

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.
INSTITUTO DE QUIMICA.

"CINETICA DE OXIDACION DE CETONAS CON
ACIDO PERBENZOICO".

TESIS que para obtener el
grado académico de DOCTOR
EN CIENCIAS QUIMICAS pre-
senta el Ing. Químico --
HECTOR MENCHACA SOLIS.

Dr. Raúl Cetina Rosal



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 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.

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL
INSTITUTO DE QUIMICA
DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

I N D I C E

- I.- Cinética y mecanismo de la descomposición del ácido perbenzoico.
- II.- Uso de un computador electrónico I B M-650 para resolver los datos cinéticos en una - reacción compleja de tipo paralela.
- III.- Cinética de Oxidación de cetonas con ácido perbenzoico.
- IV.- Resultados y discusión.
- V.- Conclusiones.
- VI.- Bibliografía.

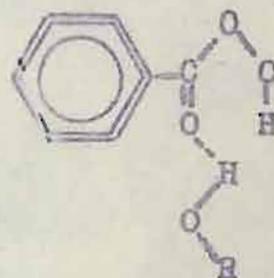
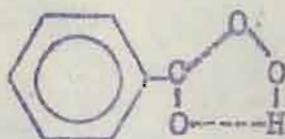
CINETICA Y MECANISMO DE LA DESCOMPOSICION DEL ACIDO PERBENZOICO.

Al estudiar la velocidad de oxidación de cetonas con ácido perbenzoico se encontró que los datos de la cinética eran influidos por la autodescomposición del ácido en la solución cloroformica. Los antecedentes al respecto son muy escasos. Se ha reportado¹, que soluciones 0.5-1 N de ácido perbenzoico en benceno se descomponen con una velocidad que casi corresponde a una reacción de primer orden y que la estabilidad en una solución de 90% cloroformo-10% benceno es similar a la estabilidad del ácido en benceno, siendo la descomposición lenta y aproximadamente de 1% en 24 horas.

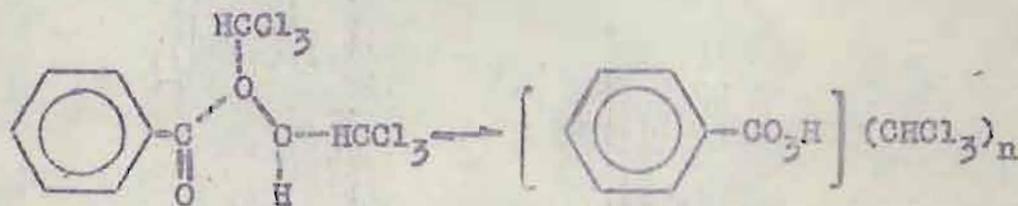
La ruptura del ácido perbenzoico en radicales libres ha sido postulada por Cohen y Edwards². Estos autores estudiaron la velocidad de descomposición del ácido perbenzoico en solución bencénica usando α, α -difenil β -picril hidrazilo como captor de radicales libres de acuerdo con el método de Bawn³ y siguiendo la disminución en la densidad óptica encontraron que los datos se ajustan a la ecuación $-dD/dt = k[P]$ en que D es la densidad óptica y P la concentración de ácido perbenzoico. Los resultados pueden ser explicados como una ruptura en dos radicales libres siendo la ligadura afectada probablemente la de oxígeno-oxígeno.

Para otros perácidos como el ácido peracético se ha reportado⁴ que la descomposición sigue una reacción de primer orden con $k = 7.2 \times 10^{-5}$ y obedece a ecuaciones empíricas cuando el perácido se encuentra en presencia de sales metálicas.

Es indiscutible que el solvente influye directamente en la descomposición de los perácidos. En el caso del ácido perbenzoico en solución benzénica, éste se encuentra asociado internamente y en presencia de alcoholes se asocia con el alcohol.



En solución clorofórmica se puede pensar en un ácido perbenzoico solvatado, el cual mostrará una reactividad particular para esta especie molecular.



PARTE EXPERIMENTAL.

Preparación del ácido perbenzoico⁵.

En un matraz de dos litros y tres bocas, provisto de termómetro, agitador y de un embudo de separación de presión compensada, se adicionaron 210 ml. de una solución (2.16 M) de hidróxido de sodio y 180 ml. de agua. Por medio de una mezcla frigorífica se hizo descender la temperatura a 8°C., y se adicionó lentamente con agitación enérgica 117 ml. de peróxido de hidrógeno al 30% (1.07 moles); la adición se hizo a una velocidad tal que la temperatura se mantuvo entre 8 y 10°, pues debido a que la reacción es exotérmica la temperatura tiende a elevarse. Posteriormente se adicionaron 400 ml. de etanol manteniendo la temperatura entre los mismos límites. A continuación se hizo descender a 3°C. y se adicionó gota a gota, siempre con agitación, 80 ml. de cloruro de benzoilo, controlando la temperatura entre 3° y 5°. Al agotarse el cloruro de benzoilo, se enfrió el producto a 0° y se filtró en un Buchner. El filtrado que contiene perbenzoato de sodio fué vertido en un embudo de separación de 3 l. conteniendo 350 g. de hielo molido y 200 ml. de cloroformo. Para liberar el ácido perbenzoico se aciduló con ácido sulfúrico al 10% hasta que la solución tuvo reacción ácida evidenciada con heliantina. (Si el sulfato de sodio formado precipita, se adiciona agua para disolverlo, haciéndose entonces la extracción).

Posteriormente se hicieron dos extracciones más con 100 ml. de cloroformo cada una.

El precipitado recogido en el Buchner fué vertido rápidamente en un litro de agua helada y vuelto a filtrar. Al filtra

do se le dio el mismo tratamiento anterior.

Las porciones clorofórmicas obtenidas se vertieron en un embudo de separación, lavándose con agua, con una solución de sulfato de amonio al 40% y nuevamente con agua. Finalmente se secó la solución con sulfato de sodio anhidro.

Los rendimientos de la reacción dependen de la temperatura y rapidez con que se trabaje⁶. Generalmente la preparación dura 2 horas y se obtienen entre 70 y 80 g. de ácido perbenzoico. La determinación cuantitativa del ácido perbenzoico en la solución clorofórmica obtenida se hizo por el método yodométrico indirecto. En un Erlenmeyer de 200 ml. se pusieron 100 ml. de agua, 1 ó 2 g. de yoduro de potasio, 5 ml. de cloroformo, 5 ml. de ácido acético glacial y 1 ml. de la solución del ácido perbenzoico; el yodo liberado se valoró con una solución 0.1 N de tiosulfato de sodio, usando 2 ml. de solución de almidón como indicador. El número de ml. de tiosulfato de sodio consumidos $\times 0.0069$ nos indica los gramos de ácido perbenzoico por ml. de solución. El ácido perbenzoico es un sólido blanco cristalino, el cual puede cristalizarse de cloroformo-etanol o ligroína. Funde a 41° y puede ser destilado al vacío con descomposición parcial, p.eb. 13-15 mm. = $97-100^\circ$. Es soluble en los solventes orgánicos y poco soluble en agua. Tiene un olor fuerte, desagradable, semejante al del ácido hipocloroso. No explota por percusión, pero por calentamiento se descompone violentamente produciendo ácido benzoico, oxígeno y CO_2 .

El ácido perbenzoico en solución clorofórmica tal como es obtenido por el método de Kergomard y Bigou, sufre una descomposición con una velocidad lenta, pero que para nuestro estudio

fue de mucha importancia determinarla.

Cinética de la descomposición del ácido perbenzoico.

