



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

OXIDACION CATALITICA, EN FASE HOMOGENE-
NEA, DEL MESITILENO EMPLEANDO COMO
CATALIZADORES NUEVOS COMPLEJOS DE
Co III DERIVADOS DE BETA-DICETONAS.

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

GUADALUPE TAMEZ VICENCIO

1977



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 1977
ABO ~~10~~
ECHA 2
RDC 381



QUINDÍO

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO
DE QUIMICA DE LA U.N.A.M., BAJO LA DI
RECCION DEL M. en C. NOE ROSAS ESPINO
ZA, A QUIEN EXPRESO MI MAS SINCERO --
AGRADECIMIENTO POR EL INTERES DEMOS
TRADO EN EL LOGRO DE ESTE TRABAJO.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE PROF. GUILLERMO CALDERON R.

SECRETARIO ING. LEOPOLDO RODRIGUEZ S.

VOCAL M. C. NOE ROSAS ESPINOSA

1ER. SUPLENTE LENA RUIZ AZUARA

2DO. SUPLENTE JOSE CALDERON PARDO

A MI MADRE

POR SU AYUDA Y COMPRENSION

A MI ABUELITA

A MIS HERMANOS

A MIS FAMILIARES
MAESTROS Y AMIGOS

C O N T E N I D O

1. INTRODUCCION
2. PARTE TEORICA
3. PARTE EXPERIMENTAL
4. RESULTADOS
5. CONCLUSIONES
6. BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

El reciente desarrollo comercial en el campo de la oxidación de hidrocarburos aromáticos, empleando catalizadores homogéneos - como por ejemplo; Complejos de Co, Mn, Rh, Ru, es de gran importancia industrial, (1) debido principalmente a los trabajos estrechamente relacionados con catalizadores homogéneos y heterogéneos, utilizados tanto en química orgánica (6) como en bioquímica.

En los sistemas heterogéneos, el proceso catalítico tiene lugar en la superficie del catalizador, expuesto solo a las sustancias reaccionantes. En cambio los catalizadores homogéneos son solubles en el mismo medio que las sustancias reaccionantes, y por lo tanto todas las moléculas del catalizador pueden tomar parte en la reacción. Así pues, en principio, los catalizadores homogéneos pueden ser mas selectivos y - eficientes que los catalizadores heterogéneos. (6).

Con el uso de los complejos de los metales de transición como catalizadores homogéneos, la importancia ha sido definitiva, puesto

que la selectividad observada en ellos ha hecho la obtención (tanto en síntesis orgánica a nivel de laboratorio como a nivel industrial) de compuestos cuya síntesis era difícil en ausencia de estos catalizadores como son: oxidación de olefinas (proceso Wacker), polimerización de etileno (Ziegler-Natta) y oxidación de hidrocarburos aromáticos (7).

En este trabajo, se llevó a cabo reacciones de oxidación del mesitileno, utilizando como catalizadores homogéneos complejos de Co III - derivados de β dicetonas, oxidándose sólo un grupo metilo. El resultado principal de ésta oxidación, es que se obtienen rendimientos de ácido mesitóico superiores a los descritos actualmente en la literatura química.

PARTE TEORICA

Catálisis

En 1836 Berzelius (2) uso por primera vez la palabra catálisis para describir un fenómeno en el que se utiliza una sustancia que en el caso ideal no se consume para acelerar una reacción. Cualquier sustancia que modifique la velocidad de una reacción química o hace que se lleve a cabo, sin alteración se denomina catalizador, y el proceso en sí se llama catálisis.

La función general de una catálisis consiste en suministrar un mecanismo adicional, por medio del cual, las sustancias reaccionantes puedan transformarse a productos. Este mecanismo tiene una energía de activación menor que la energía de activación del mecanismo en ausencia del catalizador, de manera que la reacción catalizada es mas rápida.

Se emplean casi siempre como catalizadores, metales de transición en forma de sales del metal o en forma de compuestos de coordinación, ya sea que se utilicen como catalizadores homogéneos o cataliza

dores heterogéneos respectivamente.

La mayoría de las reacciones catalíticas homogéneas implican la formación de complejos de metales de transición, principalmente -- con los que están al final de cada serie que comprenden los grupos del platino, que son: Fe, Ru, Os, Ni, Ir, Pd, Co.

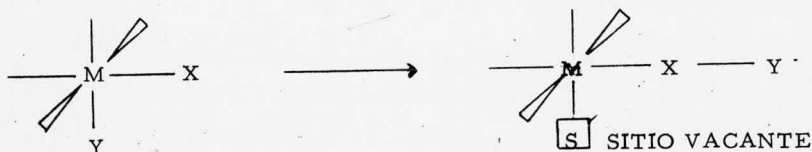
Propiedades Catalíticas de los Compuestos de Coordinación.

Se sabe desde hace mucho tiempo que los metales de transición tienen influencia sobre las moléculas orgánicas o iones que se emplean como ligandos, esta influencia está relacionada con el hecho de que la coordinación de un ligando, como una molécula orgánica general produce un cambio en la estructura electrónica y en los enlaces de la molécula que puede conducir a la activación o desactivación por acción del ión metálico. Las propiedades químicas del metal se modifican por acción del ligando (6).

También se pueden coordinar dos ligandos en posiciones -- contiguas en un ión metálico, aumentando la posibilidad de reacción en ellos mismos. El metal puede actuar como un molde para la reacción entre los ligandos, además existen casos en que los ligandos en posición cis sufren reacciones de "inserción". Estas reacciones son comunes en los sistemas

catalíticos en fase homogénea (6).

Estas inserciones se ilustran a continuación:



El sitio vacante que resulta después de la inserción es importante, puesto que aquí puede activarse o coordinarse una nueva molécula. Se puede generalizar diciendo, que para que hayan reacciones de inserción en el enlace M-X éste tiene que ser lábil: enlaces de este tipo son por ejemplo: Metal-Metal, Metal-Hidrógeno, Metal-Carbono, Metal-Oxígeno.

