

5/2
200



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



**MONO-NITRACION DE FENOLES CON ACIDO
NITRICO SOPORTADO EN UNA ARCILLA
BENTONITICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JOSE GUADALUPE GARCIA ESTRADA

DIRECTORES: DR. JOSE FRANCISCO DELGADO REYES

DR. JUAN MANUEL ACEVES HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1993

TESIS C N
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	PAGINA.
INTRODUCCION.	1
GENERALIDADES.	4
PARTE EXPERIMENTAL	39
RESULTADOS Y DISCUSION.	44
CONCLUSIONES.	53
BIBLIOGRAFIA.	55
APENDICE.	

INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

Actualmente existen varios métodos para efectuar la reacción de nitración, entre los cuales podemos citar aquellos donde utilizan agentes nitrantes, tales como: AgNO_3 , $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$, mezcla sulfonítrica, etc.

Sin embargo, la preparación y/o manipulación de los agentes nitrantes en algunos casos presentan dificultades. Todas estas técnicas, a pesar de ser diferentes, tienen en común el promover la formación del ion nitronio (NO_2^+), el cual es el electrófilo indispensable en la reacción de nitración; en el caso de compuestos aromáticos, este proceso se efectúa mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática.

Por otro lado, la utilización de reactivos soportados en materiales inorgánicos para efectuar reacciones químicas, ha adquirido gran importancia sobre todo en el área de catálisis con la implementación de nuevas técnicas en procesos catalíticos. La elección del soporte dependerá de sus propiedades químicas, físicas y de su costo en el mercado. Entre los diversos materiales que pueden ser utilizados como soportes se encuentran las arcillas naturales, las cuales muestran características muy interesantes como son: presentar centros ácidos de Lewis y la capacidad de adsorber reactivos, entre otras.

En el presente trabajo se plantea una nueva alternativa para efectuar la nitración en una serie de fenoles, utilizando ácido nítrico soportado sobre una arcilla bentonítica de origen nacional. Mediante un estudio cinético, calcular las constantes de velocidad, con el objetivo de comparar el efecto electrónico del sustituyente en esta reacción. Así mismo, se propone una técnica para elaborar una isoterma de adsorción, y así poder conocer la interacción entre el ácido nítrico y el soporte empleado.

2. GENERALIDADES

NITRACION.

- 2.1 NITRACION.
- 2.2 NITRACION AROMATICA.
- 2.3 METODOS DE NITRACION AROMATICA.
 - 2.3.1 MEZCLA SULFONITRICA.
 - 2.3.2 MEZCLA ACIDO NITRICO-ACIDO FOSFORICO.
 - 2.3.3 ACIDO NITRICO-TRIFLUORURO DE BORO.
 - 2.3.4 ACIDO NITRICO-TRIFLUOROMETANSULFONICO.
 - 2.3.5 ACIDO NITRICO-ACIDO FLUOROSULFURICO.
 - 2.3.6 NITRACION AROMATICA CON NITRATOS.

REACTIVOS SOPORTADOS.

- 2.4 CATALIZADORES MASICOS Y SOPORTADOS.
- 2.5 SOPORTES.
- 2.6 REACCIONES CON REACTIVOS SOPORTADOS.
 - 2.6.1 NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS CON REACTIVOS SOPORTADOS.

BENTONITA.

- 2.7 BENTONITA.
 - 2.7.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.
 - 2.7.2 COMPOSICION QUIMICA.
 - 2.7.3 PROPIEDADES.
 - 2.7.4 REACCIONES CON REACTIVOS SOPORTADOS.
 - 2.7.5 NITRACION AROMATICA CON AGENTES NITRANTES SOPORTADOS EN BENTONITA.

EL MEDIO ACIDO EN LA NITRACION AROMATICA.

- 2.8 INFLUENCIA DEL MEDIO ACIDO EN LA NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS.

2. GENERALIDADES

2.1 NITRACION

La nitración es definida como la reacción entre un compuesto orgánico y un agente nitrante, en la que se introduce un grupo nitro sobre un átomo que puede ser: carbono (C-Nitración), nitrógeno (N-Nitración) u oxígeno (O-Nitración), Figura 1.

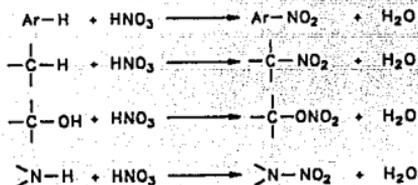
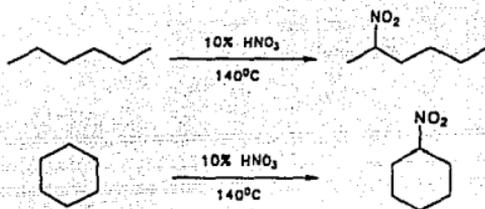


FIGURA 1.

Estas reacciones son exotérmicas e irreversibles y se efectúan con la participación de un ácido como catalizador. El agente nitrante es un reactivo que contiene intrínsecamente al ion nitronio, NO_2^+ . Ingold ha denominado a estos reactivos como "portadores del ion nitronio". Por otro lado, la diferencia que existe en la naturaleza química de los reactivos para efectuar la nitración en compuestos aromáticos y alifáticos, conduce a proponer condiciones y mecanismos de reacción diferentes entre sí.

Las primeras reacciones de nitración en compuestos alifáticos fueron efectuadas en 1888, al calentar parafinas a 140°C en presencia de ácido nítrico al 10%; este proceso se conoce como la reacción de Konoválov.¹



REACCION DE KONOVÁLOV

Investigaciones realizadas por Bayer, Markovnikov, y Bellstein, entre otros, indican que durante el proceso de nitración se forman productos de oxidación; por ejemplo, en la nitración del propano sólo el 40% se transforma en un compuesto nitrado, cuando se efectúa la reacción con ácido nítrico concentrado.

Los principales factores a considerar en la reacción de Konoválov son: la concentración de HNO_3 , la temperatura, la presión y el tiempo de reacción.

2.2 NITRACION AROMÁTICA.

Una de las reacciones de sustitución electrofílica aromática más estudiada es la nitración de compuestos aromáticos. Actualmente existen reportados numerosos métodos, en los cuales se utilizan diferentes agentes nitrantes. La Tabla 1, resume algunos de estos métodos.²

TABLA 1. METODOS DE NITRACION

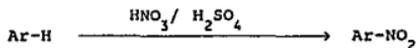
AGENTE NITRANTE	CATALIZADOR ACIDO	AGENTE NITRANTE	CATALIZADOR ACIDO
HNO ₃	H ₂ SO ₄	NO ₂ F	BF ₃
	H ₂ SO ₄ ·SO ₃		PF ₅
	H ₃ PO ₄ , Cr ₃ SO ₃ H,	NO ₂ Cl	HF, BF ₃
	HF, PPA,*		AlCl ₃
	HF·BF ₃ , CH ₃ SO ₃ H,	N ₂ O ₃	BF ₃
BF ₃ .	N ₂ O ₄	FeCl ₃	
AgNO ₃ , NaNO ₃ , KNO ₃ , NH ₄ NO ₃	FeCl ₃	N ₂ O ₅	H ₂ SO ₄
	BF ₃ , Cf ₃ CO ₂ H,		AlCl ₃ , BF ₃
	AlCl ₃ .		SbF ₅ , AsF ₅
CH ₃ CH ₂ ONO ₂	AlCl ₃	NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	BF ₃
	SnCl ₄		BF ₃
	FeCl ₃		BF ₃
CH ₃ ONO ₂	BF ₃	NO ₂ ⁺ PF ₆ ⁻	BF ₃
(CH ₃) ₂ C(CN)ONO ₂	BF ₃	N-NITROPIRAZOL	BF ₃
(CH ₃) ₃ SiONO ₂	BF ₃	9-NITROANTRACENO	BF ₃

* ACIDO POLIFOSFORICO.

2.3 METODOS DE NITRACION AROMATICA.

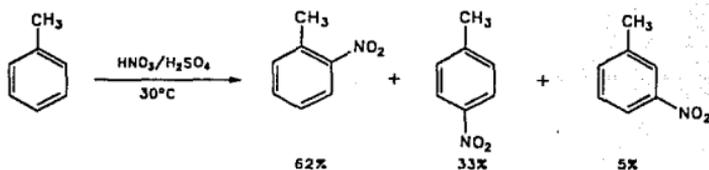
2.3.1 MEZCLA SULFONITRICA.

Uno de los métodos más comunes para efectuar nitraciones en compuestos aromáticos, tanto a nivel de laboratorio como industrial, es mediante el uso de la mezcla sulfonitrica, la cual esta constituida por una mezcla de los ácidos minerales ácido nítrico y ácido sulfúrico.



El H_2SO_4 favorece la ionización del HNO_3 , aumentando considerablemente la formación del ion nitronio (NO_2^+). Las primeras evidencias de la disociación iónica del HNO_3 en presencia de H_2SO_4 fueron efectuadas por Hantzsch³ a principios del presente siglo mediante estudios crioscópicos. Hughes e Ingold,⁴ efectuaron estudios cinéticos para explicar el aumento en la nitración de compuestos aromáticos a medida que se incrementa la concentración de H_2SO_4 en la mezcla sulfonítrica; por ejemplo, la velocidad de nitración del benceno aumenta en un factor de 10^3 al variar la concentración del H_2SO_4 entre un 80% y un 90%.

Por otro lado, en la nitración del tolueno se logra obtener una mezcla de productos,⁵ que a continuación se indican:



La selectividad está en función de la naturaleza electrodonadora o electroattractora de los grupos funcionales presentes en el sustrato; sin embargo, se ha encontrado que es alterada cambiando la concentración de H_2SO_4 o bien el disolvente⁶. Por ejemplo, en la Tabla 2 se indica el efecto del disolvente y la concentración del ácido en la nitración de una serie de alquilbencenos.

TABLA 2. DISTRIBUCION DE ISOMEROS PARA LA NITRACION DE
ALQUILBENCENOS A 25°C

COMPUESTO	REACTIVO/DISOLVENTE	% DE ISOMERO		
		orto	meta	para
TOLUENO	100% HNO ₃	57.5	4.6	37.9
	HNO ₃ /CH ₃ NO ₂	61.5	3.1	35.4
	HNO ₃ /AcOH	56.9	2.8	40.3
	30% DE 1:1 MEZCLA ACIDA-SULFOLANO*	62.0	3.4	36.6
ETILBENCENO	30% DE 1:1 MEZCLA ACIDA-SULFOLANO	50.3	3.6	46.1
	75% DE 1:1 MEZCLA ACIDA-SULFOLANO	44.7	2.0	53.3
	MEZCLA ACIDA/CH ₃ NO ₂	47.6	4.0	48.4
i-PROPILO BENCENO	1:1 HNO ₃ /H ₂ SO ₄	30.0	7.7	62.3
	30% DE 1:1 MEZCLA ACIDA/SULFOLANO	43.2	4.5	52.3
	MEZCLA ACIDA/CH ₃ NO ₂	22.9	6.4	70.7
	HNO ₃ /60.3% H ₂ SO ₄	26.0	7.9	66.1
	HNO ₃ /66.4% H ₂ SO ₄	25.5	7.5	66.9
	HNO ₃ /74.5% H ₂ SO ₄	25.9	6.6	67.5
t-BUTIL BENCENO	MEZCLA ACIDA/CH ₃ NO ₂	11.1	10.4	78.5
	HNO ₃ /CH ₃ NO ₂	12.2	8.2	79.6

* TETRAMETILENSULFONA

2.3.2 MEZCLA ACIDO NITRICO-ACIDO FOSFORICO

El ácido fosfórico (H₃PO₄), posee propiedades menos ácidas que el H₂SO₄, pero las suficientes para producir la ionización del HNO₃. Las soluciones concentradas de H₃PO₄ se preparan adicionando P₂O₅, dando como resultado ácido polifosfórico (PPA), el cual es un polímero de ésteres del fosfato (Figura 2). El PPA comercial contiene entre un 82-84% de H₃PO₄, el cual es un líquido viscoso.

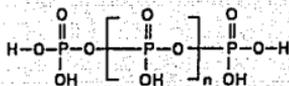


FIG.2

La selectividad en la nitración del tolueno se ve modificada utilizando incrementos elevados de H_3PO_4 , dando mejores rendimientos en la posición *para* que en la posición *orto*,⁷ comparado con el uso de H_2SO_4 , Tabla 3.

La razón por la cual disminuye la nitración en la posición *orto*, se debe a la naturaleza polimérica del PPA, la cual se traduce como un efecto estérico en esta posición.

TABLA 3. SELECTIVIDAD EN LA NITRACION DEL TOLUENO CON $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$

REACTIVO	% <i>orto</i>	% <i>meta</i>	% <i>para</i>
$\text{HNO}_3/89.9\% \text{H}_3\text{PO}_4$	46.0	4.6	39.3
$\text{HNO}_3/91.8\% \text{H}_3\text{PO}_4$	43.6	4.8	41.4
$\text{HNO}_3/96.7\% \text{H}_3\text{PO}_4$	42.8	4.7	43.2
$\text{HNO}_3/55.0\% \text{H}_2\text{SO}_4$	61.0	3.7	30.9

El mecanismo de reacción para la nitración por este método no ha sido bien definido; sin embargo, la presencia de iones fosfato (PO_4^{-3}) en la mezcla de reacción es una evidencia clara de la participación del PPA como ácido, el cual produce la ionización del HNO_3 .

2.3.3 ACIDO NITRICO-TRIFLUORURO DE BORO

El trifluoruro de boro (BF_3), es uno de los ácidos de Lewis más fuertes que se conocen y es empleado en química orgánica en numerosas reacciones; por ejemplo: la obtención de alquilbencenos, polimerización de olefinas, alquilaciones y acilaciones de Friedel y Crafts, etc.

Por otro lado, el BF_3 induce la ionización del HNO_3 , lo suficiente para aumentar la cantidad del ion NO_2^+ y favorecer la nitración en compuestos aromáticos.



Se ha propuesto que la ionización del HNO_3 con BF_3 , produce la formación de un complejo, hidroxitrifluoruro de nitronio, el cual es el agente nitrante, que se forma de acuerdo a la ecuación:



2.3.4 ACIDO NITRICO-ACIDO TRIFLUOROMETANSULFONICO

El ácido trifluorometansulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), es un ácido de Brønsted muy fuerte, por lo cual la mezcla $\text{HNO}_3/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ es de los métodos de nitración más importantes, debido a las condiciones suaves y tiempos de reacción cortos.

Coon⁸ efectuó la nitración del tolueno con ácido nítrico y ácido trifluorometansulfónico, logrando establecer que dos equivalentes de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ reaccionan con un equivalente de HNO_3 para formar una mezcla de trifluorometansulfonato de nitronio y de trifluorometansulfonato de hidronio, en forma de cristales blancos.



La nitración con este agente suele presentar productos dinitrados (Tabla 4). Por ejemplo, la mononitración del tolueno es espontánea a -110°C , mientras que la dinitración se completa en 30 minutos a 0°C .

TABLA 4. NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS CON ACIDO NITRICO/ACIDO TRIFLUOROMETANSULFONICO

SUSTRATO	PRODUCTO	PORCENTAJE
BENCENO	NITROBENCENO	98
	DINITROBENCENO	2
TOLUENO	2-NITROTOLUENO	50-62
	4-NITROTOLUENO	37-44
NITROBENCENO	1,2-DINITROBENCENO	10
	1,3-DINITROBENCENO	87
	1,4-DINITROBENCENO	2
CLOROBENCENO	2-NITROCLOROBENCENO	30
	4-NITROCLOROBENCENO	70

2.3.5 ACIDO NITRICO-ACIDO FLUOROSULFURICO

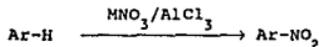
Así mismo, Coon⁸ efectuó la nitración del tolueno utilizando ácido nítrico y ácido fluorosulfúrico (HSO₃F). Los resultados son comparables a los obtenidos al emplear el CF₃SO₃H (Tabla 5).

TABLA 5. COMPARACION DE LA NITRACION DE TOLUENO CON HNO₃/CF₃SO₃H Y HNO₃/HSO₃F EN DICLOROMETANO A -60°C

ACIDO	TIEMPO (min)	% DE PRODUCTO MONONITRADO	% DE DISTRIBUCION DE LOS ISOMEROS
CF ₃ SO ₃ H	60	100	<i>o/m/p</i> 62/0.5/37
HSO ₃ F	120	89	<i>o/m/p</i> 63/0.7/36

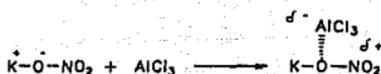
2.3.6 NITRACION AROMATICA CON NITRATOS.

La nitración aromática con el empleo de nitratos metálicos, está en función de la naturaleza del enlace metal-nitrato. El nitrato posee en forma intrínseca al ion NO₂⁺ y requiere de activación para ser convertido en el electrófilo. Topchiev⁹ fue el primero en investigar la nitración aromática con nitratos metálicos en presencia de ácidos de Lewis.



M : Ag, Cu, Fe, etc.

Esta reacción es exotérmica, la temperatura normalmente aumenta entre 30-40°C y los ácidos de Lewis comúnmente empleados son el AlCl_3 y el BF_3 . En el medio de la reacción, el ácido de Lewis se encuentra formando un complejo con el nitrato metálico, dando lugar a una sal de nitronio. La sal se forma mediante una polarización y de esta forma el nitrato es activado para efectuar la nitración; por ejemplo, la activación del KNO_3 con AlCl_3 .