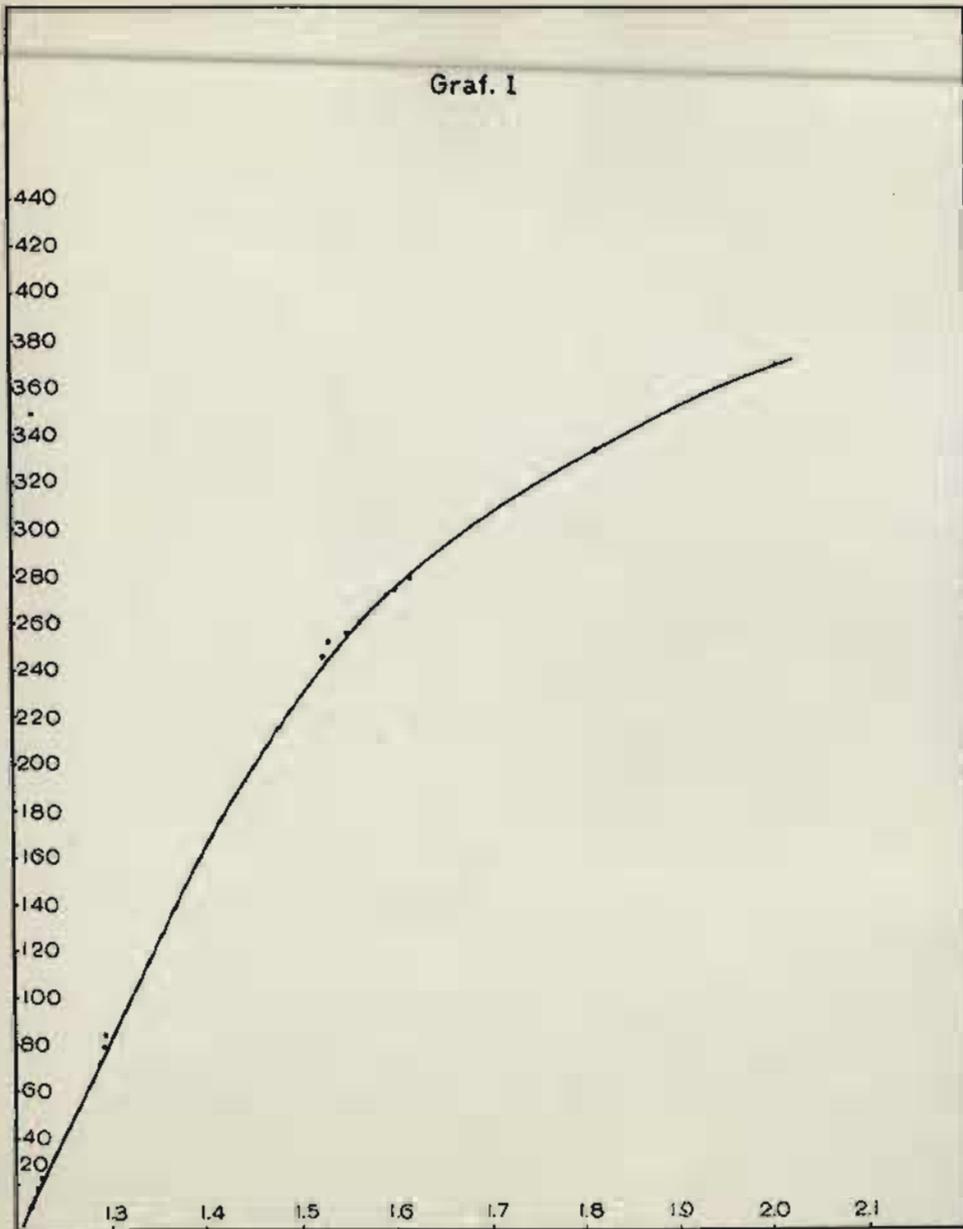
El estudio de la cinética de descomposición del ácido perbenzoico se efectuó a $25 \pm 0.02^\circ$ en un baño termoregulado, utilizándose varias concentraciones de ácido perbenzoico y cloroformo como disolvente.

La determinación se llevó a cabo poniendo una cantidad medida de la solución de concentración conocida en un matraz oscuro de 100 ml. y completándose con cloroformo hasta dicho volumen.

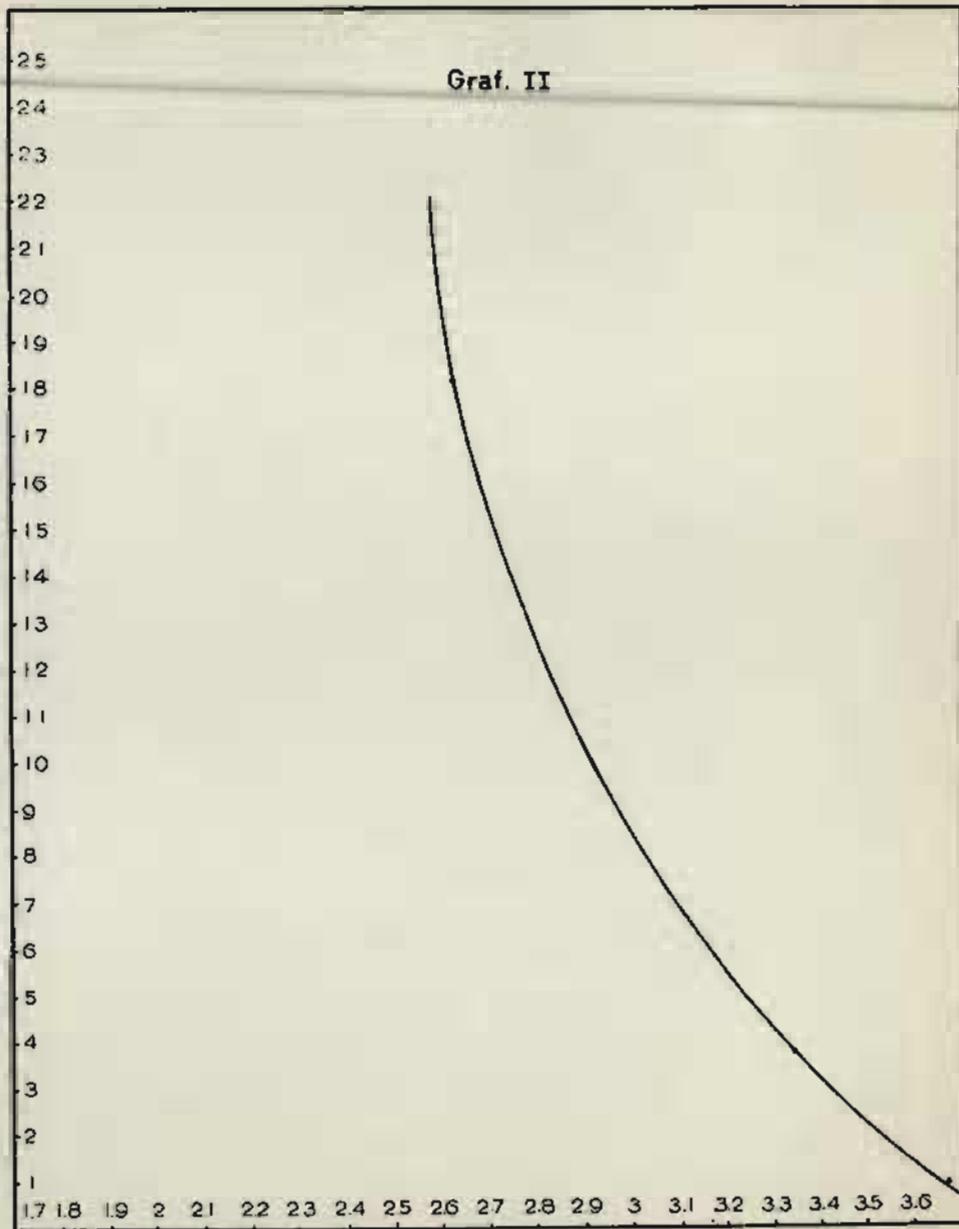
Después de mezclar perfectamente y poner el matraz a la temperatura de trabajo, se tomó la primera alícuota anotándose este tiempo inicial como tiempo cero, con el fin de rectificar la concentración al iniciarse la descomposición a esta temperatura. El control de la descomposición se efectúa tomando alícuotas de 5 ml. a intervalos de tiempo convenientes, teniéndose en esta forma datos cinéticos de toda la reacción. Las alícuotas se adicionan a una solución acuosa de 1 g. de yoduro de potasio, 5 ml. de ácido acético glacial y 5 ml. de cloroformo anotándose el tiempo transcurrido desde el inicial hasta ese momento y determinando la concentración de ácido perbenzoico existente valorando el yodo liberado mediante una solución 0.1 N de tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador.