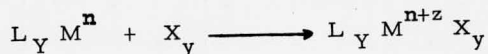
Importancia del Ligando en la Catálisis.

Varias teorías se han empleado para interpretar la influencia de los ligandos en la estabilidad de los enlaces M-R y M-Ph en la actividad catalítica, esto incluye la capacidad sigma donadora o el carácter básico del ligando, el efecto trans, el efecto inductivo y el efecto de resonancia. Todos estos conceptos describen un cambio en la estructura electrónica. La naturaleza del ligando es definitiva en la actividad catalítica del complejo, el ligando actúa como agente oxidante ó como agente reductor. Cuando el ligando

actúa como agente reductor se coordina al ión metal, un cambio en la reactividad del ligando alteraría el complejo, la interacción en un sistema M-L es muy importante porque los electrones "d" del metal interactúan principalmente con el ligando.

Reacciones de Oxidación Aditivas.

El término de adición oxidativa, es utilizado para indicar una clase de reacción en un complejo metálico, en donde el metal aumenta su número de oxidación y a su vez su número de coordinación. Esta reacción se ilustra a continuación:



L = ligando

Y = número de ligando

Donde: M = metal de transición

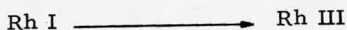
n = estado de oxidación del metal

Xy = ligando que se adiciona al metal

Para que una adición oxidativa pueda llevarse a cabo, es necesario

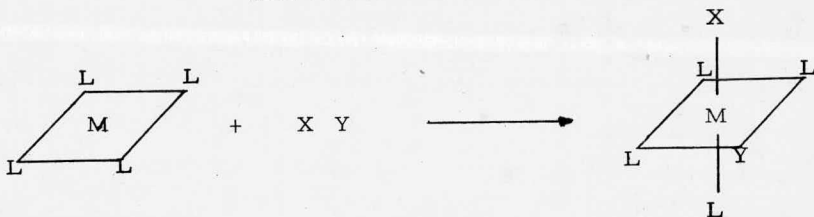
sario que se cumplan los siguientes requisitos:

- a) Que existan dos sitios vacantes de coordinación en el complejo L y M que permita la formación de dos nuevos enlaces (X) y (Y).
- b) Que el estado de oxidación antes y después de la reacción esté separado por dos unidades.



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

Mecanismo de Oxidación Aditiva



Cuando las moléculas X Y penetren en el complejo, se disocian y se colocan en posición "cis".

El campo de las reacciones catalíticas homogéneas es muy extenso y aumenta progresivamente, obteniéndose frecuentemente nuevas reacciones catalíticas con metales de transición y compuestos de coordinación (7).

Ejemplo de tales reacciones en catálisis homogénea son las siguientes:

- a) Oxidación de olefinas (proceso Wacker), (7) .
- b) Hidrogenación de olefinas, catalizadas por complejos de Co y Rh, Ru, Pt, y otros metales, (13) (3).
- c) Hidroformilación de olefinas, catalizadas por complejos de Co y Rh (proceso Oxo), (13).
- d) Dimerización y doble migración de olefinas, catalizadas por complejos de Co, Rh, Pt, Pd, principalmente (6).
- e) Polimerización de olefinas, catalizada por complejos de Pd y Pt (Ziegler-Natta) (6).
- f) Isomerización de olefinas, catalizadas por complejos de Rh, Ru, Co y Pt. (3).
- g) Carbonilación y decarbonilación por complejo de Rh, Co. (14).
- h) Hidratación de acetileno, por complejos de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ principalmente.
- i) Carboxilación, por complejos de Co y Rh.
- j) Oxidación de hidrocarburos, por complejos de Rh, Ru y Co. (16).

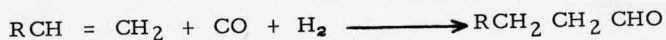
De todas estas reacciones, las mas importantes que se usan

a nivel industrial son:

- a) Hidroformilación de olefinas, con complejos de Co, Rh Pt.
- b) Oxidación de olefinas, (Proceso Wacker).
- c) Polimerización de olefinas, (Ziegler-Natta).
- d) Oxidación de hidrocarburos aromáticos, con complejos de Rh, Ru, Co, principalmente, las demás reacciones - se usan a nivel de laboratorio para la investigación.

Proceso de Olefinas. (Proceso Oxo).

Este proceso tiene gran importancia industrial para la obtención de alcoholes elevados, e implica la formación catalítica de un aldehído - a partir de monóxido de carbono e hidrógeno y una olefina. (13).



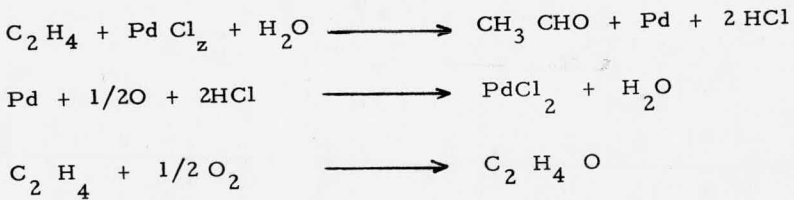
Esta reacción se lleva a cabo a presión y temperatura elevada empleando cobalto, rodio y rutenio como catalizadores principalmente.

Oxidación de Olefinas. (Proceso Wacker).

Este proceso se emplea industrialmente y es muy conocido para la obtención en gran escala del acetaldehído, acetona y etil metil cetona(12).

El proceso se lleva a cabo en dos etapas, primero la hidratación de la olefina a alcohol y segundo, la deshidrogenación de alcohol a aldehído.

La oxidación con PdCl_2 es una reacción de solo una etapa y es directa (6).

