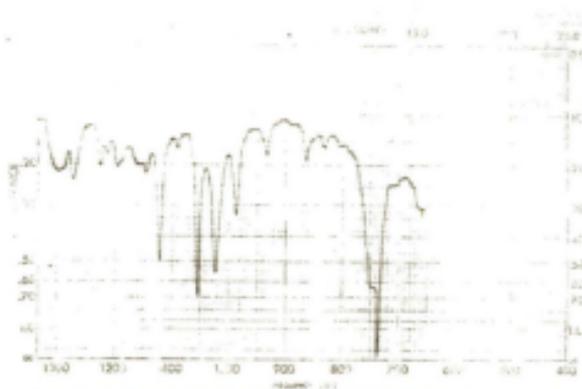


Los espectros de infrarrojo fueron corridos en un aparato
 PERKIN-ELMER 337

ácido o-metil benzóico



o-metil benzaldehido



Nome sostanza	o-metil benzaldehido	Numero prov.	1000
Formula chimica	C ₈ H ₈ O	Formula empirica	C ₈ H ₈ O
Struttura chimica		Struttura empirica	
Preparazione		Struttura teorica	

ANALISIS:

El análisis de las muestras fué efectuado inyectando directamente de la reacción a un cromatógrafo VARIAN AEROGRAPH MODELO HY - FI 600 - D con detector de flama de hidrógeno utilizando nitrógeno como gas portador y una columna de 1/8 de pulgada (tres milímetros) de diámetro y 5 pies de largo, de acero inoxidable con SE - 30 CHROMOSOR B - W 60/80 mallas como fase estacionaria. Se trabajó isotérmicamente a 120°C en la columna y de 190°C a 200°C en el inyector.

El cromatógrafo tiene un registrador LEEDS & NORTHRUP con integrador de disco, para las determinaciones. Estas se realizaron utilizando el metodo de la fracción para lograr mayor precisión en los analisis.

La temperatura del inyector entre 190°C a 200°C se seleccionó en base a las temperaturas de ebullición de los productos y de los reactivos incluyendo la del disolvente, sabiendo que debe estar poco más arriba que el mas alto punto de ebullición.

Para poder inyectar a la columna el producto de reacción tuvo que disolverse en acetona ya que el ácido o-metil benzoico son cristales. Además, como no se disocian de igual manera se tuvo que hacer una corrección de areas.

En el cromatógrafo se registraron las siguientes tiempos de reacción:

COMPONENTES	TIEMPO	
	minutos	segundos
DISOLVENTE		20
O-XILENO		38
O-METIL BENZALDEHIDO	1	10
ACIDO O-METIL BENZOICO	2	45

CALCULOS.

Los cálculos de las áreas y los porcentos de conversión se hicieron en base a las siguientes fórmulas estadísticas por el método de triangulación.

Fórmula general para encontrar el área.

$$\text{AREA} = \frac{b \cdot h}{2} (\text{at.}) (0.97)$$

donde: 0.97 = factor de corrección

at = atenuación dada por el cromatógrafo

Area para cada uno de nuestros componentes:

$$\text{AREA } X_1 = (0.97) \frac{b \cdot h}{2} (\text{at})$$

$$\text{AREA } X_2 = (0.97) \frac{b \cdot h}{2} (\text{at})$$

$$\text{AREA } X_3 = (0.97) \frac{b \cdot h}{2} (\text{at})$$

Fórmula general para el cálculo del porciento de conversión:

$$\% \text{ de conversión de } X = \frac{X}{\sum_{i=1}^n X_i} \dots (100)$$

Donde:

$$X_i = X_1, X_2, X_3$$

$$X_1 = \text{o-xileno}$$

$$X_2 = \text{o-metil benzaldehido}$$

$$X_3 = \text{ácido o-metil benzoico}$$

Cálculo de los % de conversión para cada uno de nuestros componentes;

$$\% \text{ de conv. de } X_1 = \frac{X_1}{X_1 + X_2 + X_3}$$

$$\% \text{ de conv. de } X_2 = \frac{X_2}{X_1 + X_2 + X_3}$$

$$\% \text{ de conv. de } X_3 = \frac{X_3}{X_1 + X_2 + X_3}$$

Para obtener los % de conversión total para cada una de nuestras reacciones con diferente catalizador se hicieron los cálculos en base al o-xileno.

$$\% \text{ de conv. total} = \% \text{ de conv. de } X_1 + \% \text{ de conv. de } X_2$$

* Se usaron reactivos grado espectro de EASTMAN ORGANIC CHEMICALS: los espectros de resonancia magnética nuclear fueron corridos por el doctor Eduardo Diaz; los espectros de masas fueron corridos por el doctor Eduardo Cortés; los espectros de infrarrojo fueron corridos por Hector Priego, los espectros en el cromatógrafo fase vapor por el doctor Taboada.

Las B-dicetonas fueron caracterizadas por espectroscopía en el infrarrojo, resonancia magnética nuclear y espectroscopía de masas.

Las bandas de los complejos fueron caracterizadas en el infrarrojo.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La reacción del *o*-xileno catalizada con los complejos de Co III es selectiva, ya que sólo uno de los metilos es el que se oxida, éste hecho esta respaldado por datos experimentales, puesto que el ácido *o*-metil benzoico puro, se coloca nuevamente con el catalizador disuelto en tolueno y a las mismas condiciones de reacción, recuperandose totalmente sin reaccionar.