Con los datos del tiempo en segundos y la concentración en moles/l de ácido perbenzoico existentes en estos tiempos, se trazó una gráfica con la ecuación para una cinética de primer orden obteniéndose una curva (Graf.I); lo mismo se obtuvo al aplicar la ecuación de segundo orden (Graf.II). En cambio, al apli

Graf. I



Graf. II



car los datos a la ecuación de orden cero se obtiene una recta, siendo la ecuación aplicada del tipo siguiente:

$$k = \frac{dx}{dt}$$

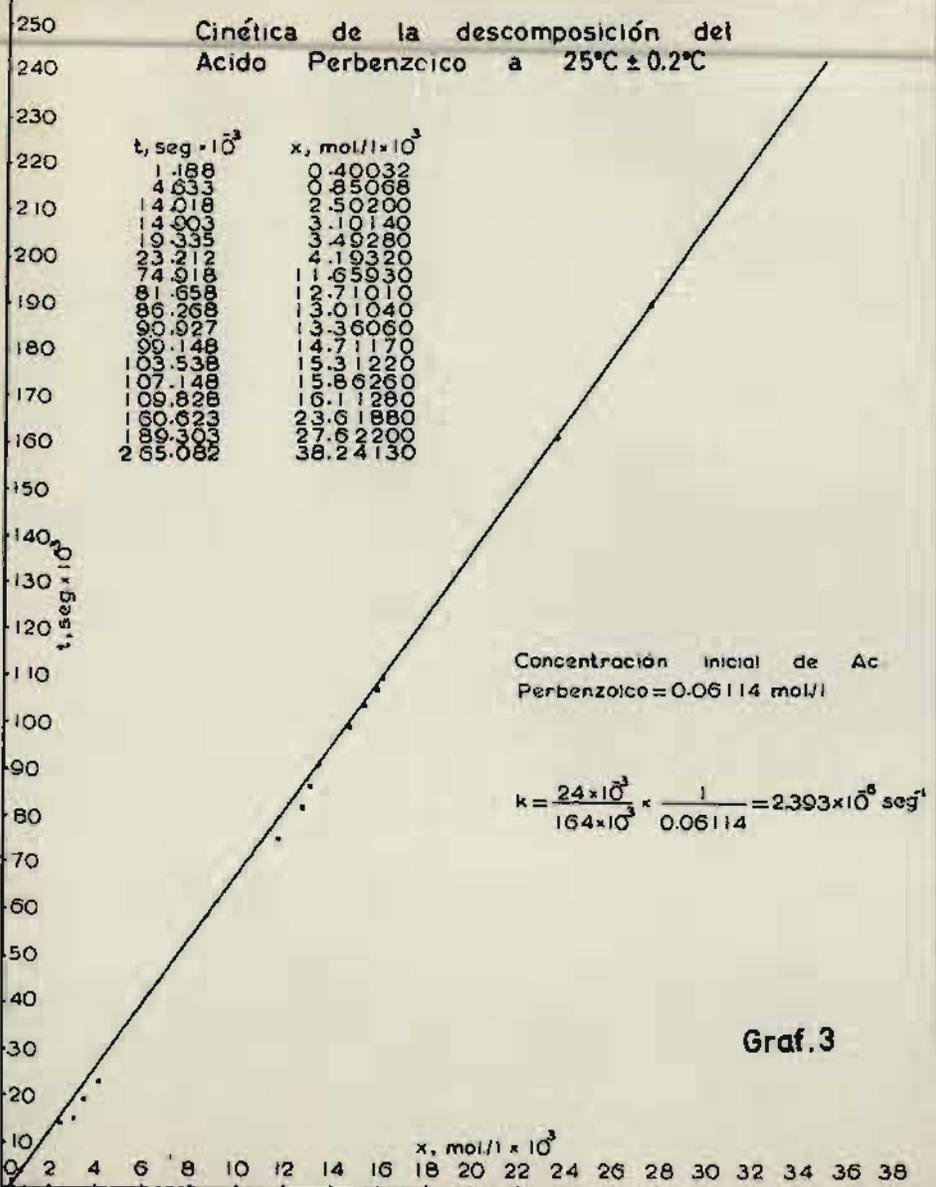
Sin embargo, al repetir la experiencia con una concentración inicial distinta, se obtuvo otro valor para k . El valor de k de acuerdo con estos resultados, dependía de la concentración inicial de ácido perbenzoico, pero su descomposición no cumplió la cinética de primer orden, por lo que se repitieron las experiencias a distintas concentraciones iniciales, y se encontró una relación directa entre la constante de velocidad y la concentración inicial de ácido perbenzoico para una cinética de orden cero. Si se aplica la ecuación $k = \frac{dx}{dt}$ a los datos obtenidos con diferentes concentraciones iniciales a , se obtienen las siguientes constantes de velocidad (Tabla I y Gráficas 3-8).

Corriente	Conc. mol.l ⁻¹	k , seg. ⁻¹
1	0.06114	2.39×10^{-6}
2	0.14470	2.11×10^{-6}
3	0.04624	2.40×10^{-6}
4	0.06270	2.26×10^{-6}
5	0.07000	2.00×10^{-6}
6	0.06638	2.40×10^{-6}

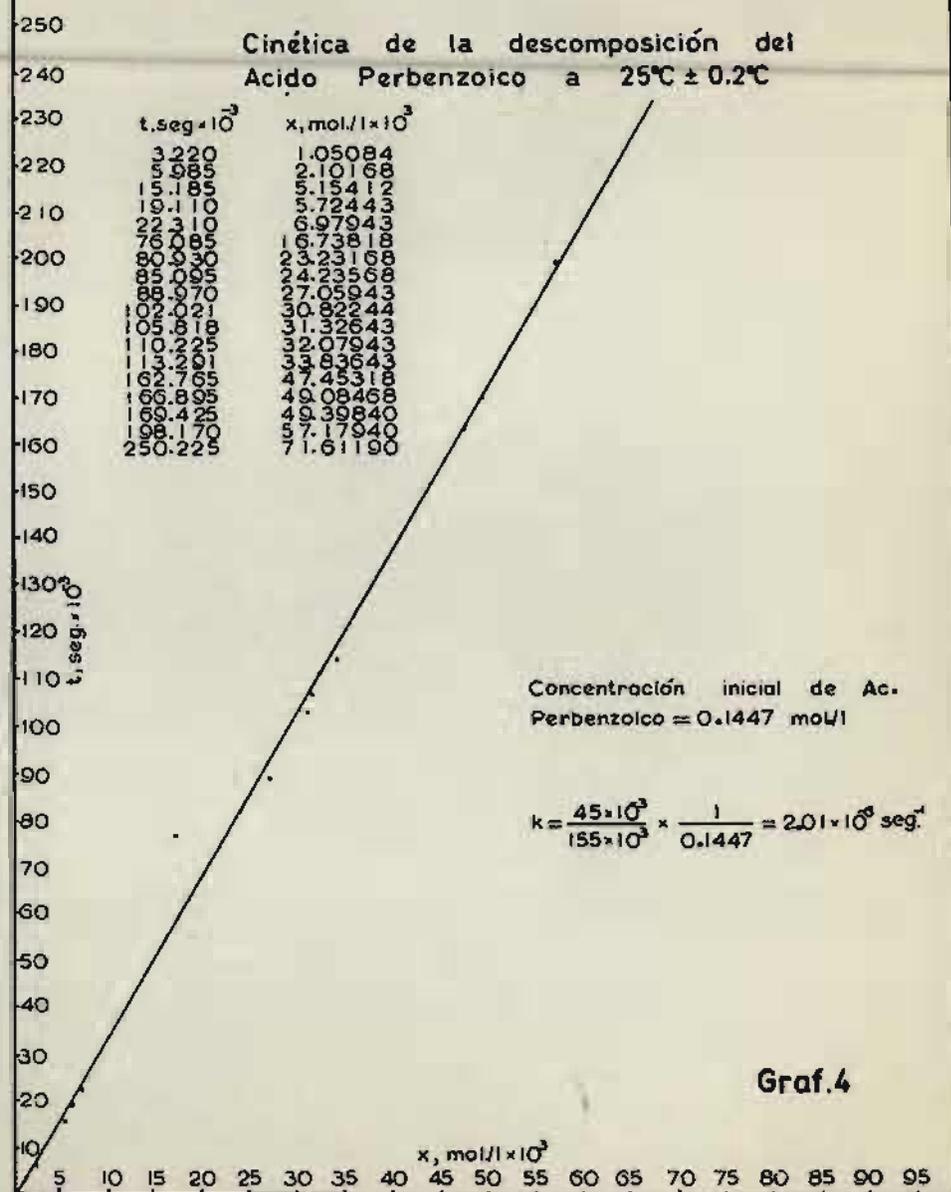
Siendo el valor promedio para $k = 2.23 \times 10^{-6}$ seg.⁻¹