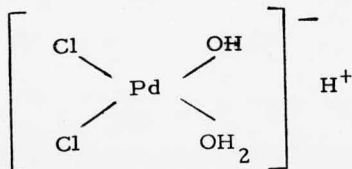


La reacción de etileno con PdCl_2 forma acetaldehído precipitándose el Pd metálico, y por la oxidación de éste en presencia de HCl es reconstruido el PdCl_2 . Esta es la primera base del proceso Wacker para la oxidación homogénea de las olefinas. Esta reacción procede por via complejo pi entre la olefina y el PdCl_2 , y durante la reacción hay formación de dos

etapas:

- 1.- Formación del complejo pi
- 2.- Formación de la hidrólisis del complejo.

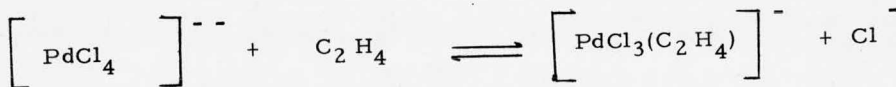
Para cada molécula de PdCl_2 exactamente una molécula de olefina es absorbida y convertida, durante la formación del complejo la reacción está en equilibrio (12). El PdCl_2 en solución acuosa se presenta aproximadamente de la siguiente forma (6)



Y la olefina absorbida se presenta de esta manera:



la formación del complejo puede formularse como:



la influencia de Cl^- inhibe la formación del complejo olefínico, y el complejo se hidroliza rápidamente.

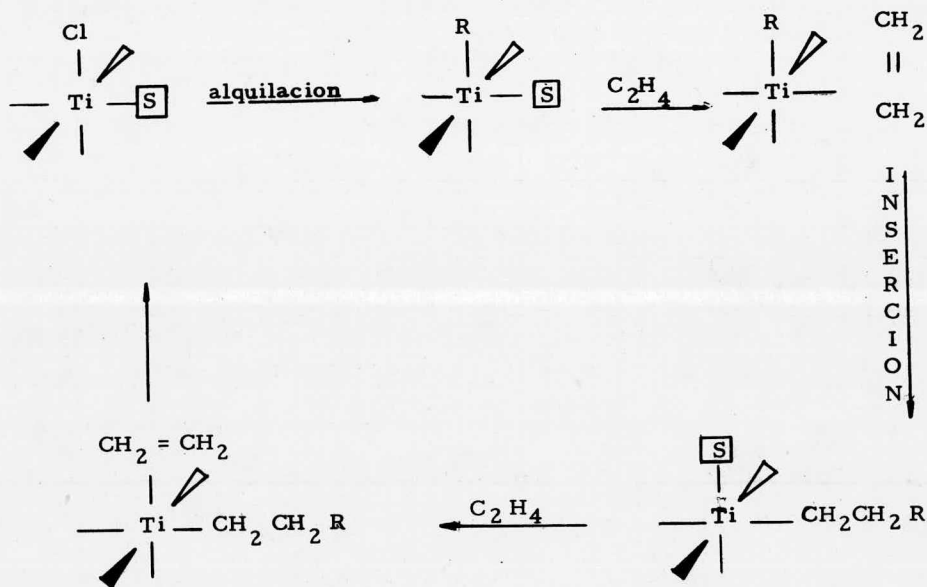


El producto de la hidrólisis experimenta una reacción de inserción de los ligandos en "cis" en la que el etileno coordinado se inserta en el enlace M-O, el producto intermedio así formado sufre redistribución por desplazamiento de un hidruro dando acetaldehído y un hidruro de Pd inestable que se descompone dando Pd metálico.

Polimerización de Olefinas, con Complejos de Pd y Pt
(Ziegler - Natta)

La polimerización a baja presión del etileno y otras α olefinas se llevan a cabo industrialmente empleando los catalizadores de Ziegler-Natta, que son totalmente heterogéneos. Estudios recientes indican que el metal de transición es el sitio activo para la polimerización y que el catalizador (alquil-aluminio) actúa como iniciador para regenerar la especie activa del metal de transición (6).

MECANISMO DE POLIMERIZACION DE
ZIEGLER - NATTA (6)



OXIDACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS

La oxidación catalítica de hidrocarburos aromáticos es de mucha importancia industrial en la obtención de ácido y aldehidos, empleando como catalizadores homogéneos complejos de Co, Rh, Ni, Mn, etc. (17).

Las reacciones de hidrocarburos aromáticos con oxígeno bajo ciertas condiciones son muy exotérmicas y los productos finales de oxidación son de alto rendimiento (23). Las evidencias demuestran claramente que el ataque de oxígeno a un hidrocarburo se lleva a cabo mediante una sucesión de radicales libres (1). La activación es completa con calor, catalizador, o por una variedad de moléculas que al descomponerse dan radicales bajo las condiciones de reacción (19).

La secuencia general de oxidación comprende 3 etapas que son; (19).

- a) Iniciación
- b) Propagación
- c) Terminación

a) **Iniciación.**

El mejor conocimiento de catálisis en una reacción de oxidación son los derivados solubles de los metales de transición como por ejemplo: Co, Mn, Ni . Estos catalizadores tienen un doble papel en la oxidación de los hidrocarburos aromáticos; primero, iniciar la reacción y descomposición de peróxidos y segundo, es considerar que el catalizador metálico promueve la generación de radicales libres que inicia mas el ataque en los hidrocarburos (19).

Estos hechos son de mucha importancia después de que la reacción ha alcanzado la estabilidad, pero esto no explica como el catalizador reduce o elimina el periodo de inducción en la oxidación de hidrocarburos aromáticos puros. Esto aparenta que el ión metálico es capaz de extraer un átomo de hidrógeno así como en otros medios de activación.

George y Robertson (19), en un estudio de reacciones de oxidación catalizadas por metales, concluyen que el catalizador inicia la reacción por activación del oxígeno. La iniciación de una reacción de oxidación puede ser conducida por varios pasos:

- 1.- Por radiación que descompone radicales libres dentro de la molécula.

- 2.- Por iniciadores, tal que el peróxido se descomponga -
térmicamente dentro del radical.
- 3.- Por reacción del metal catalizador con el peróxido --
formando radicales.
- 4.- Por reacción directa entre el oxígeno y el sustrato --
que forma un radical.

b) Propagación.