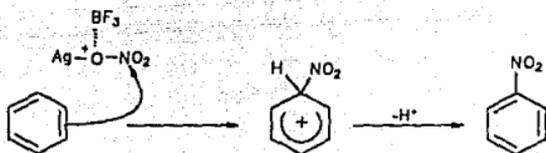


Olah,¹⁰ empleando $\text{AgNO}_3/\text{BF}_3$ y $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{BF}_3$, reporta la nitración de una serie de polimetilbencenos, obteniendo rendimientos muy similares en ambos métodos (Tabla 6).

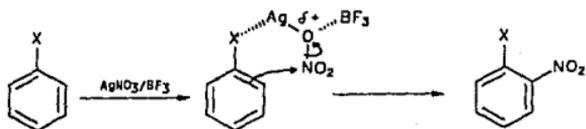
TABLA 6. NITRACION DE POLIMETILBENCENOS

POLIMETILBENCENO	X DE PRODUCTO MONONITRADO	
	$\text{CH}_3\text{NO}_2 / \text{BF}_3$	$\text{AgNO}_3 / \text{BF}_3$
	99	92
	95	86
	97	83
	97	87

En la nitración con nitratos metálicos, es probable que el ion NO_2^+ no se encuentre totalmente libre; por ejemplo, el mecanismo de reacción propuesto para la nitración de benceno con $\text{AgNO}_3/\text{BF}_3$, es el siguiente:



Por otro lado, en la nitración de halobencenos con $\text{AgNO}_3/\text{BF}_3$, se observa una selectividad en los productos, siendo mayor la nitración en la posición orto. En el mecanismo, se propone que existe una coordinación entre el halógeno y el ion plata, para un posterior ataque nucleofílico por parte del sistema aromático, de acuerdo al siguiente mecanismo:



La nitración con estas sales también se ha logrado efectuar en presencia de ácidos de Brönsted, entre los cuales se encuentran reportados los ácidos tricloroacético, trifluoroacético, polifosfórico y sulfúrico.¹¹ Entre los nitratos más utilizados se encuentran el nitrato de amonio y el nitrato de urea.

Sura, Ramana y Kudav¹² efectuaron la nitración de aminas aromáticas con el empleo de nitrato de urea ($\text{NH}_2\text{CONH}_3^+\text{NO}_3^-$) y ácido sulfúrico, los resultados se resumen en la Tabla 7.

TABLA 7. NITRACION DE AMINAS AROMATICAS CON $\text{NH}_2\text{CONH}_3^+\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{SO}_4$

AMINA AROMATICA	TIEMPO (MIN.)	PRODUCTO	%
ANILINA	10	<i>p</i> -NITROANILINA	29
<i>m</i> -METILANILINA	20	3-METIL-4-NITROANILINA	75
<i>m</i> -CLOROANILINA	30	3-CLORO-4-NITROANILINA	72
<i>p</i> -METILANILINA	30	4-METIL-3-NITROANILINA	72
<i>p</i> -BROMOANILINA	60	4-BROMO-3-NITROANILINA	80
<i>p</i> -METOXIANILINA	30	4-METOXI-3-NITROANILINA	72
<i>o</i> -CLOROANILINA	60	2-CLORO-5-NITROANILINA	76
<i>o</i> -METOXIANILINA	30	2-METOXI-5-NITROANILINA	70
<i>o</i> -ETOXIANILINA	30	2-ETOXI-5-NITROANILINA	70

En la Tabla 7 se observa que la nitración ocurre principalmente en la posición 4, sin embargo, cuando esta posición se encuentra bloqueada el producto nitrado ocurre en la posición 3 ó 5.

REACTIVOS SOPORTADOS.

2.4 CATALIZADORES MASICOS Y SOPORTADOS.

En catálisis heterogénea se distinguen dos tipos de catalizadores: los másicos, que son sustancias con actividad química intrínseca. Son ejemplo de estos catalizadores, el níquel Raney, el catalizador de Adams, la cromita de zinc, el molibdato de cobalto, las zeolitas, etc. Por otro lado, la fijación de especies activas sobre diversos materiales conduce a la elaboración de catalizadores soportados. Estos últimos se caracterizan por estar constituidos por una fase activa y un soporte, por ejemplo, Pt/Al₂O₃, Ni/Kieselguhr, Pd/carbón, MnO₂/Bentonita, etc.

2.5 SOPORTES

Un soporte tiene como finalidad, en principio, aumentar el área de contacto entre los reactivos que participan en los procesos químicos.¹³ Sin embargo, algunos catalizadores másicos suelen ser empleados como soportes, ejerciendo una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa, por lo cual se les denomina catalizadores bifuncionales.¹⁴

Existe una variedad de materiales que han sido empleados como soportes; sin embargo, la elección del mismo está en función de sus propiedades tales como: el área específica, la estabilidad térmica, la adsorción, etc. Algunos ejemplos de soportes se resumen en la Tabla 8.

TABLA 8. SUSTANCIAS UTILIZADAS COMO SOPORTES.

SUSTANCIA SOPORTE	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)
CARBÓN ACTIVADO	500-1500
SILICA GEL	200-800
ALUMINAS ACTIVADAS	100-500
SILICO ALUMINAS	200-500
ARCILLAS NATURALES	100-200

De la Tabla 8, se observa que el carbón activado presenta una área específica elevada, lo que le permite tener mayor superficie de contacto y una dispersión más uniforme de las especies activas. Por otro lado, la alúmina y la sílica gel además de utilizarse como soportes, también presentan actividad catalítica en algunas reacciones.¹⁵ Por último, el empleo de arcillas se ha reportado en numerosos trabajos, en los cuales se resalta su utilidad como soportes y los distingue como excelentes materiales para este fin.

2.6 REACCIONES CON REACTIVOS SOPORTADOS

En la búsqueda de nuevas rutas para efectuar procesos químicos, existe interés por las reacciones efectuadas con reactivos soportados, al lograr: condiciones de reacción suaves, tiempos de reacción cortos, buenos rendimientos y selectividad en los productos.¹⁶ En resumen, estas ventajas facilitan por un lado el trabajo dentro del laboratorio y permiten una opción para efectuar síntesis o transformaciones orgánicas.

Actualmente se encuentran reportados una variedad de reacciones orgánicas utilizando reactivos soportados en diferentes materiales (sílica gel, alúmina, carbón activado, grafito, arcillas, etc.), de las cuales se muestran algunos ejemplos en la Tabla 9.

TABLA 9. REACCIONES CON REACTIVOS SOPORTADOS EN DIFERENTES SOPORTES.

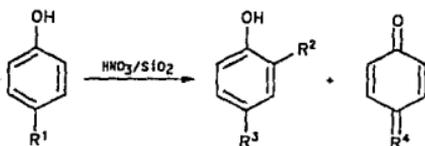
SOPORTE	REACTIVO(S)	REACCION	REF.
ALUMINA	CH_3COOH	APERTURA NUCLEOFILICA DE EPOXIDOS	17
	CH_3OH		
	HCOCCl_3	OXIDACION DE ALCOHOLES	18
	NaBH_4	REDUCCION DE CETONAS	19
CARBON ACTIVADO	MnO_2	OXIDACION DE ALCOHOLES	20
SILICA GEL	NaOCH_3	OXIDACION DE NITROCOMPUUESTOS ALIFATICOS	21
	CrO_2Cl_2	OXIDACION DE ALCOHOLES	22
	HNO_3	NITRACION DE FENOLES	23
GRAFITO	H_2SO_4	ESTERIFICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS	24
	HNO_3	NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS	25
CELITA	Ag_2CO_3	OXIDACION DE HIDROQUINONAS Y FENOLES	26,27
	HNO_3	NITRACION DE TOLUENO	28
ACIDO SILICICO	AgNO_3	NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS	29

Tanto la porosidad como la gran área superficial del soporte permite que el reactivo sea depositado, y así, lograr colisiones más efectivas con el sustrato; esto último facilita al sistema reactivo/soporte reducir en gran medida la energía de activación y por lo tanto el tiempo de reacción.

2.6.1 NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS CON REACTIVOS SOPORTADOS.

Tapia²³ y colaboradores efectuaron la nitración de fenoles y metilariléteres, con el empleo de HNO_3 soportado en sílica gel (Tabla 10).

TABLA 10. REACCION DE FENOLES CON $\text{HNO}_3/\text{SILICA GEL}$



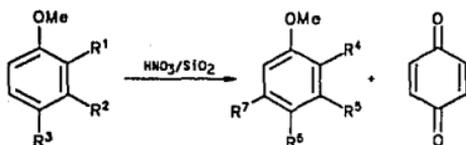
SUSTRATO No	R ¹	SOLVENTE	PRODUCTOS				TIEMPO	
			R ²	R ³	%	R ⁴	%	(MINUTOS)
1	H	A	NO_2	H	40	0	4	d
			H	NO_2	42			
			NO_2	NO_2	1			
2	Br	A	NO_2	Br	88	-	-	3
3	OCOPh	A	NO_2	OCOPh	86	-	-	10
4	NHAc	A	NO_2	NHAc	66	0	4	d
5	SO_2Ph	A	NO_2	NHSO_2Ph	75	0	10	d
6	OH	B	-	-	-	0	88	d

A: CH_2Cl_2 , B: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$, 10:1
d REACCIÓN ESPONTÁNEA.

Los resultados indican la formación de productos mononitrados orto y para, con una relación aproximadamente de 1:1, en tiempos relativamente más bajos a los reportados por otros métodos. Sin embargo, para el caso de la hidroquinona, que es un compuesto altamente activado, no se reporta producto de nitración, y solo se obtienen productos de oxidación.

Para el caso de los metilariléteres, también se obtienen productos mononitrados con tiempos de reacción bajos, como se aprecia en la Tabla 11.²³

TABLA 11. REACCION DE METILARILETERES CON $\text{HNO}_3/\text{SiO}_2$ SILICA GEL



SUSTRATO			PRODUCTO DE NITRACION				TIEMPO	
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	X	(MINUTOS)
H	H	OMe ^a	H	H	OMe	NO ₂	97	5
H	H	NHAc ^a	H	H	NHAc	NO ₂	97	10
H	H	NHSO ₂ Ph ^b	H	H	NHSO ₂ Ph	NO ₂	45	5
CHO	H	OMe ^b	CHO	NO ₂	OMe	H	62	10
			CHO	H	OMe	NO ₂	35	10
Cl	H	OMe ^a	Cl	H	OMe	NO ₂	84	35

SOLVENTE a: CH_2Cl_2

SOLVENTE b: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$, 10:1

Por otro lado, la electrólisis de una solución de H_2SO_4 al 98% con un ánodo de grafito produce el correspondiente bisulfato ($C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$), el cual en presencia de HNO_3 , forma un agente nitrante. Kagan²⁵ reporta la nitración en una serie de compuestos aromáticos al emplear $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$; los resultados se indican en la Tabla 12.

TABLA 12. NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS CON
 $HNO_3 / C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$.

COMPUESTO	TIEMPO	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
BENCENO	10 min.	NITROBENCENO	90
ANTRACENO	2 hrs.	1-NITROANTRACENO	62
TOLUENO	48 hrs.	O-NITROTOLUENO	56
		m-NITROTOLUENO	4
		p-NITROTOLUENO	39
ETILBENCENO	48 hrs.	O-NITROETILBENCENO	41
		m-NITROETILBENCENO	4
		p-NITROETILBENCENO	54
O-XILENO	48 hrs.	1,2-DIMETIL,3-NITROBENCENO	51
		1,2-DIMETIL,4-NITROBENCENO	49
		p-NITROETILBENCENO	54
O-XILENO	48 hrs.	1,2-DIMETIL,3-NITROBENCENO	51
		1,2-DIMETIL,4-NITROBENCENO	49
		m-XILENO	15
m-XILENO	40 hrs.	1,3-DIMETIL,2-NITROBENCENO	15
		1,3-DIMETIL,4-NITROBENCENO	85
p-XILENO	48 hrs.	1,4-DIMETIL,2-NITROBENCENO	92

La naturaleza tanto química como física del soporte tiene un efecto importante en las reacciones en las que interviene, la interacción del reactivo con diferentes soportes no es la misma y esto se refleja en los productos de reacción; Así por ejemplo, en el método clásico, la mezcla ácida (HNO_3/H_2SO_4) empleada en la nitración del tolueno origina una mezcla de productos nitrados; orto- 50.9%, meta- 2.3% y para-nitrotolueno 6.8%. Sin embargo, Takashi y Osamu²⁸

observaron un cambio en la relación *orto/meta/para*, al efectuar la reacción con HNO_3 y ácido toluen-2,4-disulfónico soportados en diferentes materiales (Tabla 13).

TABLA 13: NITRACION DEL TOLUENO CON HNO_3 / ACIDO TOLUEN-2,4-DISULFONICO SOPORTADOS EN DIFERENTES MATERIALES.

SOPORTE	MONONITROTOLUENO			
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>p/o</i>
SIN SOPORTE	62.0	5.0	33.0	0.53
CELITA	38.5	2.0	61.5	1.59
SILICA GEL	45.0	2.3	52.7	1.17
RESINA POROSA *	41.2	2.2	56.6	1.37

* COPOLIMERO DE ESTIRENO DIVINILBENCENO.

BENTONITA

2.7 BENTONITA.

Knight en 1898, asigna por primera vez el nombre de bentonita a una arcilla mineral que tiene la composición química de un ácido aluminosilícico, encontrada cerca de Fort Benton, Wyoming. La bentonita conocida comercialmente como *Tonsil*,³⁰ tiene la siguiente clasificación:

Reino	Mineral
Familia	Silicatos
Subclase	Filosilicatos
Grupo	Smectita (o montmorillonita)
Subgrupo	Montmorillonitas
Especies	Montmorillonita y Beidelita

En la actualidad Wright³¹ define como bentonita a todas aquellas arcillas que contienen más del 50% de minerales del subgrupo de las montmorillonitas.

2.7.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.

Estructuralmente, la bentonita es un filosilicato constituido por capas laminares, cada capa laminar esta formada por la unión de dos unidades tetraédricas (T) externas y una octaédrica (O) interna.³² Cabe destacar la existencia de un espacio entre capa y capa, el cual es denominado como espacio intercapa (Figura 1).

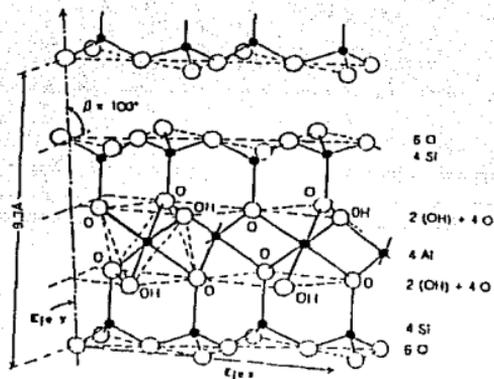


FIG.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MONTMORILLONITA.

La unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de SiO_4 unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales. La unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso de octaedros de $\text{Al(OH)}_2\text{O}_4$, ambas unidades presentan un átomo central, las primeras tienen silicio y las segundas aluminio, Figura 2.

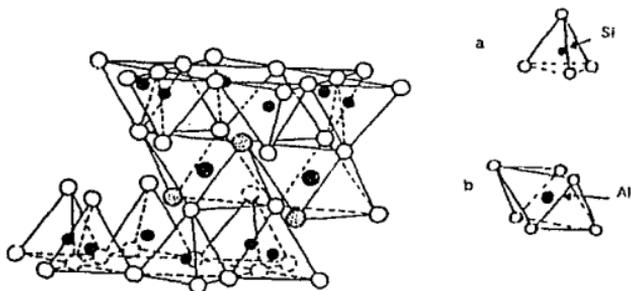


FIG. 2: a) UNIDAD TETRAEDRICA, b) UNIDAD OCTAEDRICA.

2.7.2 COMPOSICION QUIMICA.

Las técnicas empleadas comunmente para la determinación de la composición química de las arcillas son la adsorción atómica (AA), la vía húmeda (VH), la difracción de rayos X (DRX), la emisión de plasma (EP) y la espectroscopía por dispersión de energías (EDS).³³ Esta última técnica es la que proporciona la concentración química de las placas arcillosas. No obstante, la determinación completa se logra mediante la aplicación de AA y EDS.

La bentonita (Tonsil Optimun Extra), presenta la siguiente composición química (Tabla 14).

TABLA 14: COMPOSICION QUIMICA DE LA BENTONITA.

COMPUESTO	PORCENTAJE %
SiO ₂	75.43
Al ₂ O ₃	9.33
MgO	0.43
Fe ₂ O ₃	1.26
CaO	4.04
K ₂ O	0.40
TiO ₂	0.43
H ₂ O	9.46

Por otro lado, en el espectro típico de emisión (EDS) de una arcilla montmorillonita (M)³² se observan las señales características de los elementos estructurales: Si, Al, Mg y Fe, así como otros elementos que son sustituyentes o impurezas (Figura 3).

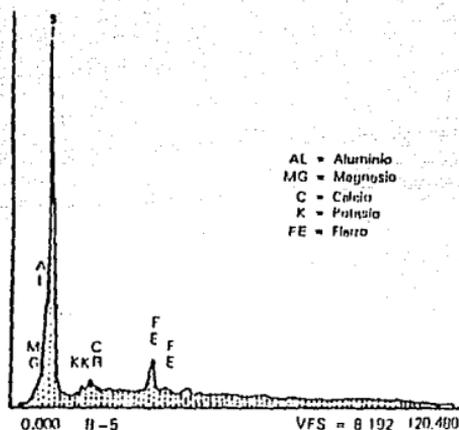


FIG.3 ESPECTROS DE EMISION PARA LA BENTONITA.