Estos resultados hacen suponer un mecanismo para la descomposición del ácido perbenzoico, en que el primer paso es la formación reversible de un estado activado, y otro paso que deter-

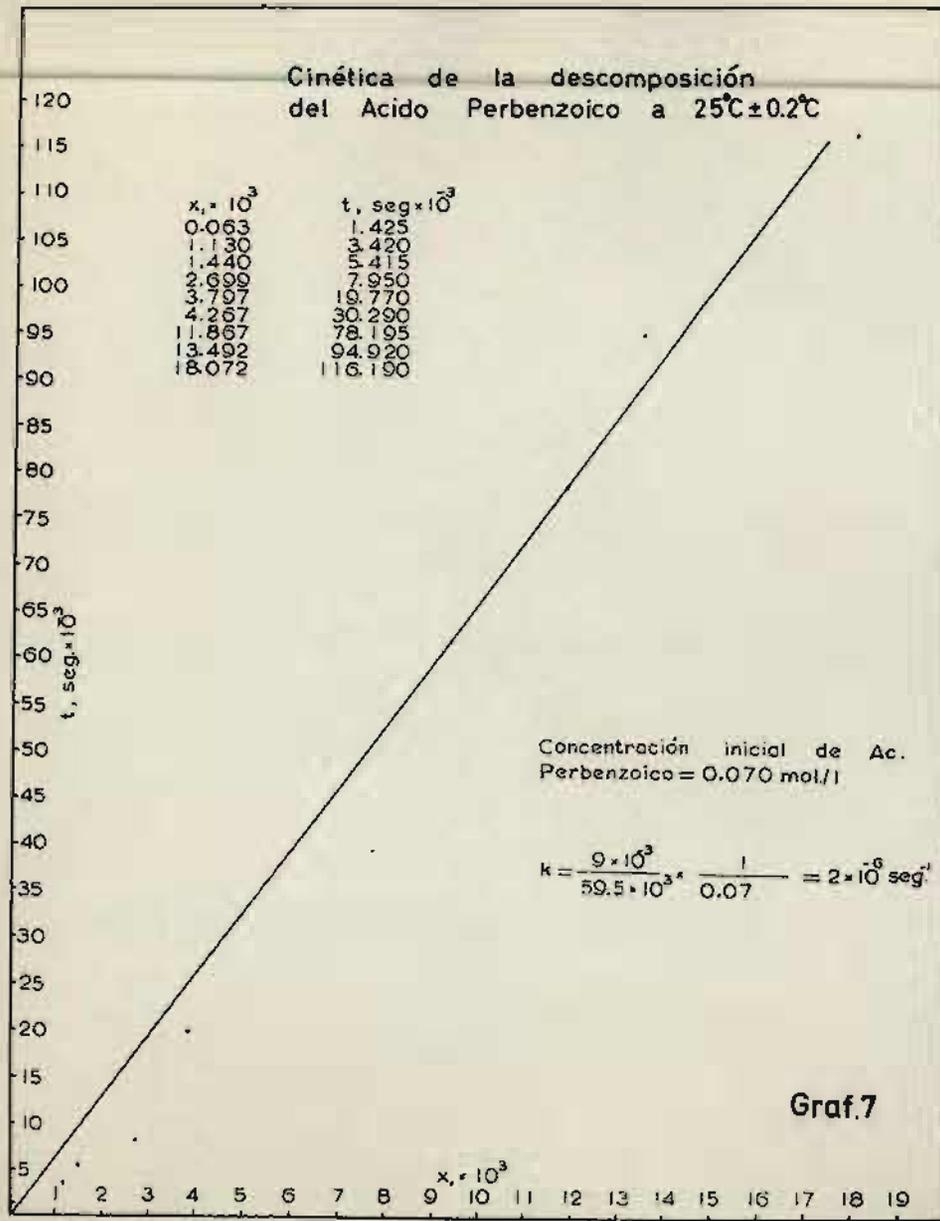
Cinética de la descomposición del
Acido Perbenzoico a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$



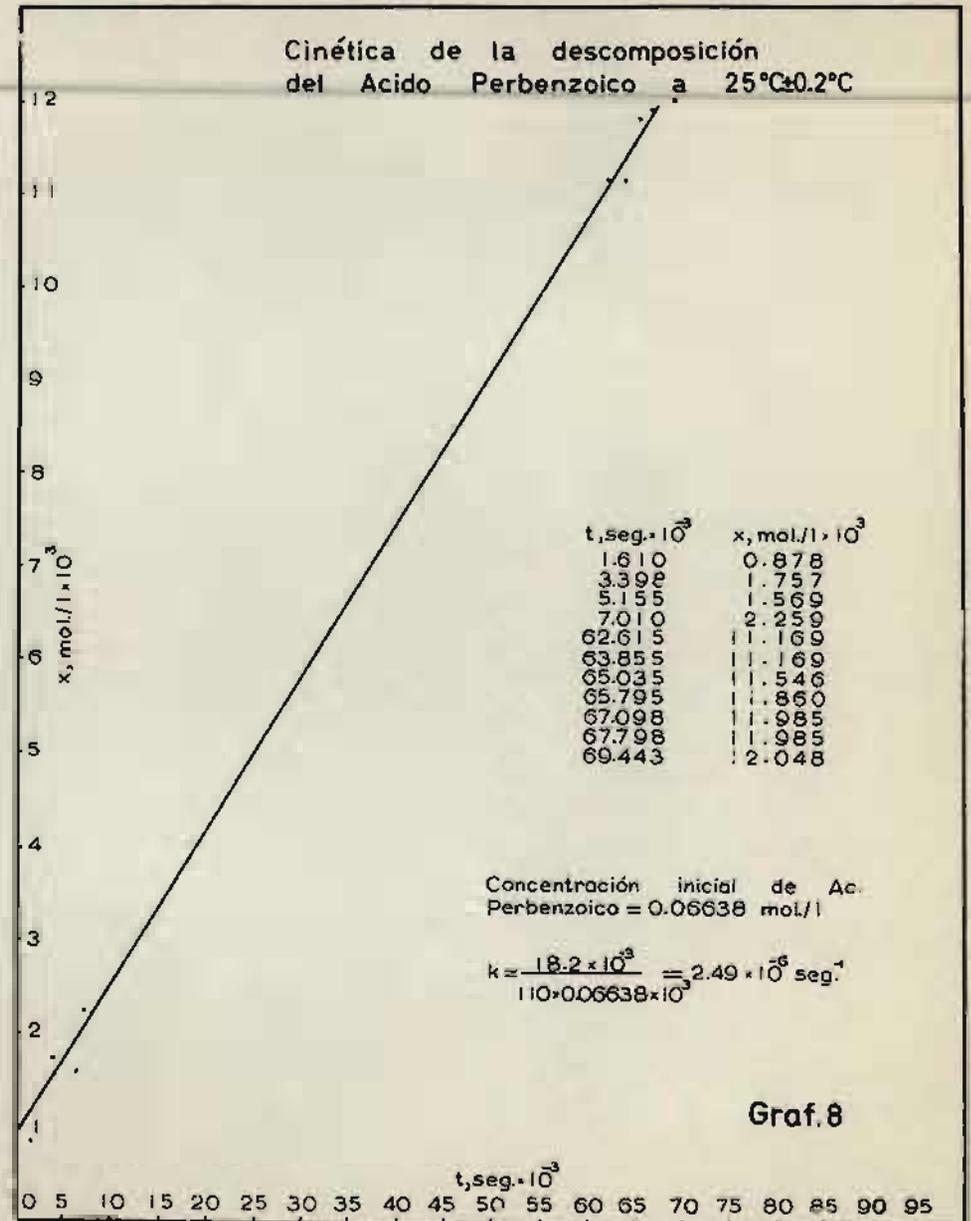
Cinética de la descomposición del
Acido Perbenzoico a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$