Durante la propagación, el radical se combina con el oxígeno atmosférico. La oxidación de hidrocarburos es comprendida por regeneración propia de un iniciador debido a la adición de polimerización.

c) Terminación.

En estudios recientes de oxidación de hidrocarburos, Robertson and Waters (19), concluyen que el mejor camino terminante en el paso de la etapa de oxidación es la disproporcionación.

La importancia de estas reacciones, es que la terminación -
varía con la estructura del hidrocarburo y las condiciones de reacción.

El efecto de los inhibidores en la oxidación de hidrocarburos desde el punto de vista de la iniciación y terminación es un factor importante. Este efecto depende de algún modo de la estabilidad de la generación de radicales libres, producidos por un número suficientemente grande de rompimientos en la cadena accionados por el inhibidor.

La oxidación de hidrocarburos aromáticos son analizados de la siguiente manera (20).

- 1.- La velocidad de oxidación se observa a bajas temperaturas.
- 2.- La oxidación es muy selectiva.
- 3.- Las reacciones se efectúan principalmente con Co^{III} y Rh^{I} como catalizadores.
- 4.- La velocidad depende de la concentración de Co^{III} .

Punto de Ataque Oxidativo.

Recientemente, algunas evidencias directas han sido obtenidas respecto a los puntos de ataque en la oxidación de hidrocarburos aromáticos, aclarando que a bajas temperaturas la reacción ocurre mas selectivamente,

Walsh (19) y otros concluyen que, utilizando temperaturas bajas cercanas a -20°C la unión de un C-H terciario es atacada preferentemente que un C-H secundario, y este a la vez de preferencia que un C-H primario, debido a la formación mas estable del radical libre (23).

Recientemente, trabajos de Farmer, Hock y Criege (27) han demostrado que el ataque es mucho mas fácil en una olefina activada por un grupo metileno.

Factores que Influyen en la Oxidación de Hidrocarburos Aromáticos.

Un breve informe de algunas de las etapas elementales que -- pueden ocurrir, quizá sirva un poco a la complejidad de las reacciones de radicales libres, que en realidad toman lugar durante la etapa de oxidación de -- compuestos orgánicos.

Hay ∇ arios factores importantes que influyen de una manera -- especial en una reacción de oxidación (en este caso de hidrocarburos aromáticos como el metileno) utilizando como catalizadores complejos de Co^{III} , siguiendo en gran cantidad un número de rutas posibles a medida que la reacción continúa, además estas reacciones forman un intermediario molecular y la -- oxidación se incrementa autocatalíticamente con el tiempo.

Los factores que influyen en una reacción de oxidación son: (21).

1.- TEMPERATURA.

La temperatura ejerce una influencia muy importante en la velocidad de oxidación de compuestos orgánicos como se ha mencionado anteriormente que a bajas temperaturas es mas fácil el punto de ataque fuertemente preferido, sugiriendo para este punto de vista el uso de bajas temperaturas. A medida que es posible esta conveniencia el proceso se lleva a gran escala para la manufactura de compuestos orgánicos oxigenados.

Otra influencia importante de la temperatura, es la determinación de velocidades relativas de reacciones competentes. El uso de temperaturas elevadas tiende a causar una descomposición muy grande en la formación inicial de radicales libres, preferentemente cualquiera de las reacciones posibles con oxígeno.

2.- PRESION.

El efecto principal de la presión en el mecanismo de una reacción es el cambio relativo de reacciones que ocurren involucrando una cadena común. Cuando se incrementa la presión el rango de temperatura se

prolonga en compuestos orgánicos, obteniéndose así buenos rendimientos. Las presiones altas promueven las reacciones bimoleculares de radicales peroxi relativos a su descomposición unimolecular.

La velocidad y la concentración son conocidas por el paso de volúmen del oxígeno consumido a presión constante del equipo. Durante toda la reacción la presión mantenida es igual a la presión atmosférica.

3.- CONCENTRACION DE OXIGENO.

Otro factor que puede afectar el curso de la reacción de oxidación, es la proporción de oxígeno en la mezcla reactante original del hidrocarburo aromático.

El efecto de la concentración de oxígeno ha sido estudiado usando varias mezclas de oxígeno y nitrógeno dentro de las condiciones indicadas, y usando solamente oxígeno puro. Los resultados indican que cuando la presión de oxígeno disminuye, hay disminución en la velocidad incrementándose el periodo de inhibición (25).

4.- VELOCIDAD.

Por lo general, de acuerdo con la determinación de velocidad en la oxidación de hidrocarburos aromáticos es un proceso que implica oxígeno.
no.

Mars y Vankrevelen (22), creen que se lleva a cabo un proceso redox, y que la oxidación catalítica se lleva a cabo lentamente. En los trabajos de Clark, Berest y Kalkina (22), aseguran que la velocidad se determina por la adsorción de los iones oxígeno. El oxígeno se absorbe en gran cantidad y forma una monocapa en la superficie, esta evidencia es considerable según la cantidad de oxígeno molecular consumido.

5.- CATALIZADOR HOMOGENEEO.

Teóricamente, el paso mas importante que controla la reacción de oxidación de hidrocarburos aromáticos obteniéndose buenos rendimientos del producto particular es el uso específico del catalizador.

La influencia de un catalizador aumenta la etapa de iniciación, propagación y terminación de una reacción.

C.J. Swan y D.L. Trimm (26), dan mucha importancia al efecto de la actividad del catalizador, en forma precisa de un complejo metálico, indicando también que, dependiendo de la asociación del metal, algunos ligandos pueden accionar también como catalizadores, en este caso el M-L actúa como catalizador efectivo.

Uno de los útiles catalizadores homogéneos positivos, empleados en la reacción es el $\text{Co}(\text{AcAc})_{\text{III}}$, obteniéndose a temperaturas moderadas el ácido benzoico, como producto principal y aldehído con buenos resultados

La acción de este y otros catalizadores efectivos generan radicales libres en el sistema formado por la reacción inicial (24).