TABLA 4 - 1

TABLA DE % DE CONVERSION			
catalizador	acido <i>o</i> -metil benzoico	<i>o</i> -metil benzaldehido	total
$(Ac. Ac.)_3Co$	76.56	2.34	78.90
$(Be. Ac.)_3Co$	67.38	6.90	74.28
$(p-OMeBeAc)_3Co$	85.95	1.95	87.90
$(p-NO BeAc)_3Co$	—	—	—
$(Be. Be.)_3Co$	48.52	5.58	54.10

Como podemos observar en la tabla 4-1 el complejo que presenta un más alto porciento de conversión en base al o-xileno es el p-metoxi benzoil acetato de cobalto III con un 87.90% , despues el acetil acetato de cobalto III con 78.90% ,enseguida el benzoil - acetato de cobalto III con 74.28% , después el benzoil acetato de cobalto III con 54.10% , y el p-nitro benzoil acetato de cobalto III que da un rendimiento muy bajo. Esto sugiere que la estereoquímica del complejo influye en el paso determinante de la reacción.

La importancia del estudio de esta reacción de oxidación es que en la literatura se encuentra reportada pero en condiciones de reacción más drásticas y con porcentos de conversión mas bajos por lo que este trabajo se expuso en el XI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada celebrado en Guanajuato.

Las reacciones homogéneas son inherentemente más fáciles de estudiar en detalle que las heterogéneas y se espera que estos estudios aclaren a su vez el mecanismo de las reacciones heterogéneas. Los catalizadores heterogéneos tienen la ventaja de ser completamente reproducibles puesto que tienen estructuras y estequiometría específicas. Además, se puede controlar la reactividad cambiando los ligandos del metal, el estado de oxidación del metal, o incluso el metal.

Quando se llege a conocer los efectos , se podran proyectar sistemas catalíticos para usos practicos.

Gracias a todos estos estudios se podrán producir catalizadores solubles más eficientes y en particular más selectivos que los sistemas heterogéneos que se utilizan en la actualidad.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- J. Hal pern, Advan. Chem. Ser. No. 70 (1967).
- 2.- Colin Thorpe, and Robert D. Guillard
Biochim. Biophys. Acta 392. 175 (1975).
- 3.- W. Rupilius, J. J. Mc. Coy, and M. Orehin
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop 10, 142 (1971)
- 4.- Halpern, J., Harrod, J. F., James, B. R.,
J. Am. Chem. Soc. 88, 5150 (1966).
- 5.- Osborn, J. A., Jardine, F. H., Young, J. F., Wilkinson, G.
J. Chem. Soc. 1966, 1711.
- 6.- Kwiatek, J., Mador, I. L., Seyler, J. K.,
Advan. Chem. Ser. 37, 201 (1963).
- 7.- Bailar, J.C., Jr., Itatani, H.,
J. Am. Chem. Soc. 89, 1592 (1967).
- 8.- Cramer, R. D., Jenner, E.L. Lindsey, R.V., Jr.,
Stolberg, U. G.
J. Am. Chem. Soc. 85, 1691 (1963).
- 9.- Tayim, H. A., Bailar, J.C., Jr.,
J. Am. Chem. Soc. 89, 3420 (1967).
- 10.- Breslow, D.S., Heck, R. F.
Chem. Ind. London 1960, 467.
- 11.- Heck, R. F., Breslow, D. S.
Proc. Intern. Congr. Catalysis, 2nd, Paris, 671 (1961).

- 12.- Osborn, J. A., Wilkinson, G., Young, J. P.
Chem. Comm. 1965, 17.
- 13.- Canale, A. J., Hewett, W. A., Shryne, T. M., Youngman,
E. A.
Chem. Ind. (London) 1962, 1054.
- 14.- Rinehart, R. E., Smith, H. P., Witt, H. S., Romeyn, H. J.
J. Am. Chem. Soc. 83, 4864 (1961).
- 15.- Ibid., 84, 4145 (1962).
- 16.- Ibid., 88, 2272 (1966).
- 17.- Harrod, J. P., Chalk, A. J.,
J. Am. Chem. Soc. 88, 3491 (1966).
- 18.- Roos, L., Orchin, M.
J. Am. Chem. Soc. 87, 5502 (1965).
- 19.- Bond, G. C., Hellier, M.,
J. Catalysis 7, 217 (1967).
- 20.- Cramer, R., Lindsey, R. V., Jr.
J. Am. Chem. Soc. 88, 3534 (1966).
- 21.- Henry, P. M.,
Advan. Chem. Ser. 70, 126 (1968).
- 22.- Henry, P. M.
L. Am. Chem. Soc. 86, 3246 (1964).
- 23.- Ibid., 88, 1595 (1966).

- 24.- Schultz, R. G., Gross, D. E.
Advan. Chem. Ser. 70, 97 (1968).
- 25.- Smidt, J.
Chem. Ind. (London) 1962, 54.
- 26.- Vargaftik, M. N., Moiseev, I. I., Syrkin, Y. K. .
Dokl. Akad. Nauk 147, 399 (1962).
- 27.- N. Rosas, H. Priego, S. Méndez, J. Gómez
Reacciones de Oxidación del Estireno en Fase Homogénea,
usando como Catalizadores Nuevos Complejos de Co. III,
derivados de β -dicetonas.
XI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada.
- 28.- Heck, R. F.
Adv. Chem. Engng. News, 41, 50 (1965).
- 29.- Schrauzer, G. N.,
Advan. Organomet. Chem. 3, 12 (1965).
- 30.- Alderson, T., Jenner, E. L., Lindsey, R. V., Jr.,
J. Am. Chem. Soc. 87, 5638 (1965).