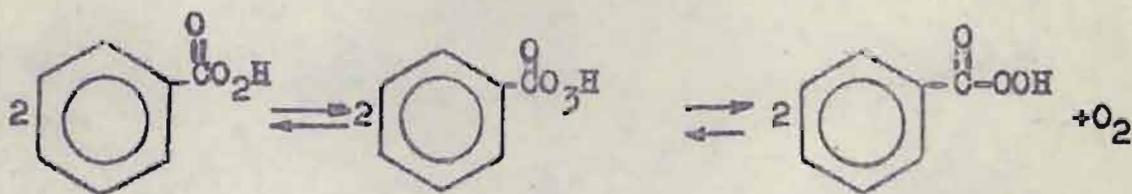
Cinética de la descomposición del Acido Perbenzoico a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$



Cinética de la descomposición del Acido Perbenzoico a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$



mina la velocidad de reacción en que se forma ácido benzoico y oxígeno, como se muestra en la siguiente ecuación:

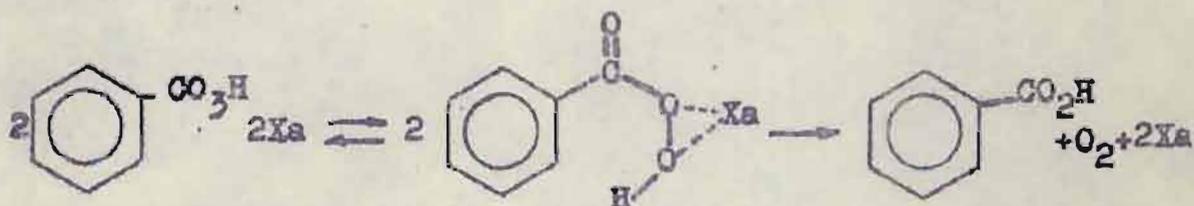


Analizando este mecanismo es posible establecer cierto paralelismo con una reacción de tipo enzimático, en la que el sustrato está en exceso y por lo tanto la k sólo depende de la cantidad de enzima (llamémosle inductor o activador en nuestro caso), teniendo así una reacción de pseudo orden cero.

Puede pensarse que en la solución de ácido perbenzoico existe un determinado número de entidades inductoras (Xa) cuya cantidad depende del método y solventes usados en la preparación del ácido perbenzoico.

Si la cantidad de solución tomada es el doble, las entidades activadoras en el seno de la reacción serán el doble ya que el número de estas es proporcional al volumen considerado. De esta forma la velocidad de la reacción va a depender de la concentración inicial de ácido perbenzoico.

El mecanismo según esto sería el siguiente:



Si se supone que el número de moléculas de ácido perbenzoico es mucho mayor que el de las entidades activadoras, las molé

culas de ácido perbenzoico van a saturar a las entidades activadoras y tan pronto como éstas formen el estado activado y se efectúe la descomposición, quedarán libres y en capacidad para combinarse con otras moléculas de ácido perbenzoico. El paso determinante de la reacción será el paso de la forma activada a los productos de descomposición, por lo tanto si el número de entidades activadoras no cambia en todo el curso de la reacción, se debe tener una cinética de orden pseudo cero, es decir, que la velocidad de reacción no depende de la concentración de ácido perbenzoico.

De los valores encontrados se deduce que si la k obtenida depende de las entidades activadoras se tendrá:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a^* \quad a^* = f(a)$$

en donde a^* es igual a la concentración de entidades activadoras y a es la concentración de ácido perbenzoico inicial. Si a^* se conserva constante durante la reacción, la k será la misma, es decir, la velocidad de reacción $\frac{dx}{dt}$ se conservará constante, pero si a^* se duplica aumentando el volumen de la solución de perácido, la velocidad se incrementará en la misma proporción; ahora bien, como el número de entidades activadoras depende del volumen de la solución de ácido perbenzoico tomado, la a^* es una función directa de la concentración de ácido perbenzoico al iniciarse la reacción, de ahí que pueda escribirse a semejanza con las reacciones de tipo catalítico o enzimático.

$$ak = \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

La ecuación anterior cumple el fin de obtener la velocidad de reacción en función de la concentración inicial; sin embargo,

en posible conseguir la relación con la cantidad de sólidos activadores, haciendo uso de la ecuación de S. Eyring para encontrar la energía libre de activación ΔF^\ddagger y con ella la constante de equilibrio a 25° . Para esto se corrieron cinéticas de descomposición a varias temperaturas obteniéndose la constante de velocidad k de acuerdo a la ecuación (1). Estos valores se resumen en la Tabla II y en las gráficas 9-13.

T A B L A II.

T	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$k \times 10^6$	$\frac{T}{K} \times 10^{-3}$	$-\log. \frac{k}{T}$
298.15	3.354	2.280	1.3077	8.11644
300.56	3.327	3.477	0.8644	7.93571
303.16	3.298	4.050	0.7485	7.87419
305.16	3.277	5.709	0.5345	7.72795
309.26	3.233	7.839	0.4275	7.63063
312.16	3.203	10.512	0.2969	7.47261

y del tratamiento termodinámico de H. Eyring,⁷ tenemos:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\ln k = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\ln k - \ln T = \ln \frac{k}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