2.7.3 PROPIEDADES.

Dependiendo de su composición química y de su origen, la bentonita se encuentra en forma de polvos coloreados con una área específica de $119 \text{ m}^2/\text{g}$, una capacidad de intercambio catiónico de $102.8 \text{ meq}/100 \text{ g}$ de arcilla y una distancia intercapa de 3.39 \AA .

La bentonita presenta propiedades como:

- A) sustitución isomórfica.
- B) adsorción.
- C) pilareado de arcillas.
- D) catálisis ácida.

Por las contribuciones logradas a nivel industrial e investigación las propiedades más importantes son: la catálisis y el pilareado de arcillas.

A. SUSTITUCION ISOMORFICA.

La sustitución isomórfica es un intercambio de los elementos que forman parte de las unidades cristalinas. En el caso de la bentonita, el silicio que forma parte de las unidades tetraédricas puede ser sustituido por aluminio o fierro. Por otro lado, el aluminio de las unidades octaédricas puede ser intercambiado por fierro o magnesio.³⁴ Estos cambios de elementos originan en la estructura la formación de una carga negativa neta, la cual es compensada por iones calcio (Ca^{2+}), sodio (Na^+) e hidronio (H_3O^+), los cuales se encuentran ubicados preferentemente en el espacio intercapa; esta es una de las razones por la cual las arcillas pueden intercambiar iones en una solución.

La cantidad de iones metálicos de la red cristalina que se pueden intercambiar por otros cationes de menor estado de oxidación es del orden de 8-100 miliequivalentes por 100 gramos de bentonita, siendo la unidad octaédrica la más susceptible de sufrir una sustitución isomórfica.

B. ADSORCION.

Los materiales altamente porosos poseen la propiedad de adsorber moléculas sobre su superficie. La adsorción en las arcillas se atribuye principalmente a fuerzas de atracción, originadas por la falta de compensación de cargas o enlaces de los átomos superficiales. Esta falta de compensación de fuerzas superficiales genera una atracción sobre moléculas ubicadas más allá de los límites de la arcilla.

Cuando la bentonita es tratada con un ácido mineral o sometida a un tratamiento térmico elevado, 250-400°C, se obtiene un polvo más fino y con mayor poder de adsorción.

Sin embargo, uno de los métodos más comunes para aumentar la capacidad de adsorción en bentonitas, es el intercambio de cationes inorgánicos, por ejemplo, los complejos tetraalquilamonio $[N(CH_3)_4]^+$ y $[N(C_2H_5)_4]^+$ abren el espacio intercapa y producen un desequilibrio en las cargas, esto último provoca una mayor adsorción. Las moléculas polares tales como; $(CH_3)_3COH$, C_2H_5OH , NH_3 , H_2O y piridina son adsorbidas por la arcilla activada (tetrametilamoniomontmorillonita), resultando isotérmicas de adsorción tipo I y II de la clasificación de B.E.T³² (Figura 4).

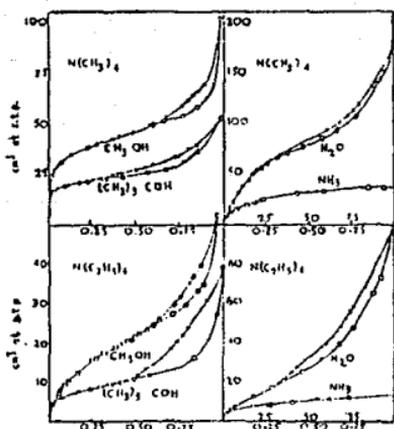


FIG.4 ADSORCION DE COMPUESTOS POLARES POR TETRAMETILAMONIOMONTMORILLONITA Y TETRAETILAMONIOMONTMORILLONITA A 323°K.

C. PILAREADO.

La interacción interlaminar de complejos organometálicos en las arcillas, provoca la expansión de la estructura y mediante un tratamiento oxidativo de la especies oligoméricas, es posible fijar permanentemente los espacios intercapa; a este proceso se le denomina pilareado.³⁶ Consecuentemente, existe un aumento del espacio intercapa, del área específica, del poder de adsorción y de la acidez. El cambio cualitativo que ocurre en la composición química y el corrimiento importante de la distancia intercapa para una arcilla pilareada con respecto a la muestra original, se puede apreciar mediante la difracción de rayos X (Figura 5).

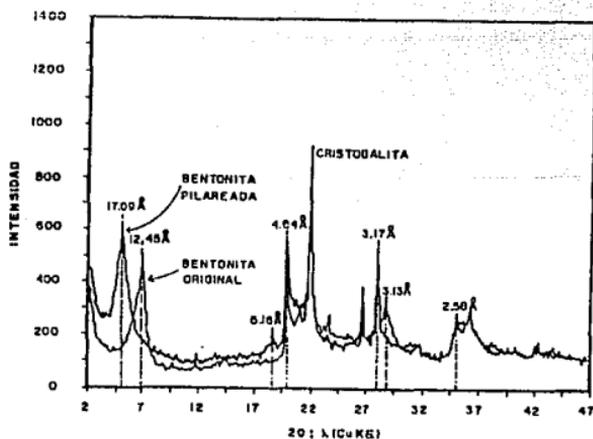


FIG. 5 COMPARACION ENTRE EL PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DE UNA BENTONITA PILAREADA Y DE LA BENTONITA ORIGINAL CORRESPONDIENTE.

D. CATALISIS ACIDA.

Las arcillas presentan en su estructura cristalina sitios ácidos de Lewis y de Brönsted. Al remover gradualmente el agua contenida en el espacio intercapa con tratamientos térmicos, se generan sitios ácidos de Lewis y son determinantes en procesos químicos que requieran de condiciones ácidas. El posible equilibrio que se establece con el tratamiento térmico es indicado en el siguiente Esquema:

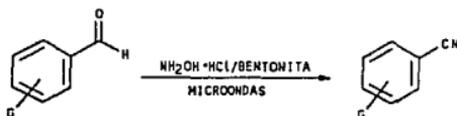


SITIOS ACIDOS DE LEWIS Y DE BRONSTED EN LA BENTONITA

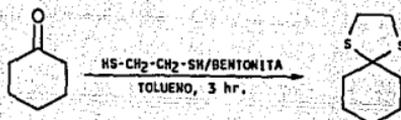
2.7.4 REACCIONES CON REACTIVOS SOPORTADOS EN BENTONITA.

Las propiedades catalíticas y de adsorción de la bentonita han sido aprovechadas para la elaboración de catalizadores soportados. Se han reportado numerosas reacciones mediante el uso de reactivos impregnados en bentonita, de las cuales mencionaremos a continuación algunas de ellas.

- a) Síntesis de nitrilos aromáticos a partir de aldehídos utilizando una bentonita mexicana.³⁷



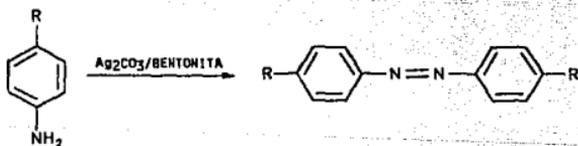
b) Elaboración de ditiolanos por catálisis con bentonita.³⁸



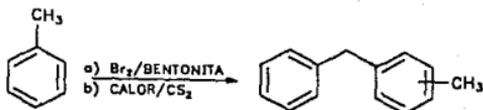
c) Desalquilación oxidativa de 1,4-dihidropiridinas con Ag_2CO_3 soportado en Tonsil.³⁹



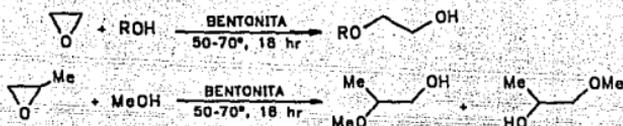
d) Oxidación de anilinas con carbonato de plata soportado en bentonita.⁴⁰



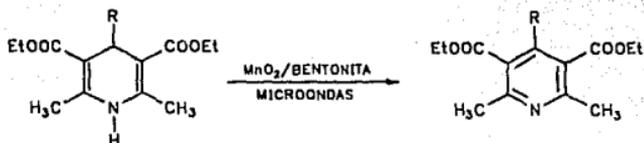
e) Obtención de fenilmetanos a partir de tolueno utilizando el sistema bromo/bentonita.⁴¹



f) Apertura solvolítica de oxiranos catalizada por bentonita.⁴²



g) Oxidación de dihidropiridinas de Hantzsch usando irradiación de microondas, en ausencia de disolvente con el sistema MnO_2 /bentonita.⁴³



2.7.5 NITRACION AROMÁTICA CON AGENTES NITRANTES SOPORTADOS EN BENTONITA.

La bentonita posee en su estructura cristalina centros ácidos de Lewis y espacios intercapa, los cuales han sido aprovechados para soportar agentes nitrantes y efectuar reacciones de nitración aromática; por ejemplo, Takashi y Osamu²⁸ efectuaron la nitración de tolueno con HNO_3 y ácido toluen-2,4-disulfónico soportados en bentonita, logrando obtener 49.6 % de o-nitrotolueno como producto principal.

Por otro lado, el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ soportado en montmorillonita y en presencia de ácido acético anhidro,⁴⁴ forman un sistema adecuado para la nitración de halobencenos (Tabla 15).

TABLA 15. PRODUCTOS DE DISTRIBUCION EN LA NITRACION DE HALOBENCENOS.

SUSTRATO	% PRODUCTOS		
	orto	meta	para
FLUOROBENCENO	12	-	87
CLOROBENCENO	30	0.9	69
BROMOBENCENO	37	1.2	62
YODOBENCENO	38	1.8	60

Por último Laszlo^{45,46} reporta la nitración de una serie de fenoles con el empleo del sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /Montmorillonita (Tabla 16).

TABLA 16. NITRACION DE FENOLES CON $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /MONTMORILLONITA

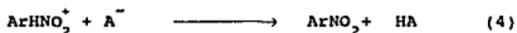
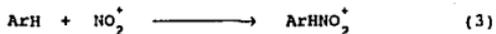
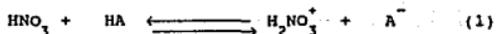
SUSTITUYENTE	CONDICIONES DE REACCION	% DE PRODUCTOS	
		orto	para
H	THF O ETHER, 20h	39	41
4- CH_3	ETHER, 20h	58	-
3- CH_3	ETHER, 20h	20	34
4-Cl	ETHER, 20h	88	-
4-F	THF, 20h	69	-
4-t- C_6H_5	THF, 3h	92	-
3-OH	ETHER, 2h	-	50
4-O=CH-	TOLUENO, 72h	93	-
4-NFC-	TOLUENO, 48h	88	-
2-NAFTOL	THF, 2h	63	-
ESTRONA	TOLUENO, 24h	55	-

EL MEDIO ACIDO EN LA NITRACION AROMATICA.

2.8 INFLUENCIA DEL MEDIO ACIDO EN LA NITRACION AROMATICA DE COMPUESTOS AROMATICOS.

La participación del medio ácido en los métodos de nitración antes citados es importante en el equilibrio $\text{HNO}_3/\text{NO}_2^+$. El mecanismo de reacción procede a través de una sustitución electrofílica aromática.

Ingold-Hughes, proponen los siguientes pasos:



Las dos primeras etapas involucran la transformación del HNO_3 a ion NO_2^+ mediante la participación del ácido, el cual es finalmente recuperado, paso (4). Por otro lado, se ha reportado para una gran cantidad de compuestos aromáticos que la nitración es una reacción cuya velocidad depende tanto de la concentración del compuesto aromático como la del ion NO_2^+ , es decir, la reacción es de segundo orden.

$$\text{velocidad de reacción} = k [\text{Ar}] [\text{NO}_2^+] f_{\text{Ar}} f_{\text{NO}_2^+}$$

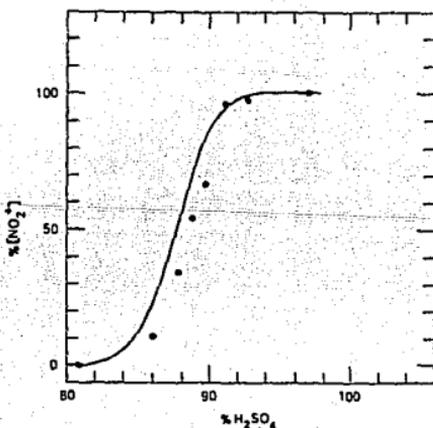
en donde: f indica la actividad química de cada reactivo.

k es la constante de velocidad.

$[\text{Ar}]$ y $[\text{NO}_2^+]$ son las concentraciones de las especies participantes.

La formación del ion NO_2^+ está en función del desplazamiento de los equilibrios (1) y (2), los cuales dependen de la cantidad de ácido presente en el sistema de reacción. Las primeras evidencias de la disociación del HNO_3 en presencia de un ácido, se deben a Hantzsch,³ mientras que Hughes e Ingold⁴ efectuaron estudios cinéticos para explicar el aumento en la velocidad de nitración, al incrementar el medio ácido de la reacción.

Marziano⁴⁷ y colaboradores determinaron, mediante espectroscopía de Ramman, la dependencia del medio ácido en el equilibrio $\text{HNO}_3/\text{NO}_2^+$ de la mezcla sulfonítrica (Gráfica 1), además de obtener el correspondiente sistema ternario $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (Figura 6).



GRAFICA 1: APARICION DE NO_2^+ EN FUNCION DEL % DE H_2SO_4 .

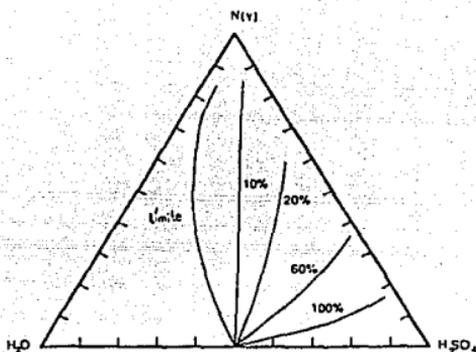


FIGURA 6: EQUILIBRIO DE CONVERSION DEL SISTEMA TERNARIO $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

Así mismo Ross, Kuhlmann y Malhota,⁴⁸ utilizando RMN¹⁴N, calcularon las constantes de velocidad para la formación, k_1 , e hidratación, k_{-1} , del ion NO_2^+ en el equilibrio $\text{HNO}_3/\text{NO}_2^+$ al variar el porcentaje de H_2SO_4 (Tabla 17).

TABLA 17. DATOS DE LA VELOCIDAD DEL EQUILIBRIO $\text{HNO}_3/\text{NO}_2^+$ EN $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

PORCENTAJE DE H_2SO_4	$-\text{HO}^*$	$-\log a_{\text{H}^+}$	PORCENTAJE $\text{NO}_2^+/\text{N(V)}$	$\log k_1^{**}$	$\log k_{-1}^{**}$
81.0	-	-	0	-	-
86.2	8.46	2.96	12	2.26	3.11
87.7	8.68	3.15	34	2.45	2.74
88.6	8.82	3.26	54	2.48	2.41
89.5	8.95	3.36	66	2.59	2.30
91.2	9.21	3.55	92	3.44	2.18
92.6	9.41	3.72	98	3.51	1.91
96.7	10.03	-	100	-	-

* FUNCION ACIDA DE HAMMETT,
 ** LAS UNIDADES DE k_1 Y k_{-1} SON seg^{-1}

En la nitración con mezcla sulfonítrica al variar el porcentaje de H_2SO_4 , se han reportado diferentes valores de la constante de velocidad en un mismo compuesto (Tabla 18).⁴⁹

TABLA 18. CONSTANTES DE VELOCIDAD DE SEGUNDO ORDEN PARA LA NITRACION DE COMPUESTOS AROMATICOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ACIDO SULFURICO.

COMPUESTO AROMATICO	TEMPERATURA (°C)	$k_c, l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$		
		% DE ACIDO SULFURICO		
		90	95	100
NITROBENCENO	25	3.220	1.500	0.370
4,6-DINITRO- <i>m</i> -XILENO	25	-----	0.004	0.001
DINITROMESITILENO	25	1.400	0.620	-----
2,4-DINITROTOLUENO	100	0.017	0.019	0.007
<i>p</i> -CLORONITROBENCENO	25	-----	0.180	0.050
<i>m</i> -CLORONITROBENCENO	25	-----	0.390	0.140
<i>o</i> -CLORONITROBENCENO	25	-----	7.150	2.180
2,4-DINITROANISOL	25	-----	0.170	0.053
2,4-DINITROFENOL	25	-----	0.850	0.390
ANTRAQUINONA	25	0.248	0.037	0.005
ACIDO BENZENSULFONICO	25	-----	26	2.300
ACIDO BENZOICO	25	-----	> 100	5.400

La participación del medio ácido es de gran importancia en la formación del ion NO_2^+ , esta especie electrofílica es indispensable en toda nitración aromática y los métodos para efectuar esta reacción utilizan diferentes ácidos participando como catalizadores.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 REACTIVOS Y APARATOS EMPLEADOS.

3.2 PREPARACION DEL SISTEMA HNO_3 /BENTONITA.

3.3 NITRACION DE FENOLES CON EL SISTEMA HNO_3 /BENTONITA.

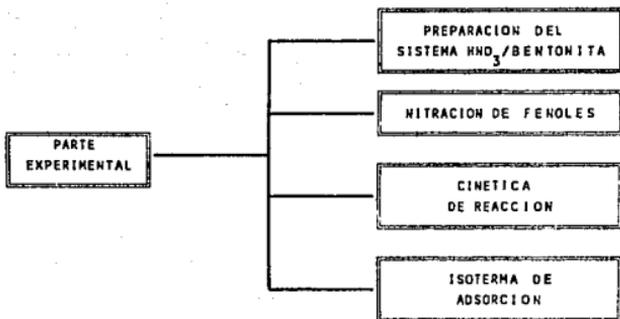
3.4 ISOTERMA DE ADSORCION Y CUANTIFICACION DEL HNO_3
SOPORTADO.