MECANISMO DE OXIDACION HOMOGENEA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS

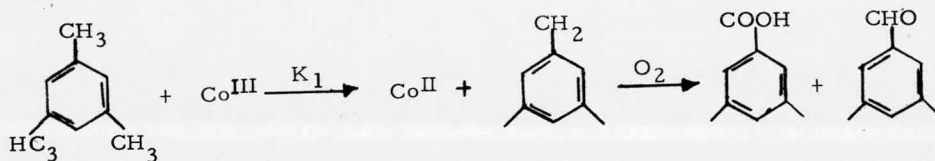
La formación de productos es efectada algunas veces por la proporción de oxígeno (gas reactante), por la presión total, por la presencia del catalizador y por la naturaleza y extensión de la superficie como se ha mencionado anteriormente. No obstante una nueva etapa ha sido lograda, - siendo posible crear una nueva generalización acerca del mecanismo de reacción (1).

Se ha establecido que las oxidaciones homogéneas son reacciones que siguen un mecanismo por radicales libres, durante el proceso de oxidación se requiere una apreciable activación de la energía, donde los radicales libres y algunas velocidades son conocidas durante el proceso de adición de oxígeno. Aparentemente la energía de activación es cero, a lentas temperaturas 140 - 150 °C la reacción se asocia con el oxígeno produciendo un radical RO_2 , durante este proceso la reacción es muy exotérmica y prolongada.

Algunas evidencias directas han sido obtenidas respecto a -

los puntos de ataque en la oxidación de hidrocarburos aromáticos. El ataque inicial en una reacción se lleva a cabo primero; en un C-H terciario C-H secundario C-H primario y a lentas temperaturas.

Se puede proponer un mecanismo que consiste en la abstracción de un átomo de hidrógeno directa del grupo metilo, este mecanismo implica la interacción reversible del Co^{III} con el hidrocarburo aromático formándose el radical catión correspondiente, este radical interacciona rápidamente con el oxígeno molecular formándose el ácido benzoico (20) y el aldehído.



Con la oxidación del grupo metilo del mesitileno, se obtiene un sustituyente (carboxilo) muy inactivo, obteniéndose un rendimiento de - - 85.33% de ácido mesitóico y 4.95% de 3,5 dimetil benzaldehído.

El grupo CH_3 es muy activante y muy resistente a la oxidación; (el cambio de Co^{III} a Co^{II} se observa por un cambio de color verde del Co^{III} al color café naranja del Co^{II}), la velocidad de oxidación se incrementa por la sustitución de un metilo. Kooyman (22) observa que la velocidad con que se abstrae un átomo de hidrógeno de un grupo metilo por un ra-

dical, es constante para el tolueno xileno-mesitileno.

En la oxidación de hidrocarburos aromáticos, con la presencia de un catalizador metálico, la secuencia de la reacción se modifica incrementando la velocidad de producción de radicales libres, teniendo mucha importancia en los productos de la reacción.

Para los compuestos que tienen un grupo metilo en un anillo aromático, de esta reacción resulta un grupo carboxilo que es la base de algunos procesos comerciales para la producción de ácidos (6)

La oxidación de un grupo metilo sustituido en un anillo aromático, dá un alto rendimiento de ácido en presencia de catalizador, a medida que el número de grupos metilo aumenta en el anillo aromático el rendimiento del ácido decrece (7).

Una de las formas mas convenientes de demostrar que una reacción ocurre a través de radicales libres es el hecho de que la misma sea acelerada por sustancias tales como peróxidos o azocompuestos que producen rápidamente radicales libres.

Si una reacción es inducida fotoquímicamente, es casi segu-

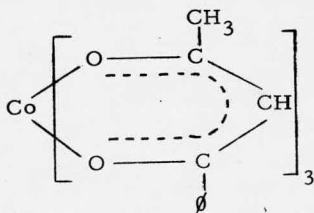
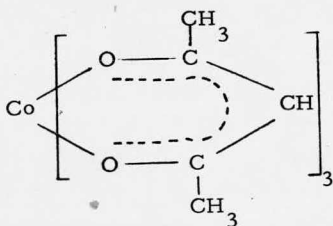
ramente una reacción de radicales libres, y si es inhibida por compuestos ta
les como: Yoduro de hidrógeno o hidroquinona que reducen la concentración -
activante de radicales libres, se llega a la misma conclusión (8).

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

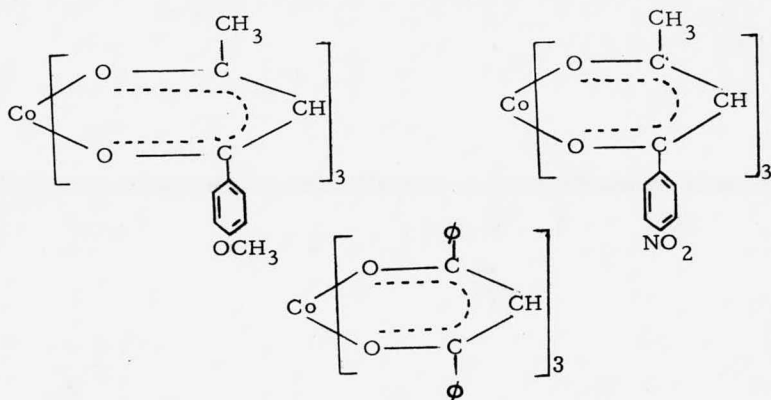
Oxidación Catalítica en Fase Homogénea del Mesityleno.