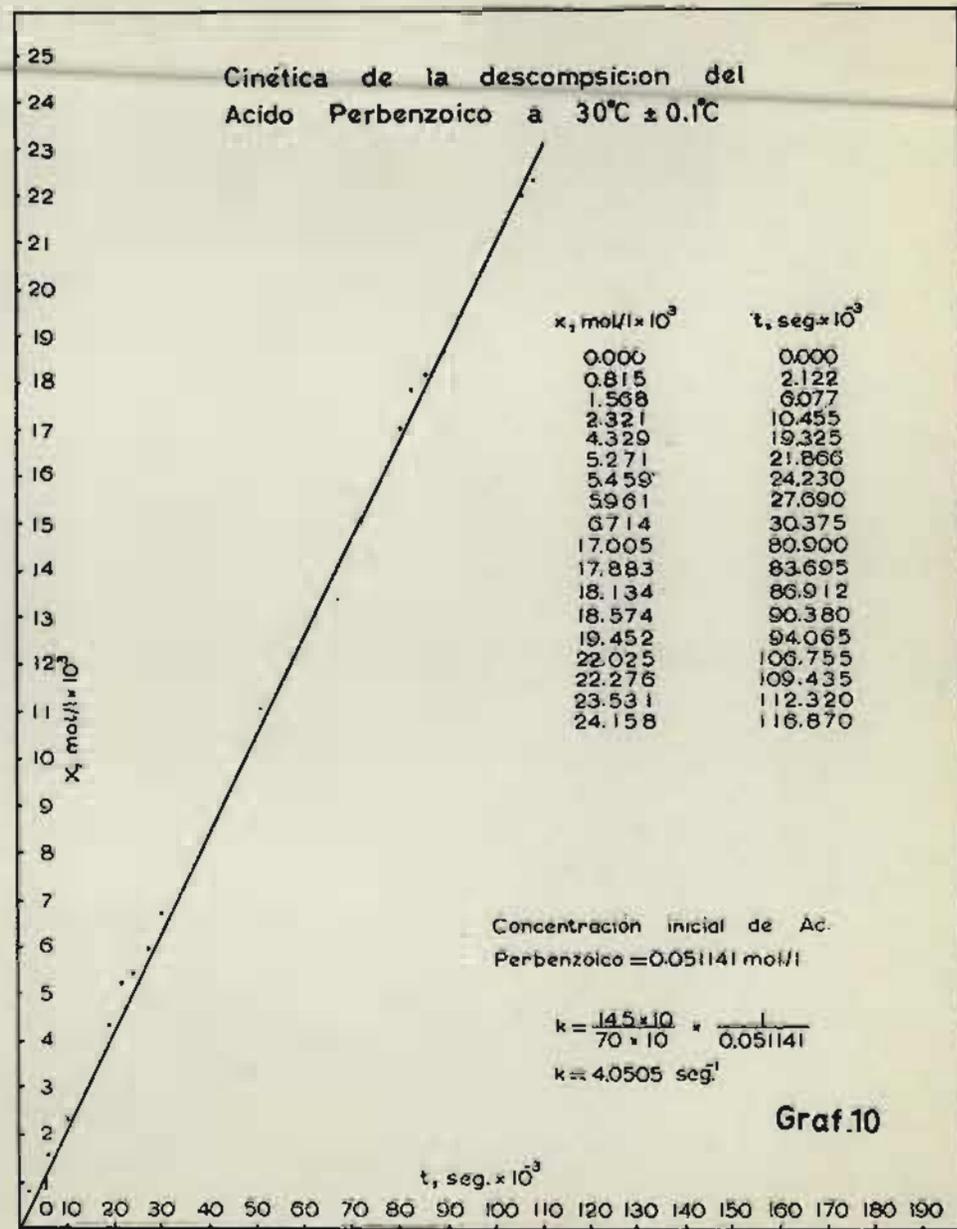
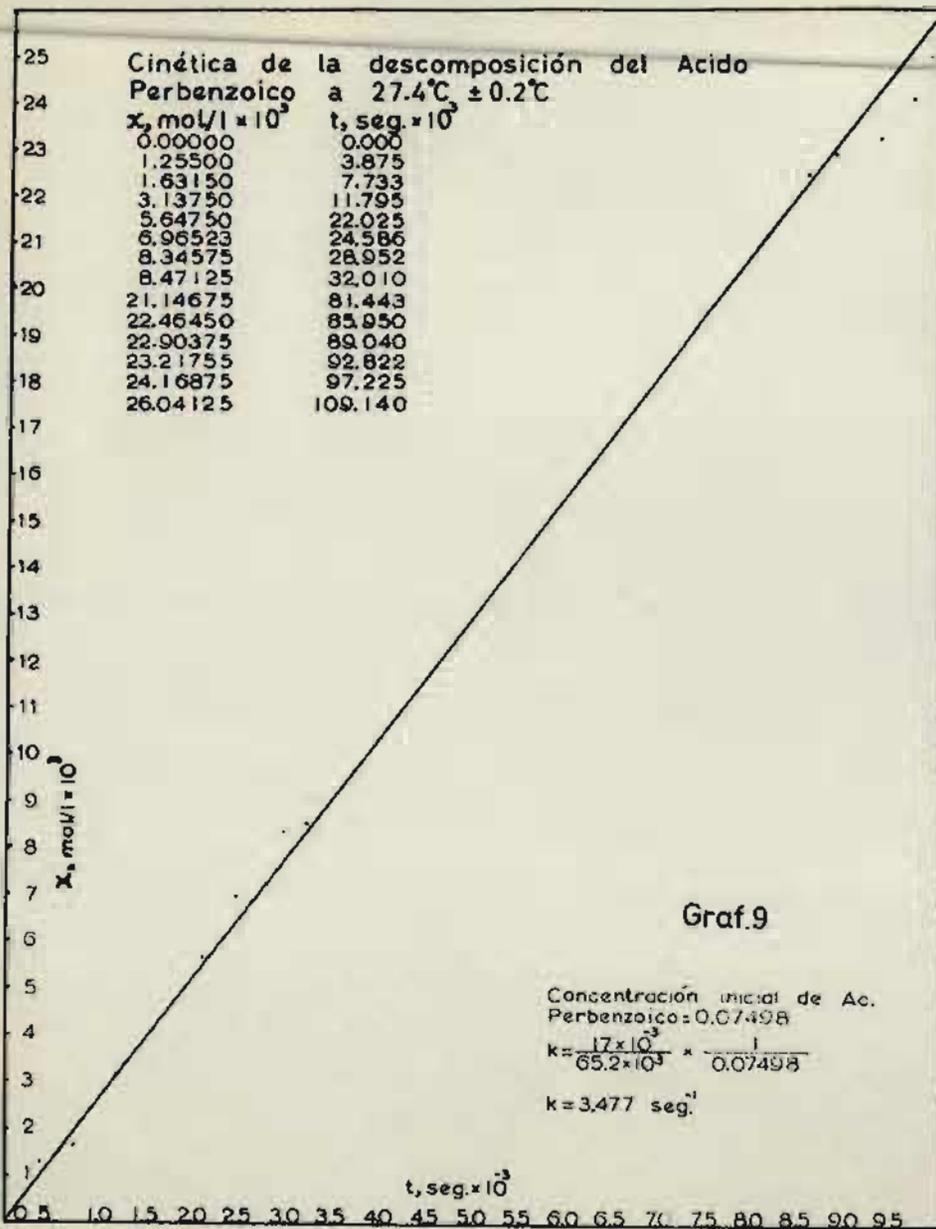
$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\log \frac{k}{T} = \log \frac{k}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R}$$

en donde se tiene

$$\log \frac{k}{T} = \log \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 RT}$$

Si se supone que ΔS^\ddagger es una constante se tiene la ecuación de una línea recta, $y = b + mx$, que en este caso es la siguiente:



Cinética de la descomposición del
Acido Perbenzoico a $32^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

$x, \text{mol/l} \times 10^3$	$t, \text{seg} \times 10^3$
0.564	1.898
1.632	4.112
3.138	7.857
3.326	11.408
6.777	21.233
7.593	23.870
8.095	26.367
9.413	28.700
10.226	32.280
25.916	82.865
26.230	85.600
27.171	88.820
28.426	92.270
29.367	96.030
33.446	107.695
34.073	110.328
35.077	114.320
36.270	118.665

Concentración inicial de Ac.
Perbenzoico = 0.054153 mol/l

$$k = \frac{32 \times 10^{-3}}{103.5 \times 10^3} \times \frac{1}{0.054153}$$

$$k = 5.709 \text{ seg}^{-1}$$

Graf.11

Cinética de la descomposición del
Acido Perbenzoico a $36.1^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

$x, \text{mol/l} \times 10^3$	$t, \text{seg} \times 10^3$
2.197	2.295
3.891	4.155
5.962	5.910
6.903	7.860
7.719	9.575
17.006	9.505
19.641	21.505
20.394	23.370
22.528	25.040
23.218	26.870
24.096	28.715
72.351	84.160
73.669	86.550
76.242	88.505
76.860	89.612
77.183	90.670
78.438	91.980
80.379	93.180