3.5 CINETICA DE REACCION.

3. PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental del presente trabajo se resume en el siguiente Esquema.

ESQUEMA 1: PARTE EXPERIMENTAL



3.1 REACTIVOS Y APARATOS EMPLEADOS.

Todos los reactivos empleados son de carácter comercial y no fueron purificados. La bentonita utilizada es conocida comercialmente como Tonsil Optimum Extra.

La cromatografía en capa fina se realizó utilizando cromatofolios ALUGRAN SIL G/UV254. Para la cromatografía en columna se empleó sílica gel Merck (70-230 mallas). Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos.

Todos los productos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (IR, RMN¹H y EM). Los espectros de Infrarrojo se registraron en un aparato Perkin Elmer 283B utilizando como medio KBr

y en un Nicolet FT-IR 5SX; los espectros de RMN¹H, en un aparato Varian FT-80A, tomando como referencia interna tetrametilsilano y usando como disolvente deuterocloroformo o acetona deuterada; la Espectrometría de Masas se realizó en un espectrómetro Hewlett Packard 5985B y Shimadzu GC-MS QP2000 A.

Los datos espectrofotométricos se determinaron con un aparato Coleman Junior II modelo 6/20.

El difractómetro de rayos X se determinó en un aparato Siemens D-5000.

3.2 PREPARACION DEL SISTEMA HNO₃/BENTONITA.

El catalizador soportado se prepara de la siguiente manera; se colocan 100 g de bentonita en una mufla a 400 °C durante 24 horas, con el fin de eliminar residuos de ácido y humedad. En un matraz Erlenmeyer de 500 ml, se colocan 50 g de la bentonita anteriormente tratada con 50 ml de HNO₃ concentrado, la mezcla obtenida se agita magnéticamente durante 24 horas y posteriormente se filtra, se seca a vacío y finalmente se tritura en un mortero hasta obtener un polvo fino.

3.3 REACCION DE NITRACION.

En un matraz se coloca 1 g del fenol a nitrar con 5 g del sistema HNO₃/bentonita y 50 ml del disolvente apropiado. La mezcla bajo agitación magnética, se mantiene a reflujo durante el tiempo correspondiente. Después se filtra, se lava el sólido, se concentra el filtrado y se purifica cada producto de reacción por cromatografía en columna empleando diferentes mezclas de hexano-acetato de etilo.

3.3 ISOTERMA DE ADSORCION Y CUANTIFICACION DEL HNO_3 SOPORTADO.

Se prepara una serie de soluciones de HNO_3 , con concentraciones de 1 hasta 11.5 M, (200 ml de cada una).

La isoterma de adsorción del sistema HNO_3 /bentonita se efectúa como sigue: En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se colocan 10 g de bentonita activada térmicamente, con 50 ml de solución de HNO_3 de la concentración correspondiente y se agita magnéticamente durante 30 minutos, se filtra y se toma una alícuota de 10 ml, la cual se titula con NaOH 0.1 M, utilizando fenolftaleína como indicador. El mismo proceso se realiza a temperaturas de 20, 40 y 60°C.

La cantidad de ácido adsorto en la arcilla se calcula con la siguiente fórmula:

Sea $C_2 = V_1 C_1 / V_2$ = concentración de HNO_3 no adsorto

$$\% \text{ de } \text{HNO}_3 \text{ adsorto} = \left[1 - C_2 / C_0 \right] \times 100.$$

En donde: V_2 = Volumen de la alícuota.

C_2 = Concentración del HNO_3 no adsorto.

V_1 = Volumen de NaOH gastados en la titulación.

C_1 = Concentración del NaOH titulante.

C_0 = Concentración del HNO_3 inicial.

Se grafica la adsorividad, a , contra la concentración de HNO_3 , C_0 , para obtener la correspondiente isoterma de adsorción.

Para la cuantificación de HNO_3 en el sistema HNO_3 /bentonita utilizado en la reacción, se procede de la siguiente manera: se colocan 5 g del sistema HNO_3 /bentonita totalmente seco en un matraz Erlenmeyer de 250 ml con 50 ml de agua destilada, se toma una alícuota de 10 ml y se titula con NaOH 0.1 M, utilizando fenolftaleína como indicador.

3.4 CINÉTICA DE REACCIÓN.

La velocidad de nitración para el fenol, el *p*-clorofenol y el *p*-metoxifenol, se determinó espectrofotométricamente a una longitud de onda de 400 nm, región de máxima absorbancia en el visible.

Se traza la curva patrón con diferentes soluciones de concentración conocida para cada nitrofenol. Posteriormente, se coloca en un matraz de 500 ml de tres bocas, 1 g del fenol correspondiente con 200 ml de hexano a reflujo, una vez que se alcanza la temperatura de reflujo, se adicionan 2 g del sistema HNO_3 /bentonita e inmediatamente se toma el tiempo de la reacción.

Posteriormente, se toman alícuotas de 1 ml cada 5 minutos y se diluyen con 10 ml de hexano, se toma la lectura de absorbancia correspondiente. Se determina la concentración del fenol nitrado extrapolando la curva patrón y se obtienen las curvas del avance de reacción graficando la concentración del fenol nitrado contra el tiempo de muestreo.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4. RESULTADOS Y DISCUSION.

Los resultados de la nitración de fenoles con el sistema HNO_3 /bentonita se resumen en la Tabla 19.

TABLA 19. NITRACION DE FENOLES CON HNO_3 /BENTONITA.



SUSTITUYENTE, R	SOLVENTE	TEMPERATURA (°C)	RENDIMIENTO %	TIEMPO (Hrs)
H	HEXANO	65	80	6.0
CH ₃	ACETONA	56	50	3.5
(CH ₃) ₂ C	HEXANO	65	60	2.0
CH ₃ O	ACETONA	56	10	2.0
NO ₂	NITROBENCENO	88	30	1.0
* F	ACETONA	56	85	3.5
* Cl	ACETONA	56	90	2.0
* Br	HEXANO	65	90	2.0
OH	HEXANO	25	--	1.0

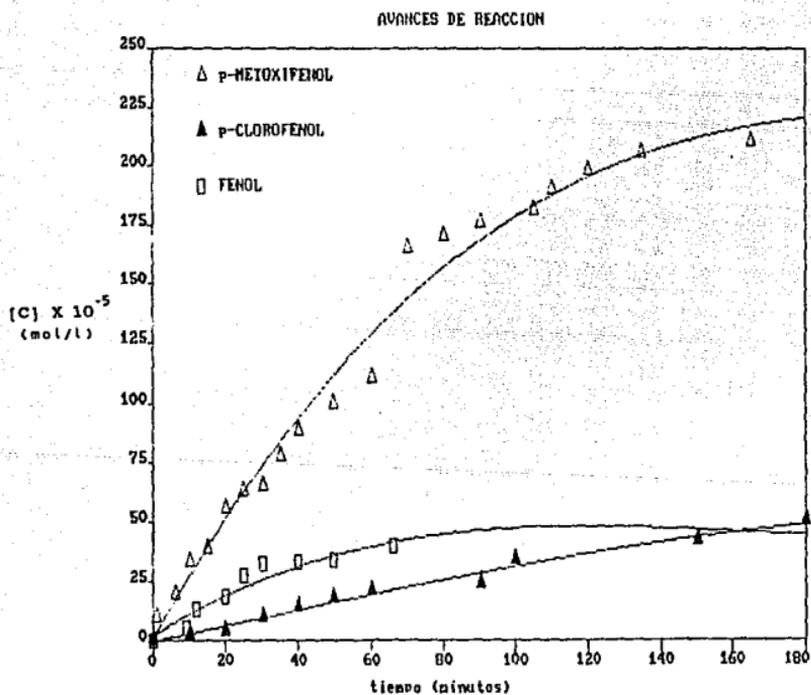
* LA CANTIDAD DE SOPORTE EMPLEADO EN ESTOS SUSTRATOS FUE DE 2g.

De la Tabla 19 se observan buenos rendimientos, similares a los que reporta Lazslo^{41,42} y Tapia.²⁰ Por otro lado, se observa una selectividad en la nitración del fenol, obteniéndose el 80% de o-nitrofenol; en otros métodos, los isómeros orto y para sustituidos se presentan en una relación aproximada de 1:1.

En la nitración de fenoles con sustituyentes desactivantes se obtuvieron los mejores rendimientos. Sin embargo, cuando el sustituyente activa el sistema aromático los rendimientos en la nitración disminuyen (Tabla 19). Se observó la aparición de productos de oxidación en fenoles altamente activados, razón por la cual el rendimiento de reacción para estos sistemas decrece; por ejemplo, para la hidroquinona no fue posible aislar algún producto de nitración. La identificación de los productos obtenidos se efectuaron por los métodos espectroscópicos más comunes I.R, R.M.N.¹H y E.M.

En los espectros de I.R de cada producto de reacción además de observarse una banda entre 3230-3330 cm⁻¹ característica del enlace O-H, se observan bandas intensas en 1520-1550 cm⁻¹ y en 1310-1370 cm⁻¹ correspondientes al enlace N-O del grupo nitro. En R.M.N.¹H, cada fenol para sustituido presenta, además de una señal simple que integra para un hidrógeno, asignada al hidrógeno de la función OH, señales en la región de hidrógenos aromáticos que forman un sistema de tipo AA'XX'; en cada producto de reacción se observa una señal simple entre 9.80-10.80 ppm, dependiendo de la correspondiente estructura, que integra para un hidrógeno, asignada al hidrógeno de la función OH, así como señales en la región de hidrógenos aromáticos que integran para tres hidrógenos, formando un sistema de tipo ABX. Asimismo, en E.M., cada ion molecular del correspondiente fenol mononitrado, presenta un patrón de fragmentación de acuerdo a cada estructura propuesta, (Apéndice 7.1).

Con la finalidad de comparar la influencia electrónica del sustituyente en la nitración se efectuó un estudio cinético con los siguientes sustratos: *p*-clorofenol, *p*-metoxifenol y fenol. Los correspondientes avances de reacción son indicados en la siguiente Gráfica (y Apéndice 7.2.).



GRAFICA. 2. NITRACION DE FENOLES CON HNO_3 /BENTONITA, AVANCES DE REACCION.

Tomando como referencia el avance de reacción del fenol, Gráfica 2, se observa una reacción más rápida para el *p*-metoxifenol y relativamente más lenta es la del *p*-clorofenol.

Estos resultados confirman que la naturaleza electrónica del sustituyente es determinante en la nitración aromática. Por lo que, para el caso del *p*-metoxifenol, el cual es un sistema aromático moderadamente activado, el ataque electrofílico es más efectivo y la nitración es más rápida; sin embargo, la formación de productos de oxidación se hacen presentes, por las características del sistema aromático. Por otro lado, los compuestos aromáticos con sustituyentes electroattractores desactivan al anillo aromático y el ataque electrofílico es menos efectivo, tal es el caso del *p*-clorofenol al mostrar un avance de reacción más lento (relativamente).

El sustituyente además de ser un factor importante en la velocidad de reacción, también lo es en el rendimiento de la reacción. de tal manera que, en el caso de sustituyentes desactivantes (Cl, Br y F), los rendimientos en los productos de nitración son más favorables a los obtenidos con sustituyentes activantes (OCH₃, CH₃, OH, etc.), Tabla 19.

Los resultados obtenidos del estudio cinético se ajustaron a una reacción de segundo orden con respecto al fenol, para los tres fenoles estudiados es decir:

$$\text{Velocidad de reacción} = k [\text{Fenol}]^2$$

Este resultado fué propuesto por las siguientes observaciones experimentales: al variar la concentración del fenol (entre 1-4 g) se observó una dependencia en el avance de reacción, no así al variar la

cantidad del sistema HNO_3 /bentonita (entre 1-6 g). Es decir, la velocidad de reacción depende de la concentración del fenol en estas condiciones de trabajo.

Aplicando el método integral para calcular la velocidad de reacción se empleó la siguiente ecuación:

$$kt = \frac{x}{[A_0]([A_0]-x)}$$

En donde: k es la constante de velocidad.

t es el tiempo de muestreo.

$[A_0]$ es la concentración inicial del fenol.

x es la concentración de fenol que ha reaccionado a un tiempo determinado.

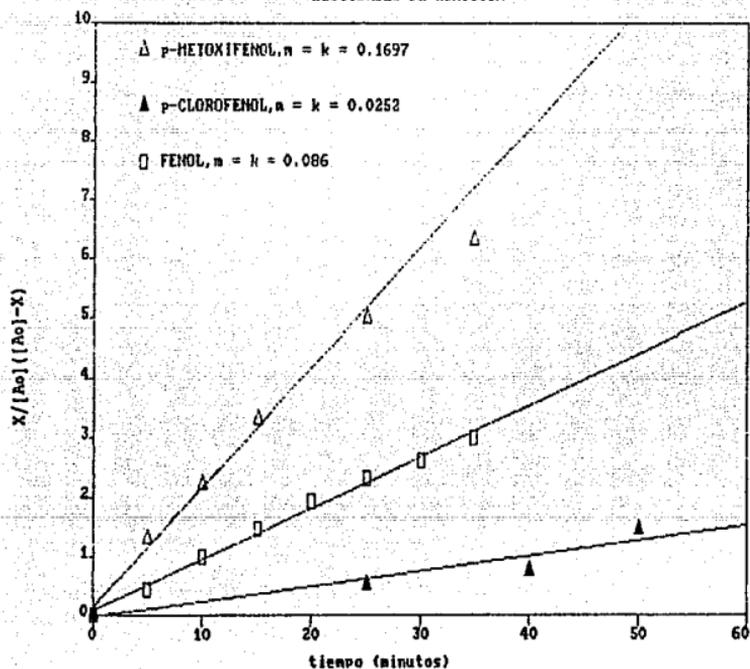
Al graficar $x/[A_0]([A_0]-x)$ contra el tiempo, t, se logró obtener una línea recta cuya pendiente corresponde a la constante de velocidad, k, Gráfica 3 (y Apéndice 7.3). Los valores de k determinados, así como algunos parámetros calculados se resumen en la Tabla 20.

TABLA 20. PARAMETROS CINETICOS CALCULADOS EN LA NITRACION DE FENOLES CON HNO_3 /BENTONITA.

SUSTRATO	ORDEN DE REACCION	k* l/mol seg.	t/2** min.	V+ (x10 ⁻⁴) mol/l.seg.	VELOCIDAD RELATIVA
p-METOXI FENOL	SEGUNDO ORDEN	0.1697	128	3.622	1.49
FENOL	SEGUNDO ORDEN	0.0860	218	2.424	1.0
p-CLORO FENOL	SEGUNDO ORDEN	0.0232	1100	0.352	0.4

* CONSTANTE DE VELOCIDAD, ** TIEMPO DE VIDA MEDIA
+ VELOCIDAD DE REACCION

VELOCIDADES DE REACCION



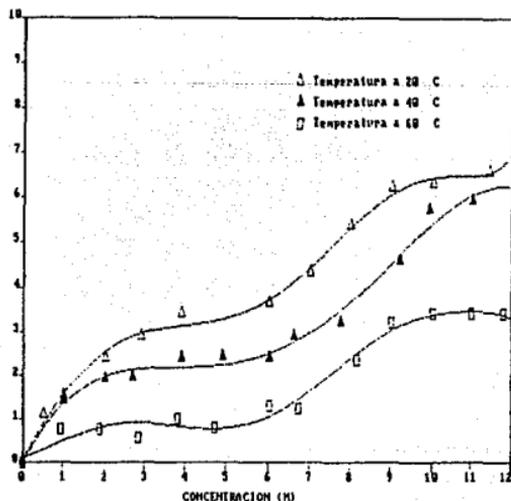
GRAFICA 3. VELOCIDADES DE REACCION EN LA NITRACION DE FENOLES
EL SISTEMA HNO_3 /BENTONITA.

De la Tabla 20, podemos destacar la relación de las velocidades, en donde la velocidad más alta corresponde para el *p*-metoxifenol, con un factor de aproximadamente 1.5 veces más rápida con respecto a la del fenol y un factor de 0.49 para el *p*-clorofenol, el cual indica una velocidad de 7 veces más lenta, con relación al fenol.

Por último, con la finalidad de comprender el fenómeno de superficie que ocurre entre el soporte y la especie activa, se efectuó un estudio experimental para obtener la isoterma de adsorción del sistema HNO_3 /bentonita.

Las isotermas obtenidas se presentan en la Figura 7, de la cual se destaca lo siguiente: La isoterma corresponde a un proceso de fisioadsorción, corroborado por la presencia de 2 mesetas en el gráfico obtenido y además, por la disminución que se observa en la adsorción al aumentar la temperatura.

FIG.7 ISOTERMAS DE ADSORCION PARA EL SISTEMA HNO_3 /BENTONITA A DIFERENTES TEMPERATURAS.



La forma que presenta la isoterma obtenida corresponde al tipo IV de la clasificación de Brunauer.⁵⁰ El contenido de HNO_3 en el soporte empleado para efectuar la reacción fue de un 12%, al ser preparado con HNO_3 concentrado (12 M). En el patrón de difracción de rayos X para la arcilla con HNO_3 adsorto, no se observa cambio alguno en su estructura cristalina al efectuar la comparación con el patrón de difracción de la arcilla en ausencia de HNO_3 y confirma que ha ocurrido una fisioadsorción (Apéndice 7.4).

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES.