Se llevó a cabo una reacción de oxidación del mesitileno empleando como catalizadores homogéneos nuevos complejos de Co^{III} derivados de β dicetonas como son:

- | | | |
|-----|--|---|
| 1.- | $(\text{Ac Ac})_3 \text{Co}$ | Acetil acetonato de Co^{III} |
| 2.- | $(\text{Be Ac})_3 \text{Co}$ | Benzoil acetonato de Co^{III} |
| 3.- | $(\text{p-MeBeAc})_3 \text{Co}$ | p-metoxi benzoato de Co^{III} |
| 4.- | $(\text{p-NO}_2\text{BeAc})_3 \text{Co}$ | p-nitro benzoil acetonato de Co^{III} |
| 5.- | $(\text{Be Be})_3 \text{Co}$ | benzoil benzoato de Co^{III} |



NOTA: Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron corridos por Raymundo Saucedo.
 Los espectros de Infrarrojo fueron corridos por Guadalupe Tamez V.



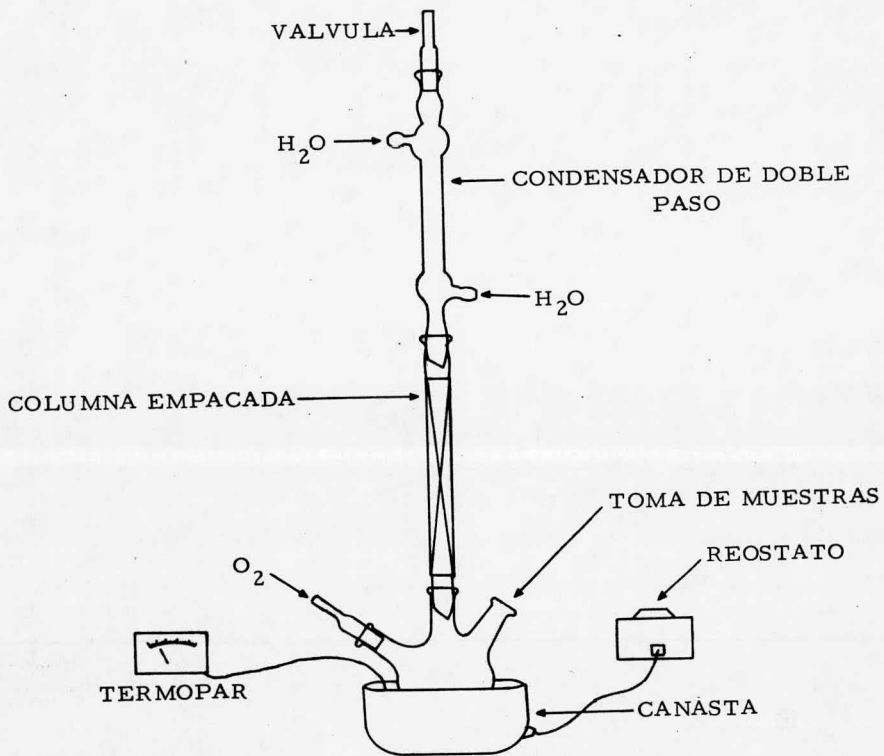
Para llevar a cabo esta reacción, se utiliza un aparato que - permite un reflujo efectivo, así como una mezcla mas homogénea entre la fa se gaseosa y la fase líquida. Se alimenta una corriente de oxígeno exenta de humedad (con una trampa de ácido sulfúrico) a temperatura constante.

El aparato consiste en:

- a) Matraz de 3 bocas,
- b) Columna de anillos rashing,
- c) Burbujeador de vidrio,
- d) Válvula para mejorar la presión en el sistema
- e) Canasta eléctrica y
- f) Reostato, termopar, termopozo y refrigerante de agua.

Como se muestran a continuación.

APARATO USADO DURANTE LA REACCION



Las condiciones de reacción con cada uno de los catalizado-

res son:

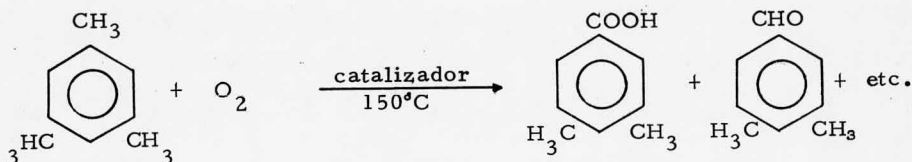
- | | | |
|----|--------------------------|---|
| a) | Temperatura | 140 - 150 °C |
| b) | Tiempo de reacción | 25 horas |
| c) | Presión | 585 mm. |
| d) | Relación estequiométrica | 1000 moles de sustrato:
1 mol de catalizador |

T E C N I C A .

En un matraz de 3 bocas de 100 ml. se adiciona una solución de 30 ml. de mesitileno y 75 mg. de acetyl acetato de Co^{III} como catalizador, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 150°C y a presión atmosférica. El periodo de formación de productos comienza en 8 horas caracterizada por un cambio de color en la reacción, éste cambio es debido a la velocidad con que absorbe el oxígeno. En un periodo de 24 - 25 horas la reacción termina obteniéndose como productos el ácido y el aldehído. Los productos formados se recrystalizan en etanol-agua (100 ml.), el precipitado formado se filtra y se deja secar al vacío, obteniéndose un rendimiento de 17 gr. de sólidos (cristales), se repite la recrystalización y se analizan los productos por espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear y en el infrarrojo

jo. Los resultados confirman la formación del ácido mesitoico, aldehido mesitoico.