Concentración inicial de
Ac. Perbenzoico = 0.11925 mol/l

$$k = \frac{60 \times 10^{-3}}{69.5 \times 10^3} \times \frac{1}{0.11925}$$

$$k = 7.239 \text{ seg}^{-1}$$

Graf.12

Cinética de la descomposición del
Acido Perbenzoico a 39°C ± 0.1°C

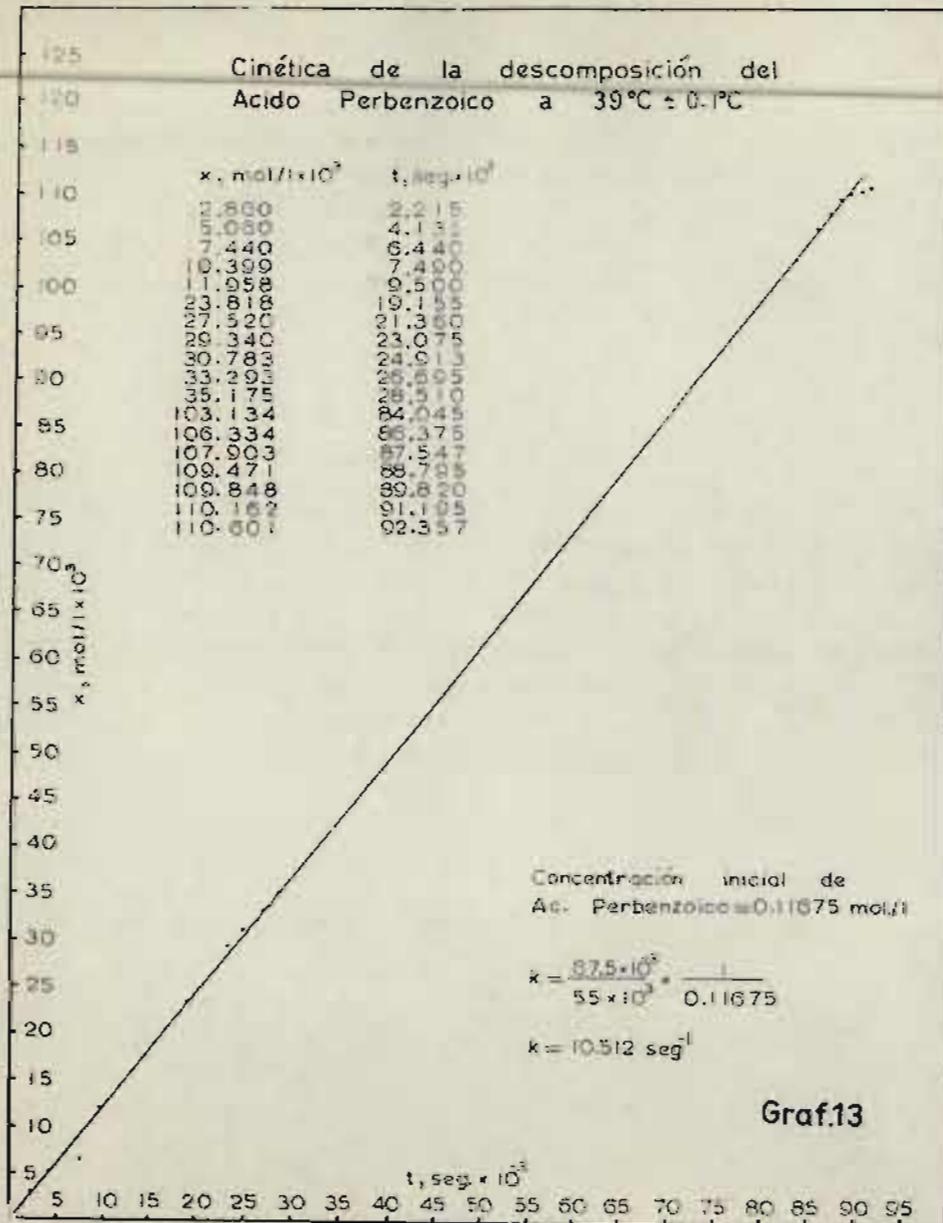
x, mol/l × 10 ³	t, seg × 10 ³
2.860	2.215
5.050	4.13
7.440	6.440
10.390	7.490
11.958	9.500
23.818	19.155
27.520	21.380
29.340	23.075
30.783	24.615
33.293	26.895
35.175	28.510
103.134	84.045
106.334	86.375
107.903	87.547
109.471	88.788
109.848	89.820
110.162	91.105
110.601	92.357

Concentración inicial de
Ac. Perbenzoico = 0.11675 mol/l

$$x = \frac{0.75 \cdot 10^3}{55 \times 10^3} \cdot \frac{1}{0.11675}$$

$$k = 10.512 \text{ seg}^{-1}$$

Graf.13



Tratamiento termodinámico de las constantes
de velocidad de reacción del acido perbenzoico
para obtener ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger

$\frac{1}{T} \times 10^3$	$-\log \frac{k}{T}$
3.354	8.1164
3.327	7.9367
3.298	7.8741
3.276	7.7290
3.233	7.8906
3.203	7.4726

$$m = \frac{0.440}{11 \times 10^3} = 4.0 \times 10^{-3}$$

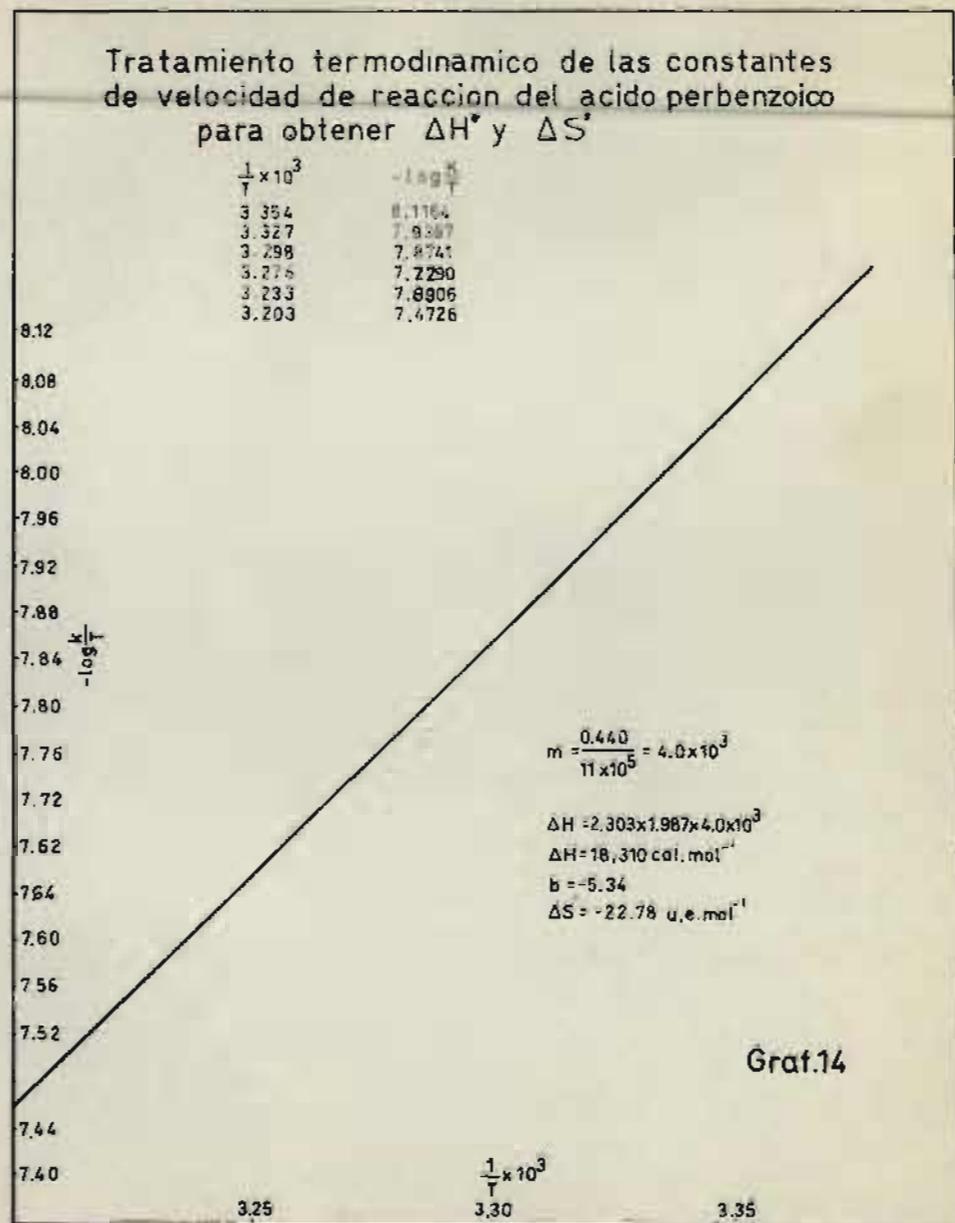
$$\Delta H = 2.303 \times 1.987 \times 4.0 \times 10^3$$