- 1.- Se presenta un método alternativo para la nitración de fenoles, con el sistema HNO_3 /Bentonita, logrando obtener buenos rendimientos en tiempos cortos de reacción.
- 2.- El grupo sustituyente presente en el sistema aromático, es un factor importante en la velocidad de reacción, siendo este último más favorable para fenoles activados, de acuerdo con los parámetros cinéticos encontrados.
- 3.- Los rendimientos de reacción son mejores para los fenoles con sustituyentes electroatrayentes, debido a que la presencia de estos disminuye la posible formación de productos de oxidación.
- 4.- Las características de la isoterma obtenida experimentalmente para el sistema HNO_3 /Bentonita corresponde a un proceso de adsorción física (fisiadsorción).
- 5.- Se concluye que la bentonita utilizada en el presente trabajo se comporta como un catalizador bifuncional, ya que es, un excelente soporte de HNO_3 y, además sus propiedades ácidas ejercen un efecto catalítico en la nitración de fenoles.

6. BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- V. Konoválov, *M. Ber.*, 1893, 26, 878.
- 2.- G. A. Olah, *Nitration and Mechanisms*, Ed. Board, New York, 1988.
- 3.- A. Hantzsch, *Ber.*, (1925), 58, 941.
- 4.- C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, (1950), 2559.
- 5.- A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Química Orgnica*, Ed. Interamericana, México, 1985.
- 6.- G. A. Olah, N. A. Overchuck, *Can. J. Chem.*, (1965), 43, 3279.
- 7.- R. B. Moodie, K. Schofield, A. R. Wait, *J. Chem. Soc., Perkin II.*, (1984), 921.
- 8.- C. L. Coon, W. G. Blucher, M. E. Hill, *J. Org. Chem.*, (1973), 38, 4243.
- 9.- A. V. Topchiev, *Nitration of Hidrocarbons and Other Organic Compounds*, Ed. Pergamon, New York, 1959.
- 10.- G. A. Olah, A. P. Fung, *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 3533.
- 11.- J. V. Crivello, *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 3056.
- 12.- T. P. Sura, M. V. Ramana, N. A. Kudav, *Synthetic Commun.*, (1988), 18, 2161.
- 13.- J. Blanco, R. Linarte., *Catlisis*, Ed. Trillas, México, 1976.
- 14.- J. Richardson, *J. of Catalysis*, (1971), 21, 122.
- 15.- R. S. Glass, J. F. Blount, D. Butler, *Can. J. Chem.*, (1972), 50, 3274.
- 16.- A. Cornelis, P. Laszlo, *Synthesis.*, (1985), 909.

- 17.- G. H. Posner, D. Z. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 99, 8214.
- 18.- G. H. Posner, R. B. Perfetti, A. W. Runquist, *Tetrahedron Lett.*, (1976), 3499.
- 19.- F. Hodosan, N. Serban, *Rev. Roumanie Chim.*, (1969), 14, 121.
- 20.- A. J. Fatiadi, *Synthesis.*, (1976), 65, 133.
- 21.- E. Keinan, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 99, 3861.
- 22.- J. S. Filippo, C. I. Chern, *J. Org. Chem.*, (1977), 42, 2182.
- 23.- R. T. Tapia, J. A. Valderrama, *Synthetic Commun.*, (1986), 16, 681.
- 24.- J. Bertin, H. B. Kagan, J. L. Luche, R. Setton, *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), 96, 8113.
- 25.- J. P. Alazard, H. B. Kagan, R. B. Setton, *Soc. Chim. Fr.* (1977), 499.
- 26.- M. Fetizon, M. Golfier, J. M. Louis, *Chem. Commun.*, (1969), 1102.
- 27.- J. M. Tronchet, J. Tronchet, A. Birkhäuser, *Helv. Chim. Acta.*, (1970), 53, 1489.
- 28.- T. Kameo, O. Manabe, *Chemistry Letters.*, (1972), 33.
- 29.- J. E. Gordon, *J. Org. Chem.*, (1970), 35, 2723.
- 30.- Tierras Decolorantes Superactivas, Tonsil Mexicana S.A. de C.V. Puebla, Mex. (folleto publicitario).
- 31.- J. G. Penieres. *Modificacion de Reacciones Organicas Empleando Reactivos Soportados en una Arcilla Bentonitica de Origen Nacional*, Tesis de Maestria, U.A.E.M, 1992.

- 32.- J. M. Domínguez, A. Montoya, L. P. Galan, L. A. Gómez, O. Guzmán, I. Shiffer, *Rev. del Instituto Mexicano del Petróleo.*, (1991), 23, 52.
- 33.- J. M. Domínguez, O. Guzmán, I. Shiffer, M. R. S. Proc. Fall Meet, U.S.A., Boston M. A 1990.
- 34.- J. H. Clark, J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 99, 498.
- 35.- R. M. Barrer, D. M. Macleod, *Trans Faraday Soc.*, (1954), 50, 980.
- 36.- S. A. Gómez, J. Aguilar, P. Bosch, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, (1992), 36, 64.
- 37.- F. Delgado, A. C. Cano, O. García, J. G. Alvarado, L. Velasco, C. Alvarez, H. Rudler, *Synthetic Commun.*, (1992), 22, 2125.
- 38.- R. Miranda, H. Cervantes, P. Joseph-Natahn, *Synthetic Commun.*, (1990), 20, 153.
- 39.- S. Chiapa, *Desalquilación Oxidativa de 1,4 - Dihidropiridinas con Carbonato de Plata Soportado en Tonsil*, Tesis de licenciatura, FES-C, UNAM, 1991.
- 40.- R. Miranda, E. Trejo, A. Cano, *Rev. Latinoamer. Quím.*, (1990), 21, 144.
- 41.- H. Salmón, E. Angeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, (1990), 17, 1188.
- 42.- A. Cabrera, N. Rosas, E. Angeles, R. Miranda, R. Lozano, *Gazz. Chim. Ital.*, (1991), 120, 127.
- 43.- C. Alvarez, F. Delgado, O. García, S. Medina, C. Márquez, *Synthetic Commun.*, (1991), 21, 619.

- 44.- P. Laszlo, P. Pennetreau, *J. Org. Chem.*, (1987), 52, 2407.
- 45.- A. Cornélis., P. Laszlo., P. Pennetrau, *J. Org. Chem.*, (1983), 48, 4771.
- 46.- A. Cornélis., P. Laszlo., P. Pennetrau, *Soc. Chim. Belg.*, (1984), 93, 961.
- 47.- N. C. Marziano, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1976), 873.
- 48.- D. S. Ross, K. F. Kuhlmann, R. Malhotra, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), 105, 4299.
- 49.- A. Frost, G. Pearson., *Kinetics and Mechanism*, 2nd ed., Ed. Wiley Toppan, N.Y., 1961, p. 156.
- 50.- S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1938), 60, 309.

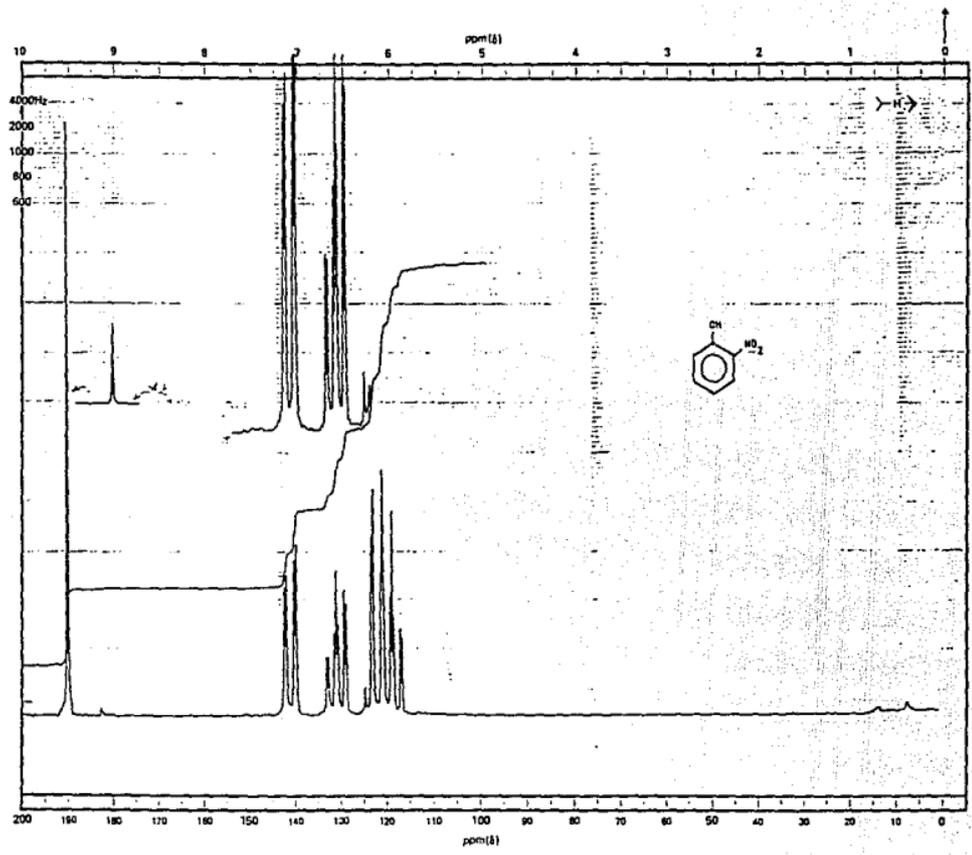
7. APENDICE

ESPECTROSCOPIA.

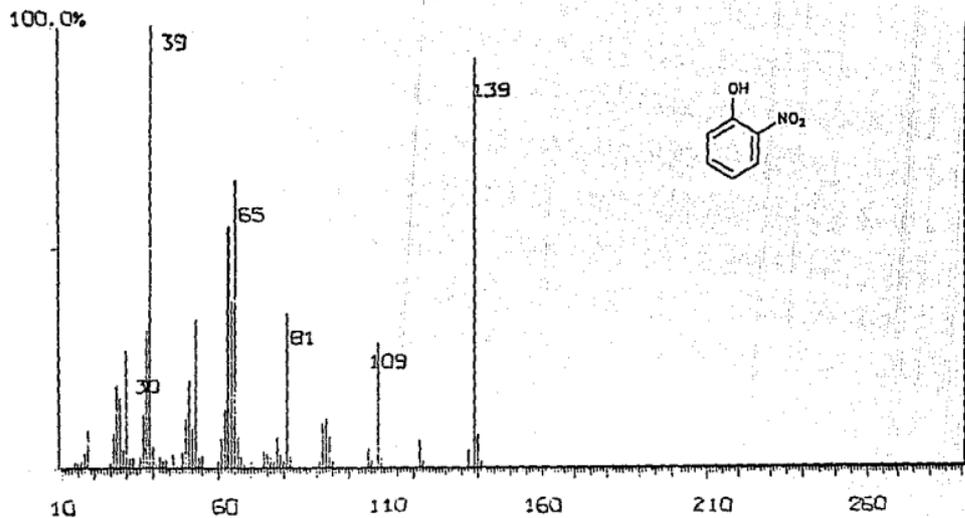
GRAFICAS DE AVANCES DE REACCION.

GRAFICAS DE VELOCIDADES DE REACCION.

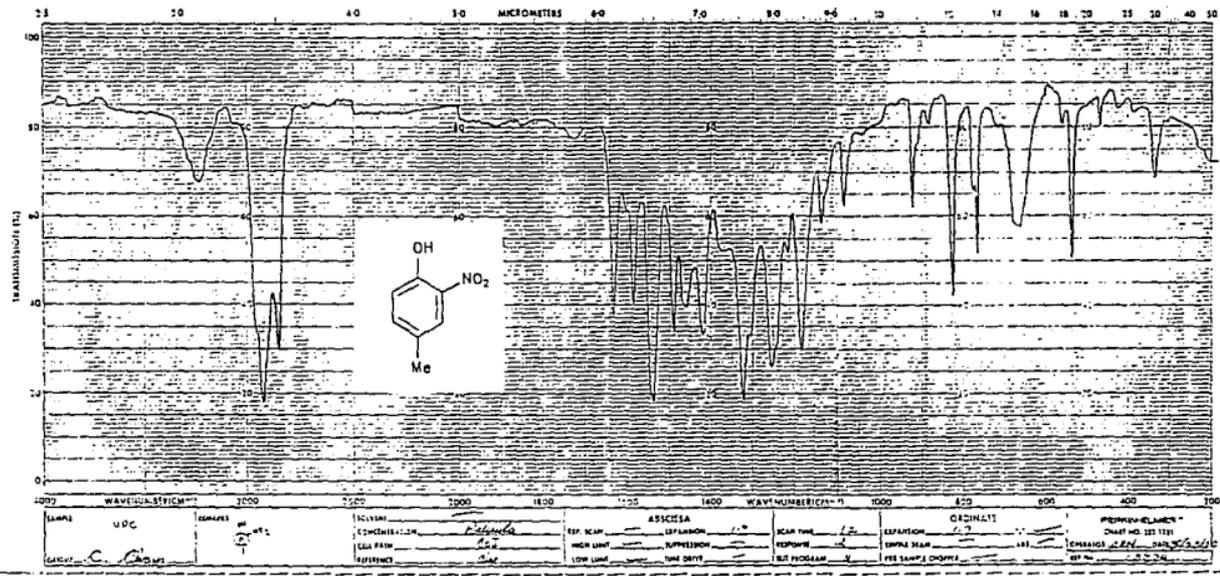
DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X.