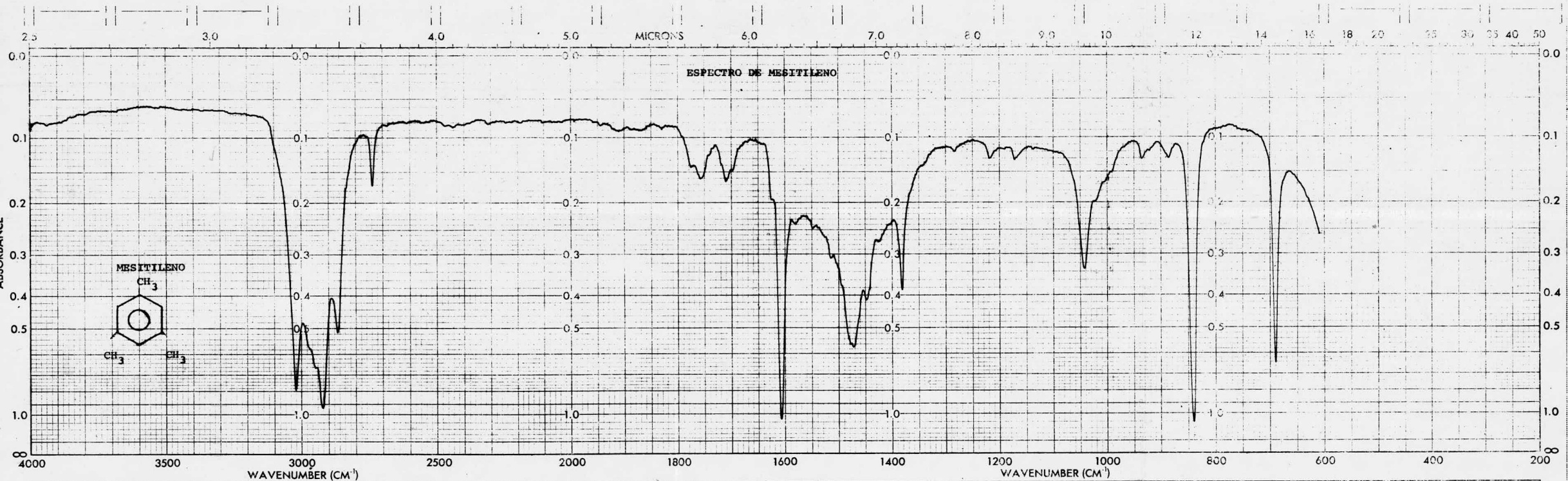
REACCION GENERAL DE OXIDACION



Al mesitileno se le conoce también con el nombre de 1,3,5, trimetil benceno, es simétrico, tiene como fórmula molecular C₉H₁₂, peso molecular 120.19, se obtiene a partir del petróleo crudo, es líquido de color especial, insoluble en agua y soluble en alcohol, eter y benceno.

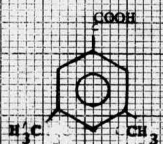
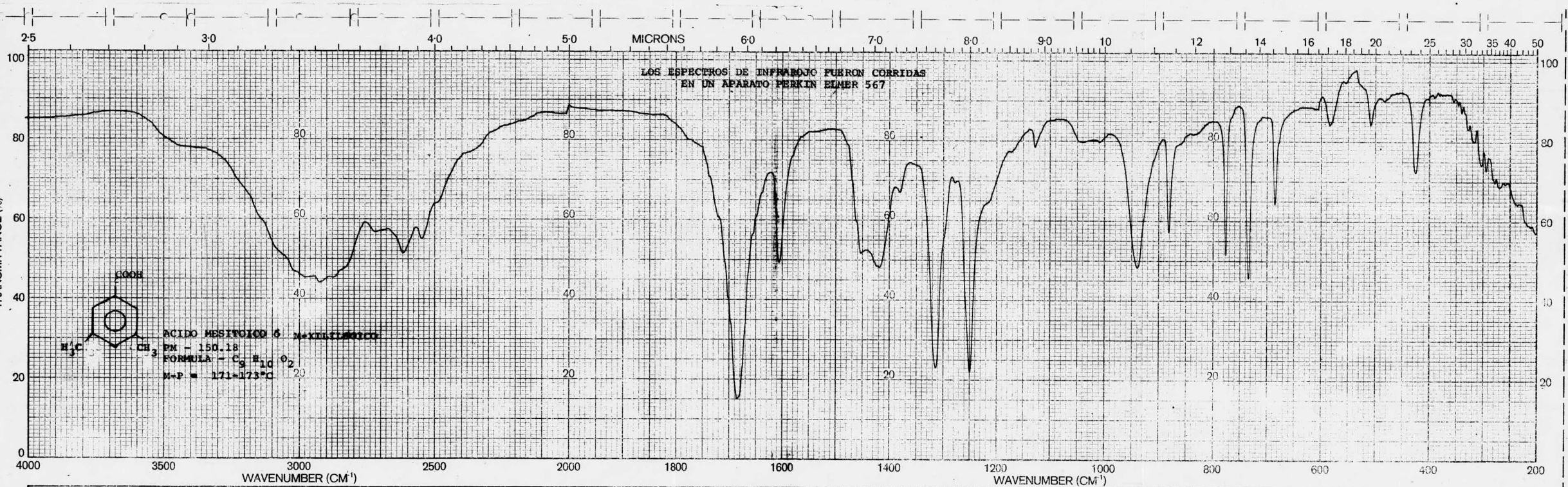
El mesitileno tiene un punto de fusión de -52.7 °, una pureza de 99% y densidad = 0.8⁶⁶, punto de ebullición de 164.7 °C.

El ácido 3,5 dimetil benzoico se le conoce también como ácido mesitoico ó m-xililsoico de fórmula molecular C₉H₁₀O₂, densidad 1.



SAMPLE <i>MESITILENO</i>	SOLVENT <i>Película</i>	REMARKS	SCAN MODE <i>GEN TD</i>
ORIGIN <i>H. C. NOC ROSAS</i>	CONCENTRATION		SLIT <i>A</i> TIME CONSTANT <i>1</i>
	CELL PATH		OPERATOR <i>GPE TOMEZ</i>
	REFERENCE <i>AZE</i>		DATE <i>8/AGOSTO/77</i>
			PERKIN ELMER®
			REF. NO. <i>1821</i>
			PART NO. 510 4356

PRINTED IN U.S.A.



ACIDO MESITICO 6 METILBENCICO
 PM - 150.18
 FORMULA - C₈H₈O₂
 M.P. = 171-173°C

SAMPLE <i>2^{da} Recristalizacion</i>	SOLVENT <i>KBr</i>	REMARKS	SCAN MODE <i>A</i>
ORIGIN <i>Industria (del Rosas)</i>	CONCENTRATION		SLIT <i>4</i> TIME CONSTANT <i>5</i>
	CELL PATH		PERKIN ELMER
	REFERENCE <i>2126</i>		PART No. 5100 4367
			OPERATOR <i>30E. JONES</i>
			DATE <i>18/11/74</i>
			REF No. <i>325</i>

A N A L I S I S .