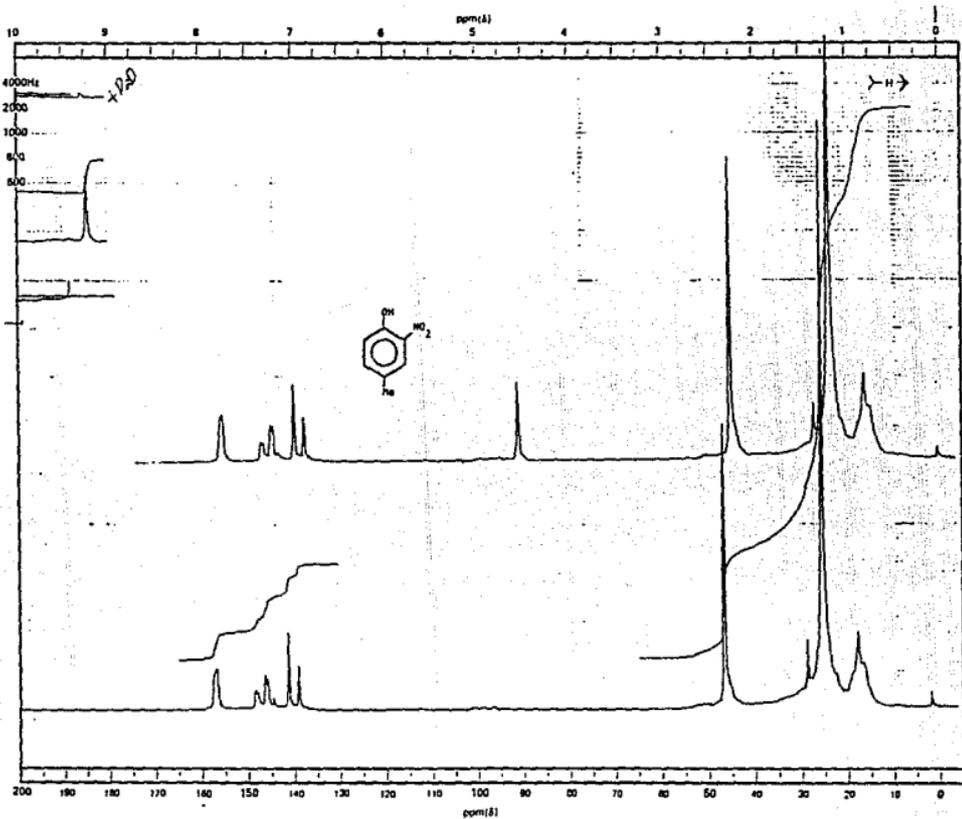
ESPECTRO No 2



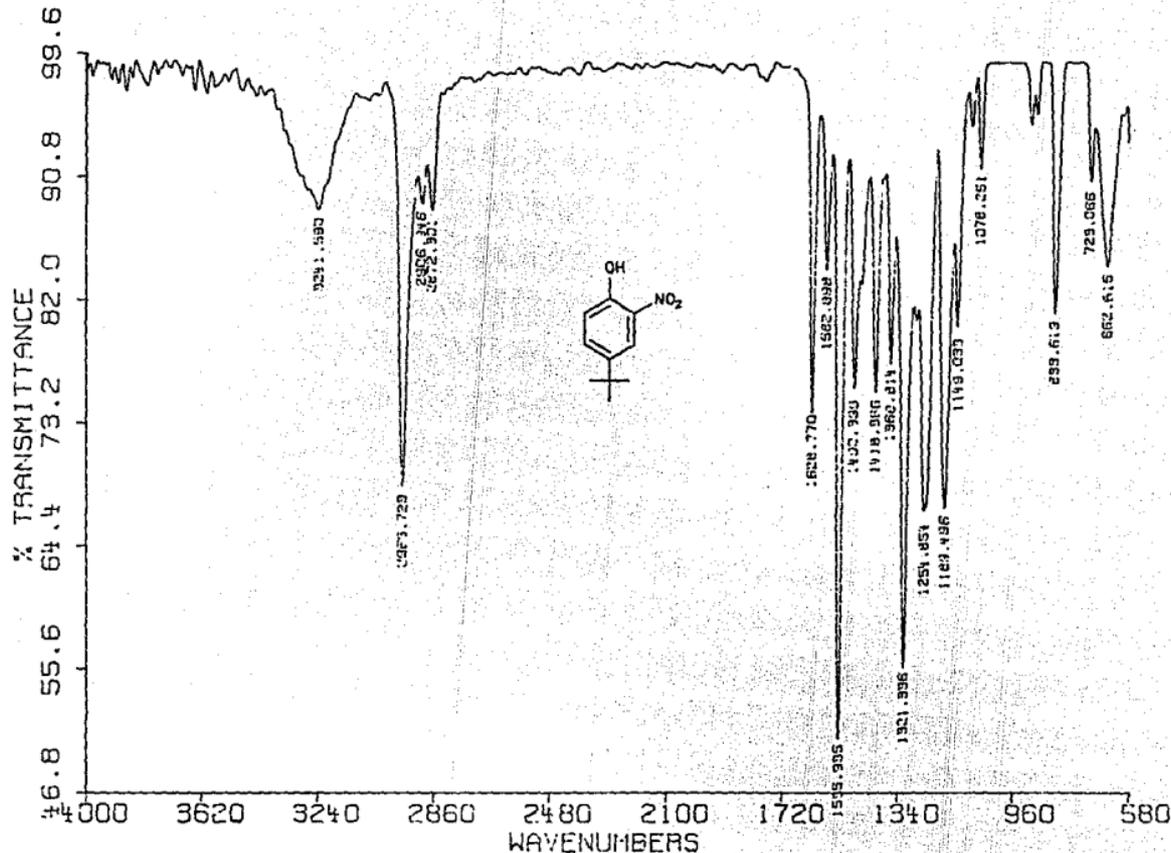
ESPECTRO No 3

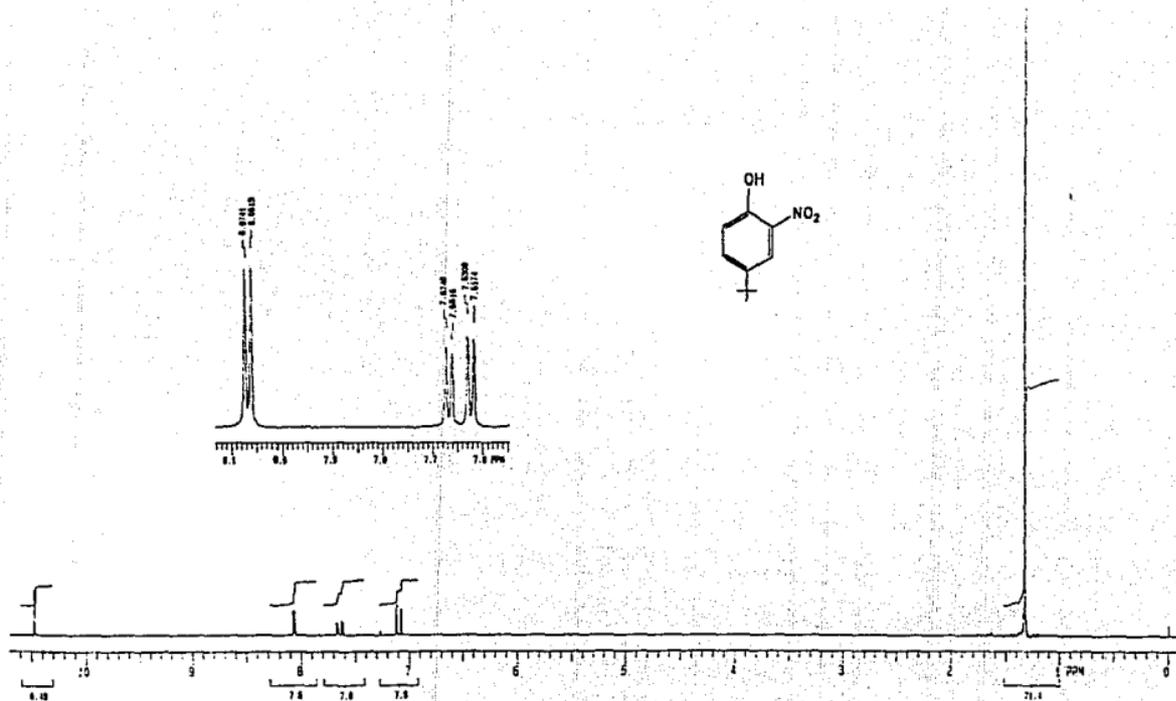


ESPECTRO No 4

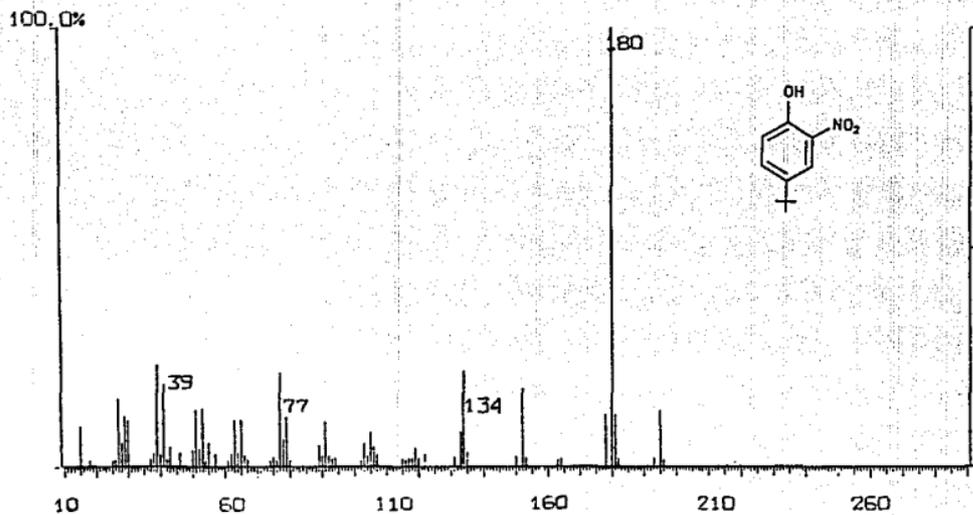


ESPECTRO No. 5

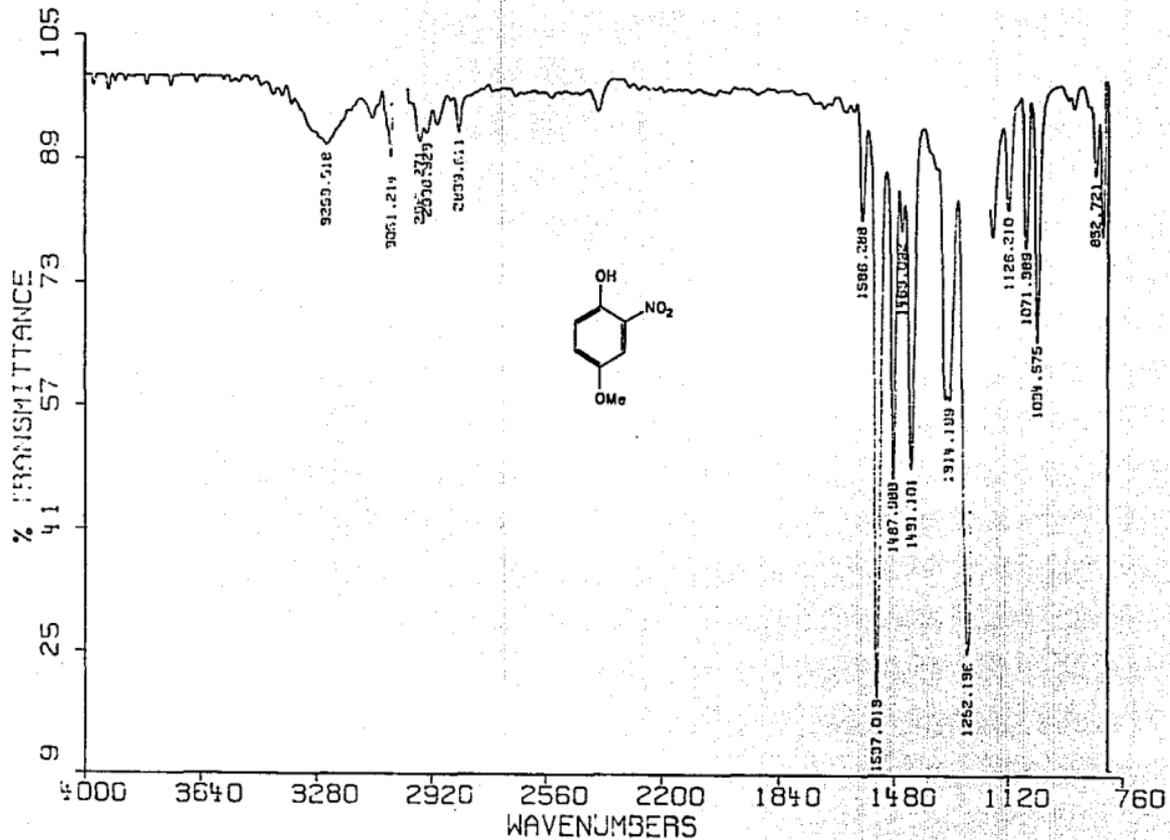




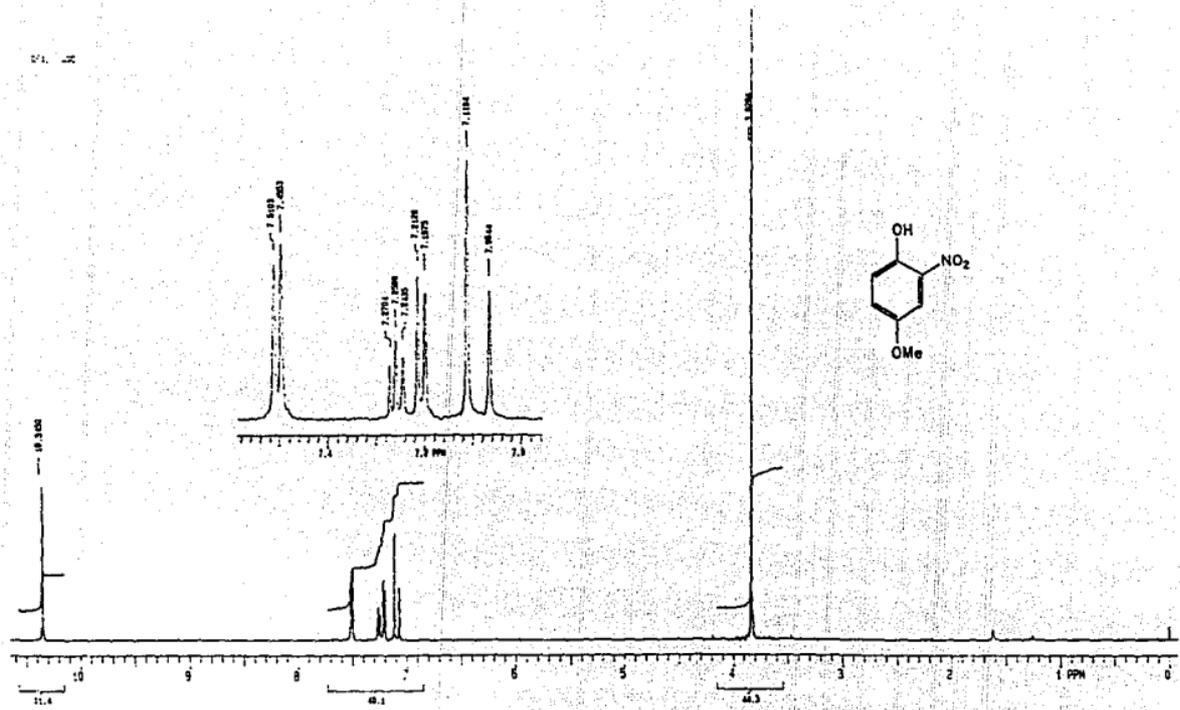
ESPECTRO No 7

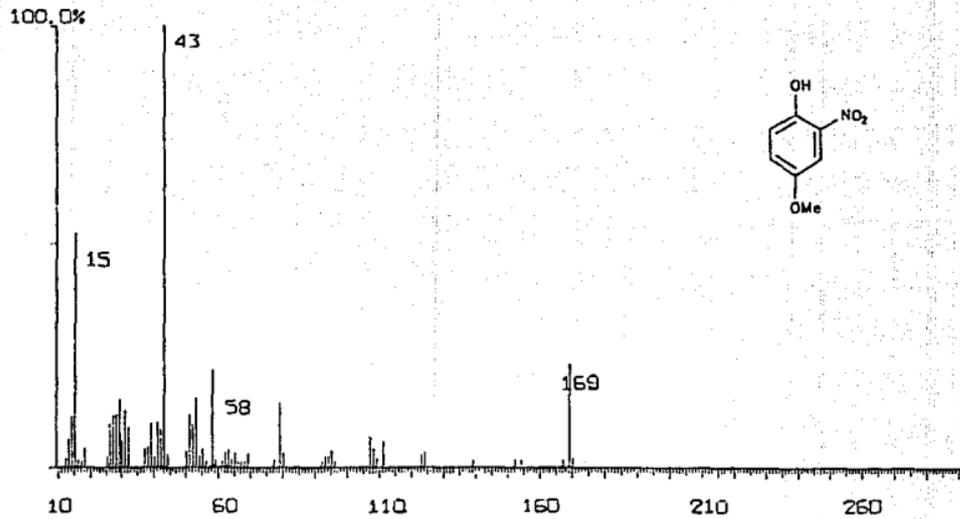


ESPECTRO No 8

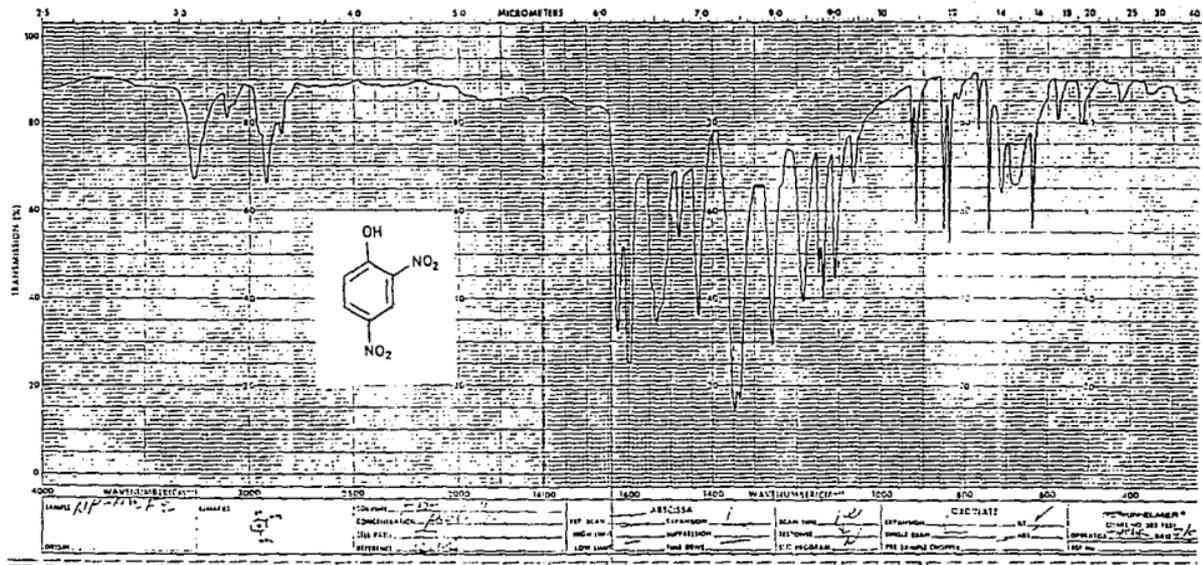


ESPECTRO No 9

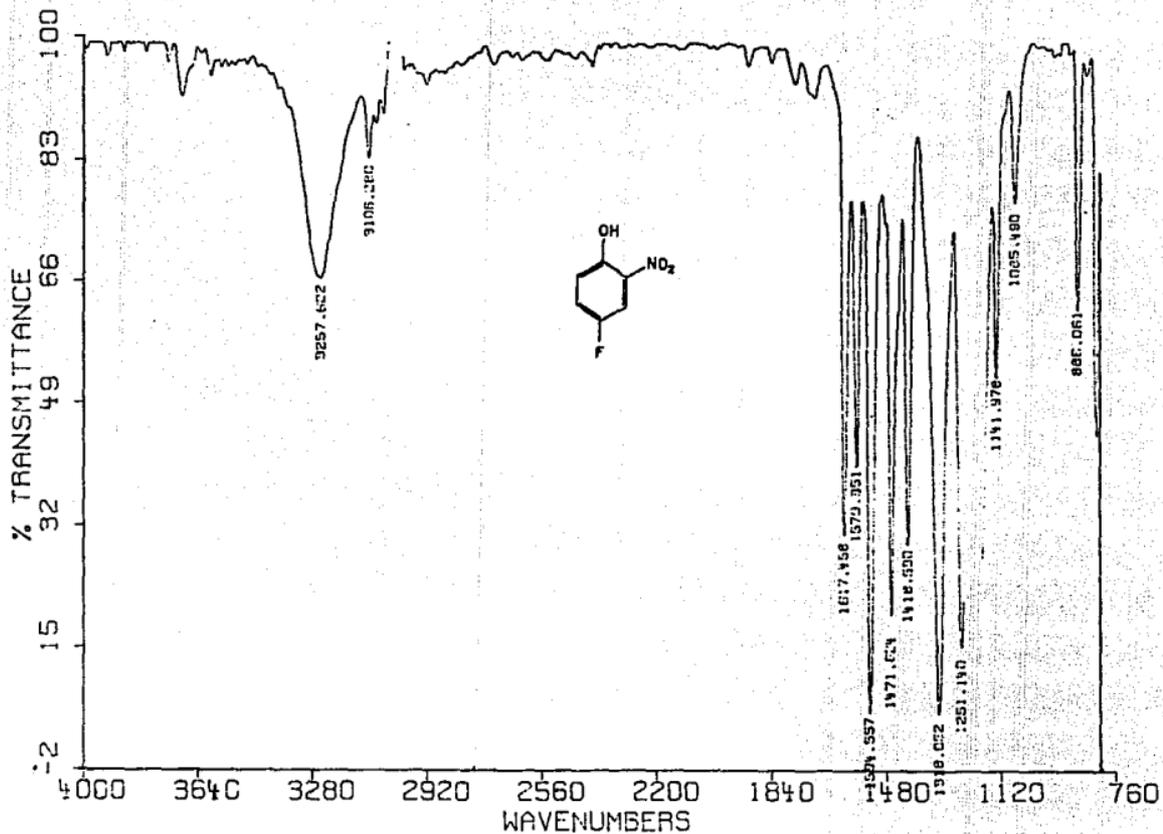


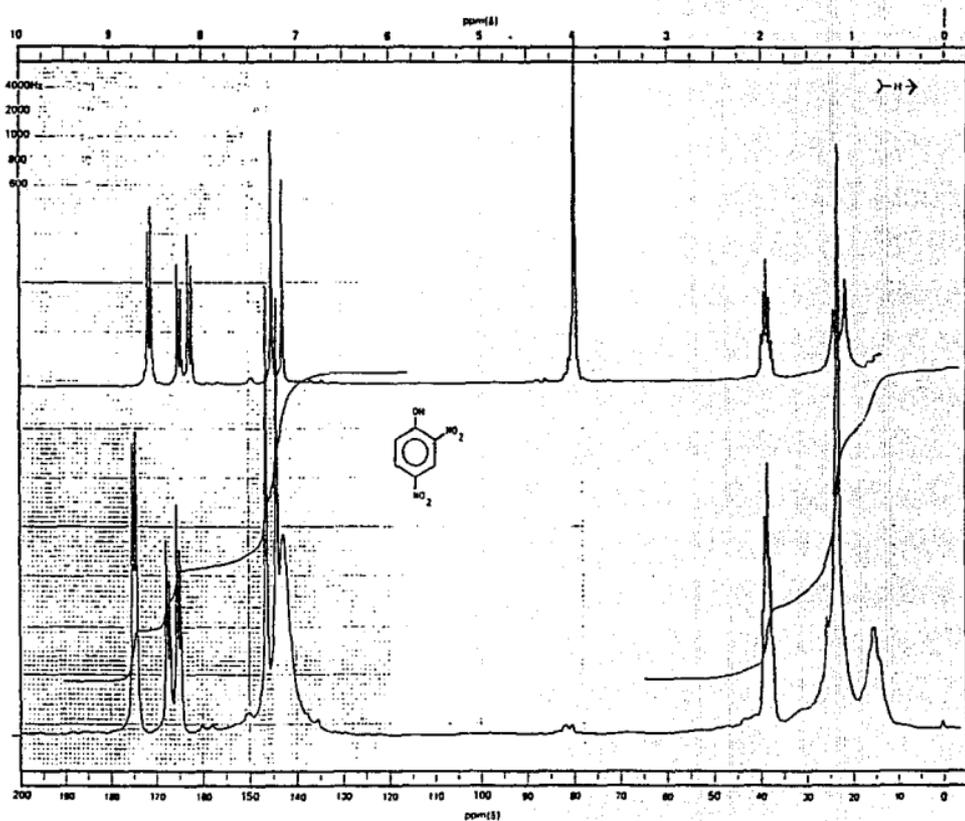


ESPECTRO No 11

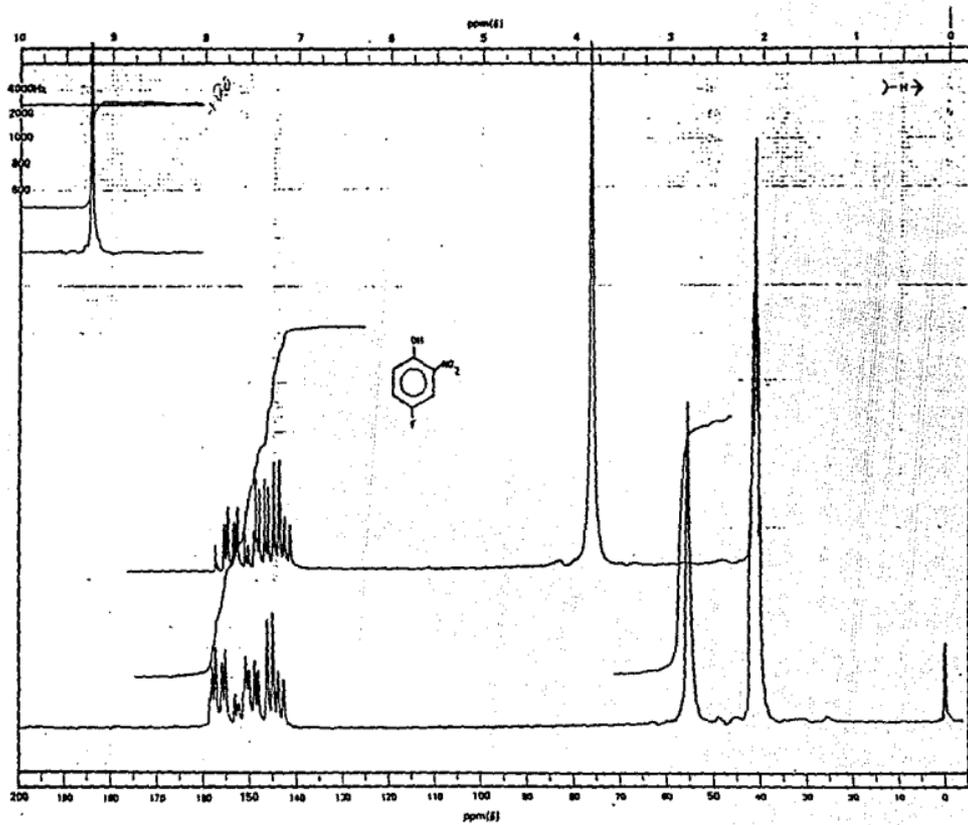


ESPECTRO No 12

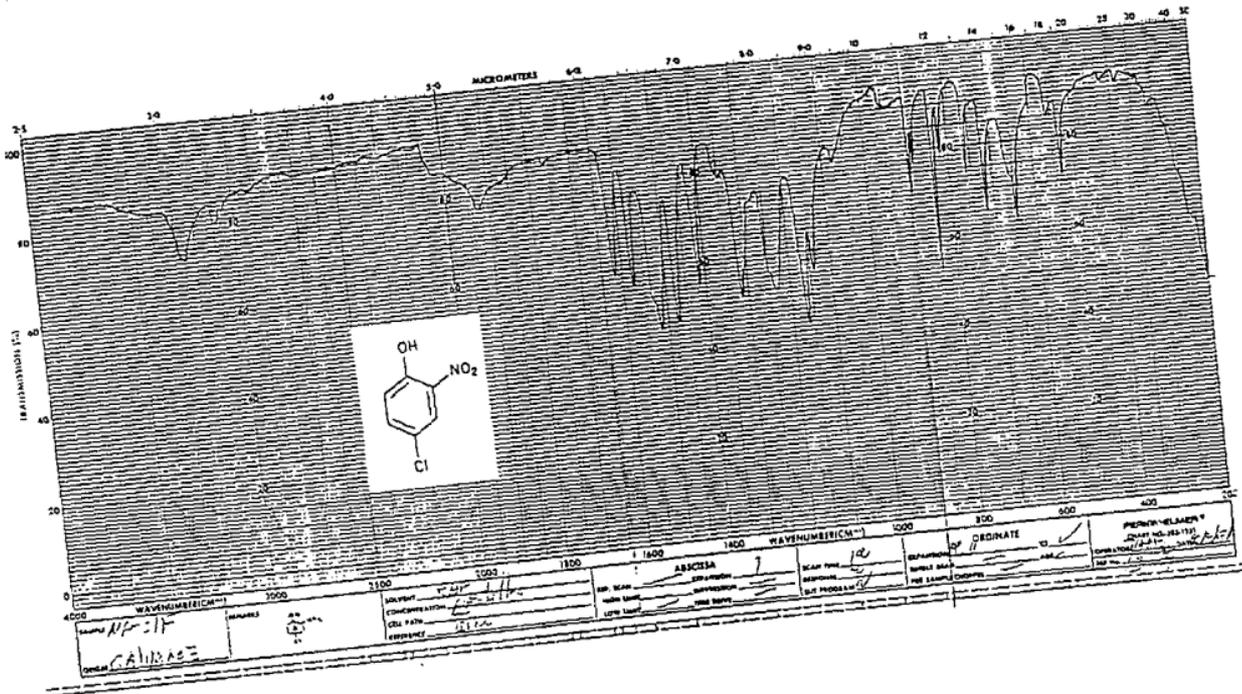




ESPECTRO No 13

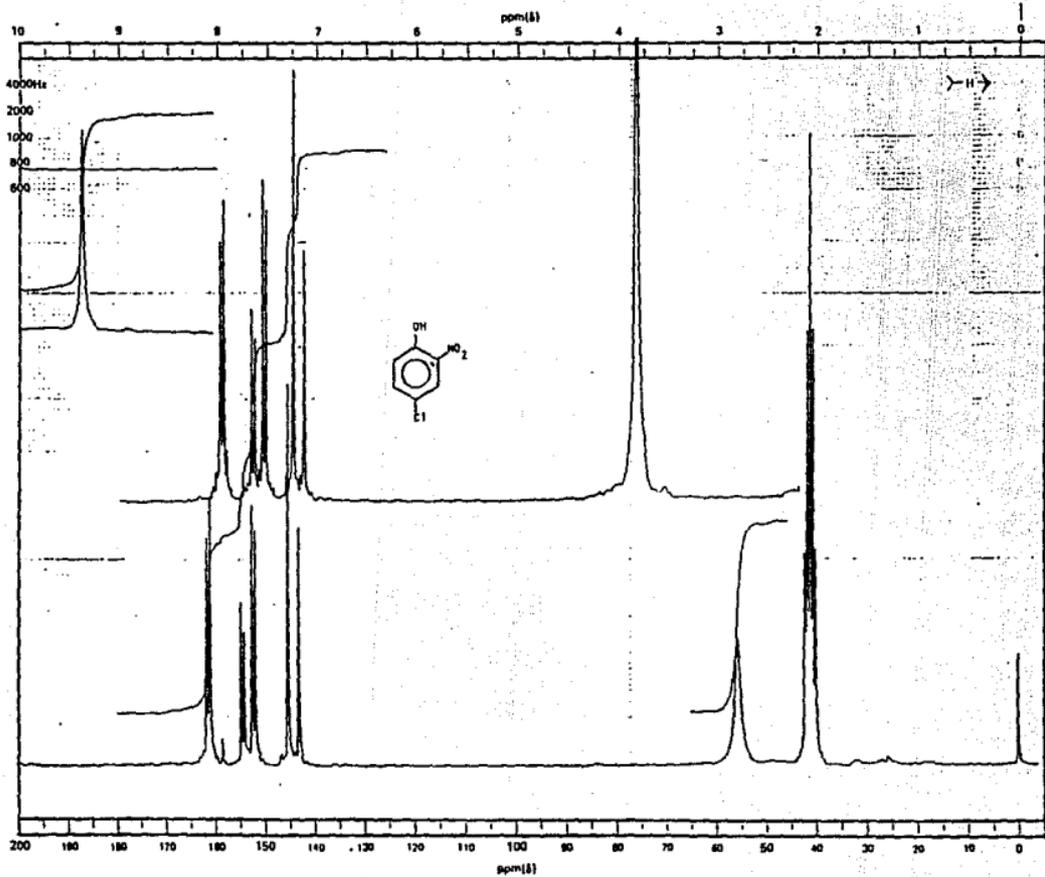


ESPECTRO No 15

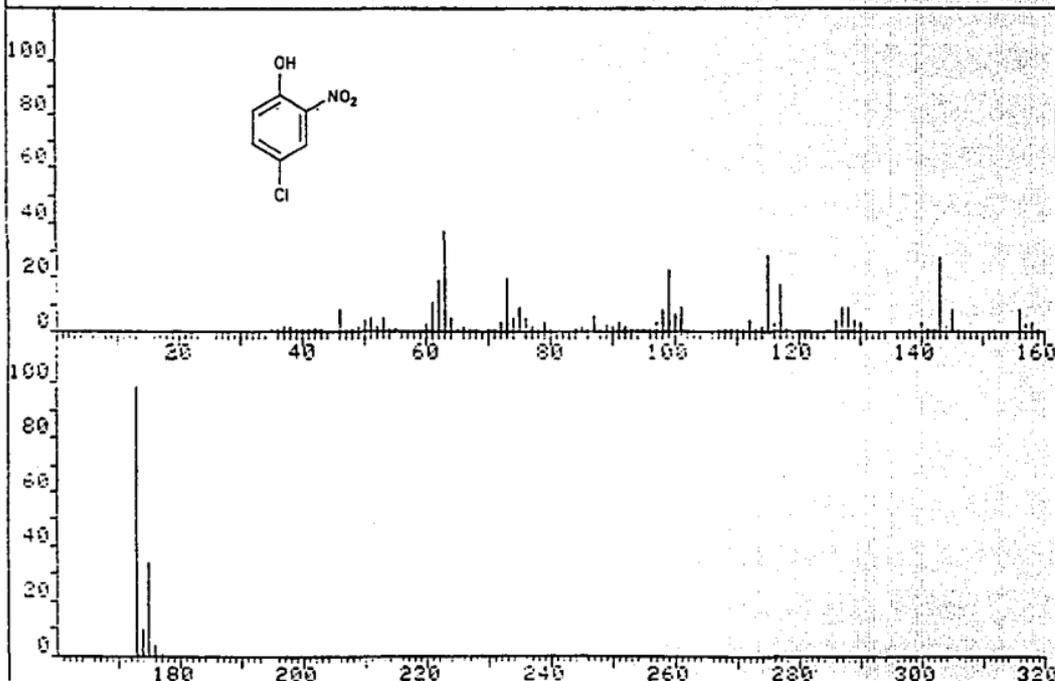


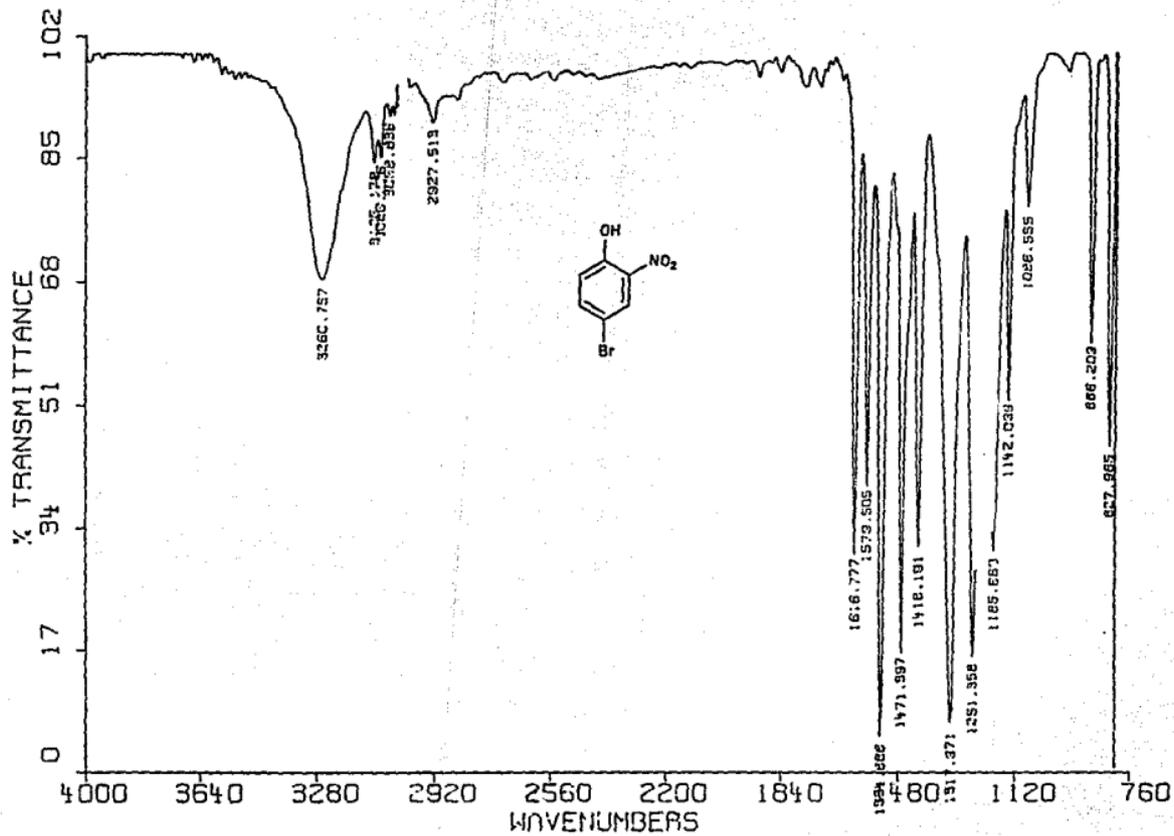
WAVENUMBER (CM⁻¹) 4000 3000 2000 1000 500	WAVELENGTH (MICROMETERS) 2.5 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10 12 14 16 20 25 30 40 50	TRANSMITTANCE (%) 100 80 60 40 20 0
WAVENUMBER (CM⁻¹) WAVELENGTH (MICROMETERS)		
NAME: <u>ALIBAE</u> ANALYST: <u>ALIBAE</u> DATE: <u>12/12/53</u>	SAMPLE: <u>100 mg</u> CONCENTRATION: <u>100 mg/ml</u> CELL PATH: <u>1 cm</u> PREPARED BY: <u>ALIBAE</u>	ABSORBER: <u>NaCl</u> SCAN: <u>1</u> REFLECTION: <u>10</u> SPLITTING: <u>10</u> SILENCE: <u>10</u> SILENCE: <u>10</u> SILENCE: <u>10</u>
		DEVIATION OF DEVIATE: <u>10</u> REFLECTANCE: <u>10</u> TRANSMITTANCE: <u>10</u> TRANSMITTANCE: <u>10</u>
		PREPARED BY: <u>ALIBAE</u> DATE: <u>12/12/53</u> ANALYST: <u>ALIBAE</u>