El análisis de las muestras se efectuó inyectando la mezcla de reacción a un cromatógrafo de gases, Varian Aerograph, modelo H-Y-F1 600 D, con detector de flama de hidrógeno, utilizando nitrógeno como gas -- portador y columna de acero inoxidable de 6 1/8" OV 1 al 5%, cromosorb - G A W, DMCS 100/120.

Se trabajó isotérmicamente a una temperatura de 100°C en - la columna y 200°C en el detector.

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

(28).

Fórmula General para Encontrar el Area.

$$A = \frac{B \cdot H}{2} \quad (\text{at}) (0.98)$$

at = atenuación dada por el cromatógrafo

0.98 = factor de corrección para ácidos

Fórmula General para el Cálculo de % de Conversión.

$$\% \text{ conversión } X = \frac{X}{X_1} \quad (100)$$

$$\% \text{ conversion } X_1 = \frac{X_1}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4} \quad (100)$$

$$\% \text{ conversion } X_2 = \frac{X_2}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4} \quad (100)$$

$$\% \text{ conversion } X_3 = \frac{X_3}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4} \quad (100)$$

$$\% \text{ conversión } X_4 = \frac{X_4}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4} \quad (100)$$

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en esta secuencia de reacciones están dados en la Tabla I.

T A B L A I

CATALIZADOR	% DE CONVERSION A		TOTAL
	ACIDO MESITOICO	ALDEHIDO MESITOICO	
Acetil acetionato de Co^{III}	75.8	2.50	78.3
Benzoil acetionato de Co^{III}	82.00	8.00	88.00
Benzoil benzoato de Co^{III}	68.5	5.00	73.5
p-metoxi benzoato de Co^{III}	85.33	4.95	90.98
p-nitro benzoil acetionato de Co^{III}	5.0	1.5	6.5

Se observa en los resultados que el % de conversión varía, -
dependiendo del catalizador usado en la reacción, esto nos indica, que la es-
tructura del catalizador, influye directamente en el mecanismo de la reacción
de oxidación.

CONCLUSIONES

- 1.- La reacción del mesitileno catalizada con complejos de Co^{III} es selectiva, ya que uno solo de los metilos se oxida.
- 2.- El complejo que presenta mejor rendimiento en la reacción de oxidación del mesitileno es el p-metoxi benzoil acetato de Co^{III} .
- 3.- Este método de oxidación, es en comparación con otros mejor, por la simplicidad del equipo y su bajo costo, así como las condiciones de reacción relativamente suaves.
- 4.- La importancia en el campo de la industria es el aspecto económico, ya que el precio del mesitileno es considerablemente bajo en comparación con el ácido mesitóico.

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

- 1.- E.H. Heiba, R.M. Dessau, and W.J. Koehl, Jr.
Ame. Chem. Soc. V. 90, 5905 (1969)
- 2.- D.A. Dowdwn.
Endeavour V. 26, 24 (1965)
- 3.- Dr. Jack Halpern.
Adv. Chem. Series V. 70, 1 - 10 (1967)
- 4.- Michael Anbar.
Adv. Chem. Series V.149, 126 - 33 (1965)
- 5.- Richar F. Heck.
Adv. Chem. Series V. 49, 181 - 90 (1965)
- 6.- J.A. Osborn
Endeavour V. 26, 146 - 50 (1967)
- 7.- Dr. J. Smidt
Chem. Adv. Series V. 11, 54 - 60 (1962)

- 8.- L.E. Orgel
Endeavour V. 22, (1963)
- 9.- Fred Basolo
Química de los Compuestos de Coordinación.
- 10.- Edwin Larsen
Elementos de Transición
- 11.- Samuel Mendes
Tesis; Catálisis Homogénea, Instituto de Química.
- 12.- G. Szonyi
Adv. Chem. Series V. 70, 53 - 65 (1968)
- 13.- D.E. Evans, J.A. Osborn and G. Wilkinson
J. Chem Org. V. 33, 3133 - 3140 (1968)
- 14.- Jiro Tsuji, and Kiyotachono
Adv. Chem. Series V. 70, 155 - 60 (1968)
- 15.- Robert Plane, R. Eaton and G. Swan
Adv. Chem. Series V. 76, 182 - 190 (1968)
- 16.- Peter J. Andrus, Jr. Michaels and Dewar
J. Ame. Soc. V. 88, 5473 - 80 (1968)

- 17.- Hervey H. Vogue
Adv. Chem. Series V. 76, 240 - 50 (1968)
- 18.- G.H. Twigg
Chem. And Ind. V. 1, 4 - 10 (1962)
- 19.- Charles E. Franch
Chem. Review V. 38, 155 - 160 (1949)
- 20.- Anatoli Onopchenco and G.D. Shulz
J. Chem. Soc. V. 38, 909 - 12 (1972)
- 21.- T. Marimoto and Ogata
J. Chem. Soc. V. B, 62 - 70 (1967)
- 22.- G.F. Tipper
Ox. and Comb. Reviews V. 1, 230 - 40 (1965)
- 23.- C.F. Cullis
Adv. Chem. Series V. 76, 155 - 159 (1962)
- 24.- R.G.R. Bacon
Chem. and Ind. V. 1, 19 - 25 (1962)
- 25.- William F. Brill
Ind. Eng. Chem. V. 52, 837 - 40 (1960)

- 26.- Stanley G. Brandenberger
Am. Chem. Soc. V. 83, 2146 - 50,(1960)
- 27.- Farmer
J. Chem. Soc. V. II, 121, (1942)
- 28.- H.M. McNair, E.J. Bonelli
Basic Gas Chromatography 5th.
Ed. Varian Aerograph Walnut Creek, Cal.



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25
FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.
TEL. 548-49-79