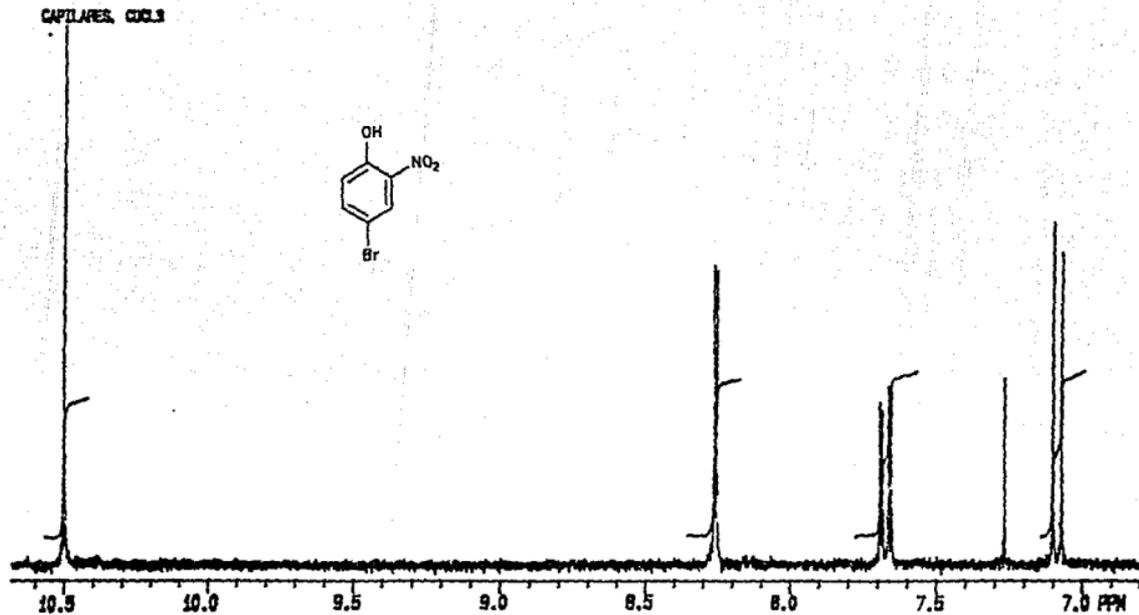
SPECTRO NO 16



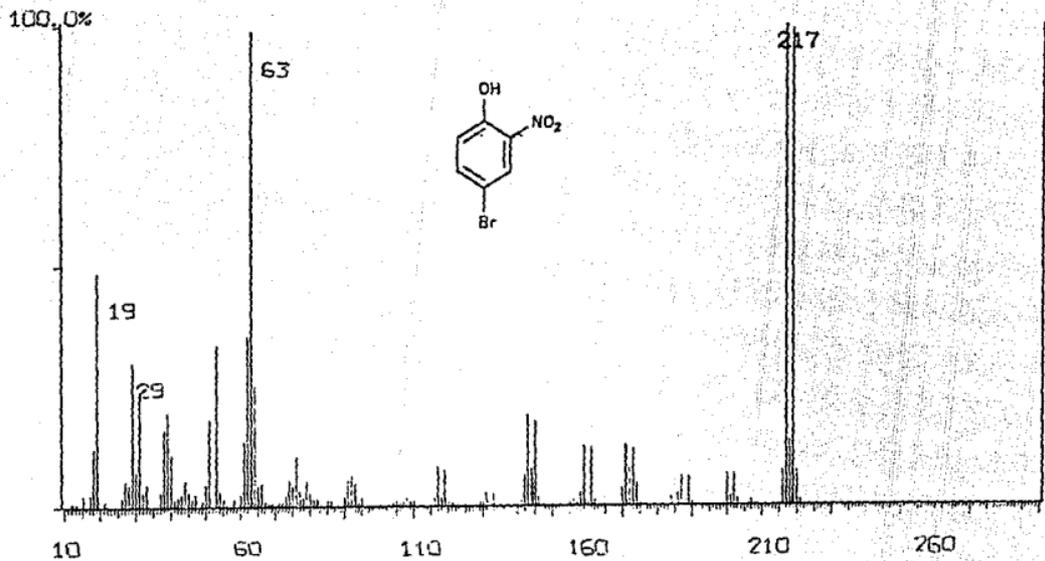
FRN 5150	SPECTRUM 5	RETENTION TIME .4
LARGEST 4: 173.0, 100.0	63.1, 36.9	175.1, 34.6
115.2, 28.2	177.1, .4	
LAST 4: 174.1, 9.5	175.1, 34.6	176.1, 3.7
		PAGE 1 Y = 1.00





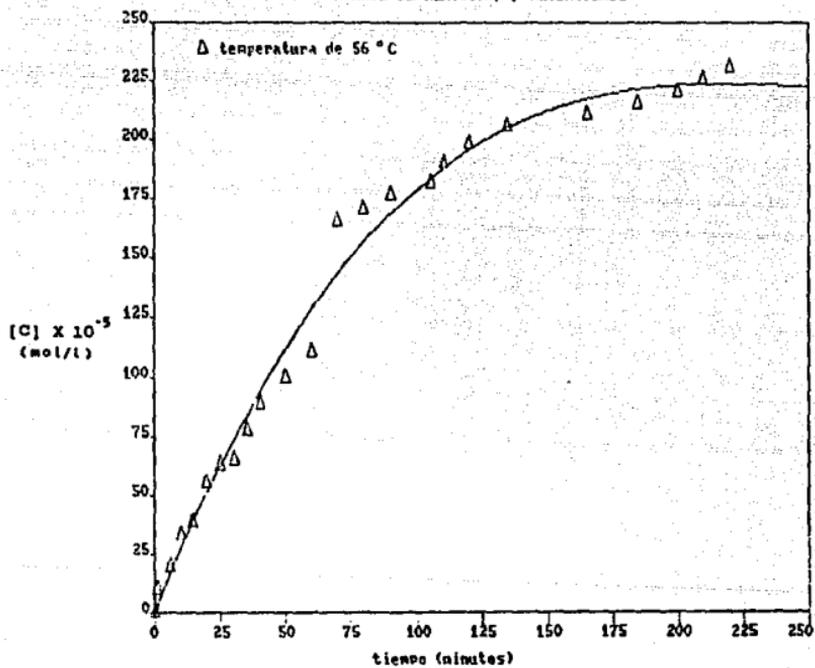


ESPECTRO No 20



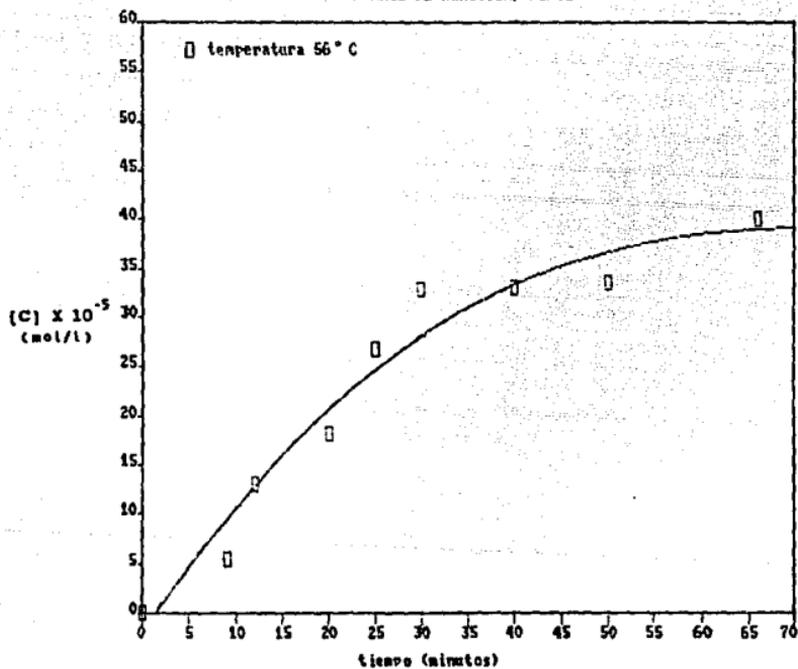
ESPECTRO No 21

AVANCE DE REACCION, p-MEIOXIFENOL



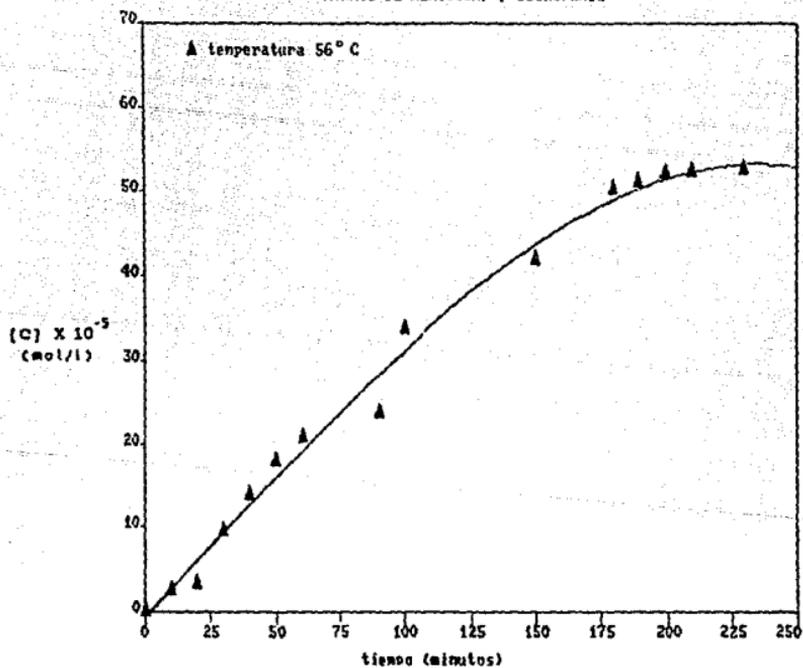
GRAFICA. 1

AVANCE DE REACCION, FENOL



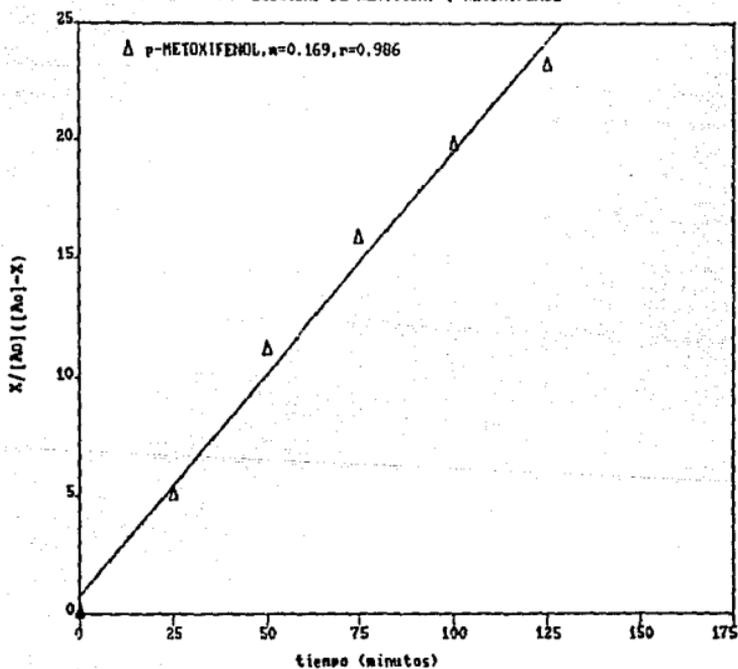
GRAFICA. 2

AVANCE DE REACCION, p-CLOROFENOL



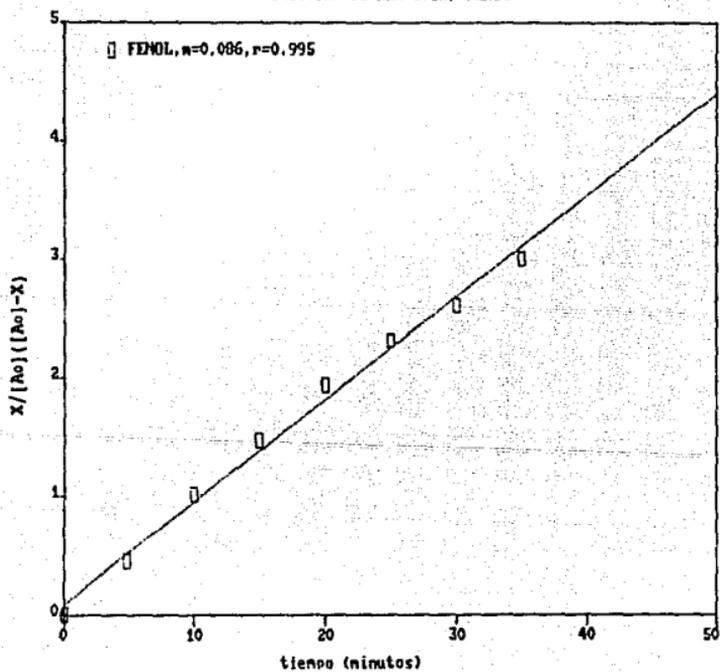
GRAFICA. 3

VELOCIDAD DE REACCION. p-METOXIFENOL



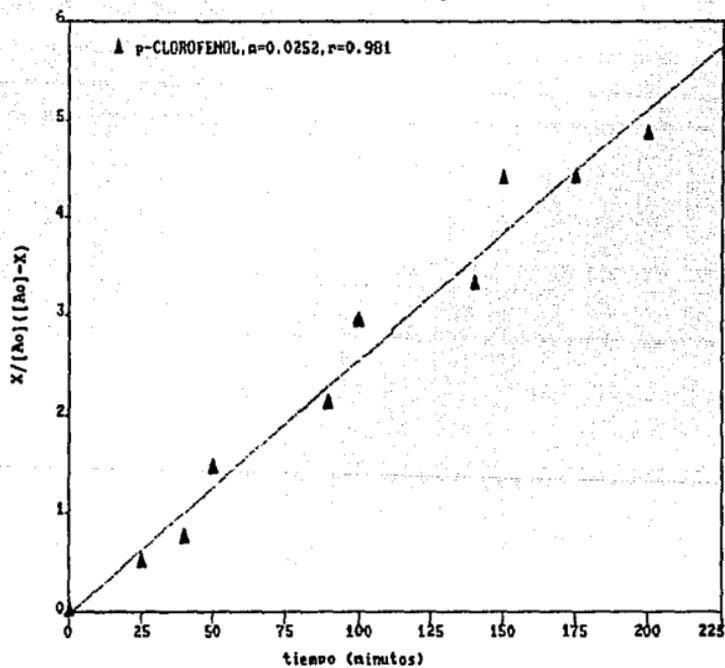
GRAFICA. 4

VELOCIDAD DE REACCION, FENOL

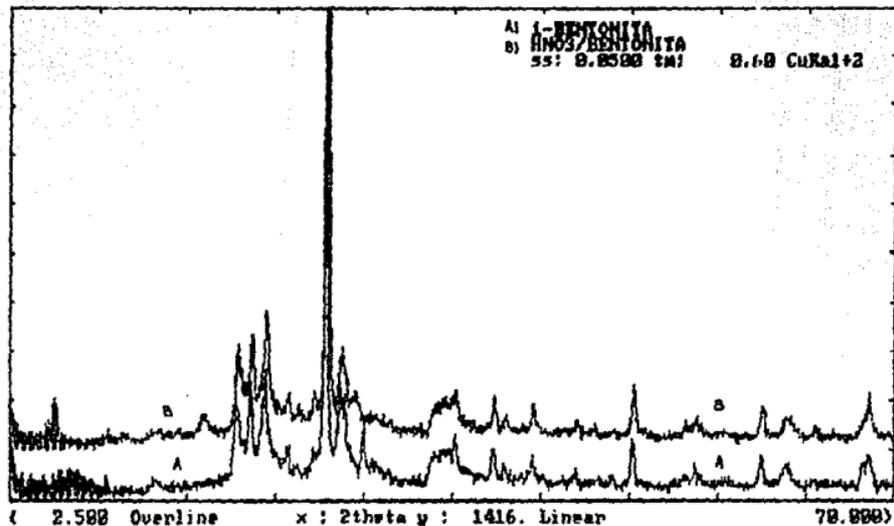


GRAFICA. 5

VELOCIDAD DE REACCION, p-CLOROFENOL



GRAFICA. 6



DIFRACCION DE RAYOS X

IMPRENTA "MARTINEZ"

TESIS DIRECTAS Y MECANOGRAFIADAS EN I. B. M.

--- URGENTES EN 24 HORAS ---

Rodolfo Martínez Cerezo

Portal de Santo Domingo 12 Altos 11
06010 México, D. F.

TEL. 510-25-24