$$\Delta H = 18,310 \text{ cal. mol}^{-1}$$

$$b = -5.34$$

$$\Delta S = -22.78 \text{ u.e. mol}^{-1}$$

Graf.14



$$-\log \frac{k}{T} = -\log \frac{K}{h} - \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R} + \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 RT}$$

siendo

$$h = \text{cte. de Planck} = 6.54 \times 10^{-27} \text{ erg. seg.}^{-1}$$

$$K = \text{cte. de Boltzman} = 1.37 \times 10^{-16} \text{ erg. gdo.}^{-1}$$

ΔS^\ddagger = Entropía de activación.

ΔH^\ddagger = Entalpía de activación.

$$R = \text{Cte. de los gases} = 1.9871 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ gdo}^{-1}$$

T = Temperatura.

Al utilizar los datos de la Tabla II para hacer una gráfica, se obtuvo una recta, (ver gráfica 14) lo cual confirma lo supuesto.

La mejor recta se obtuvo por el método estadístico de los mínimos cuadrados. De los datos de la Tabla II tenemos:

$\frac{1}{T} \times 10^3$	$-\log \frac{k}{T}$	$\sum x \sum y = 9.208428 \times 10^{-1}$
		$\sum xy = 15.353852 \times 10^{-2}$
3.354	8.11644	$\sum x^2 = 64.655611 \times 10^{-6}$
3.327	7.93671	$n \sum x^2 = 3.879336 \times 10^{-4}$
3.298	7.87419	$n \sum xy = 9.212299 \times 10^{-1}$
3.276	7.72795	$(\sum x)^2 = 3.878375 \times 10^{-4}$
3.233	7.63063	$\sum y \sum x^2 = 3.023199 \times 10^{-3}$
3.203	7.47261	$\sum xy \sum x = 3.023721 \times 10^{-3}$

$$m = \frac{\sum xy \sum x - \sum y \sum x^2}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{9.208428 \times 10^{-1} - 9.212299 \times 10^{-1}}{3.878375 \times 10^{-4} - 3.879336 \times 10^{-4}}$$

$$m = 4.028$$

$$\Delta H^\ddagger = m \times 1.987 \times 2.303 = 18,435.57 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$b = \frac{\sum xy \sum x - \sum y \sum x^2}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{3.023721 \times 10^{-3} - 3.023199 \times 10^{-3}}{3.878375 \times 10^{-4} - 3.879336 \times 10^{-4}}$$

$$b = 5.43$$

$$\frac{K}{h} = \frac{1.37 \times 10^{-16}}{6.5 \times 10^{-27}} = 2.0948 \times 10^{10}$$

$$\log \frac{K}{h} = 10.32114$$

$$+ \log \frac{K}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 \times 1.98} = 5.43$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 \times 1.98} = 5.43 - 10.32114$$

$$\Delta S^\ddagger = -4.8911 \times 4.57606 = -22.38 \text{ cal mol}^{-1}$$

Con estos datos a 25° puede obtenerse

ΔF^\ddagger y de este valor la K^\ddagger

$$T\Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger = -\Delta F^\ddagger = 298.16(-22.38) - 18,435.57$$

$$\Delta F^\ddagger = 25,108.45 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta F^\ddagger}{2.303 RT} = -\log K^\ddagger = \frac{25,108.45}{1.987 \times 2.303 \times 298.16} = 18.40257$$

$$\log K^\ddagger = 19,597.43$$

$$K^\ddagger = \text{antilog}(19,59743) = 3.9576 \times 10^{-19}$$

por lo que

$$k^o = \frac{k}{K^\ddagger} = \frac{2.28 \times 10^{-6}}{3.9576 \times 10^{-19}} = 5.76 \times 10^{12}$$

siendo esta k^o la velocidad con que se descomponen las moléculas activadas, formadas por las moléculas de ácido perbenzoico con las entidades activadoras. Como éstas no varían en todo el curso de la reacción, ésta se sujeta a una cinética de orden pseudo cero.

Lo anterior puede calcularse para todas las temperaturas de trabajo obteniéndose los resultados que se resumen en la tabla siguiente:

T°K	k x 10 ⁶	ΔF‡	k‡ x 10 ¹⁹	k' x 10 ⁻¹²
298.16	2.280	25.108	3.957	5.76
300.56	3.477	25.162	5.070	6.85
303.16	4.050	25.220	6.980	5.80
305.16	5.709	25.265	8.071	7.07
309.26	7.239	25.351	12.18	5.94
312.16	10.512	25.421	15.960	6.58

El factor estérico (P) que nos indica la facilidad con que se desarrolla la reacción puede obtenerse del modo siguiente:

$$P = e^{-\Delta S^\ddagger/R}$$

$$2.303 \log P = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} = - \frac{22.38}{1.987}$$

$$2.303 \log P = - 11.2632 \text{ 10}$$

$$P = \text{antilog}(-4.8906) = \log^{-1}(5.1094)$$

$$P = 1.286 \times 10^{-5}$$

A los datos obtenidos de temperatura y constante de velocidad específica se les puede aplicar el tratamiento de Arrhenius para obtener ΔE‡ (energía de activación) y A (factor de frecuencia) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$k = Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

T	$\frac{1}{T} \times 10^3$	k x 10 ⁶	- log k	-2303 log k
298.16	3.354	2.280	5.6420	12.937
300.56	3.327	3.477	5.4588	12.572
303.16	3.298	4.050	5.3925	12.419
305.16	3.276	5.709	5.2434	12.076
309.26	3.233	7.239	5.1403	11.838
312.16	3.203	10.512	4.9783	11.465

$$(-2.303 \log k) = 73.2980$$

Por el método gráfico se obtuvo una línea recta al tratar los datos de acuerdo con la ecuación de Arrhenius⁸ (gráfica 15) y mediante el método matemático de los mínimos cuadrados se obtuvo:

$\frac{1}{T} \times 10^3$	$-\frac{1}{T} \times 10^3 \times \ln k$	$\sum x \sum y = 1443.331091 \times 10^{-3}$
11.249	43.390	$(\sum x)^2 = 387.735481 \times 10^{-6}$
11.068	41.827	
10.876	40.957	$n \sum x^2 = 387.832338 \times 10^{-6}$
10.732	39.560	$n \sum xy = 144.421426 \times 10^{-3}$
10.452	38.272	$\sum xy \sum x = 4.73967036 \times 10^{-6}$
10.259	36.722	$\sum y \sum x^2 = 4.737889118 \times 10^{-6}$
	= 64.639723	$\sum xy = 240.70237$

$$m = \frac{1.44331091 - 1.44421422}{(387.773 \times 10^{-6}) - 387.832 \times 10^{-6}} = 9,326.22$$

$$\Delta E = m \times R = 9,32622 \times 1.987 = 18,531 \text{ cal mol}^{-1}$$

El término independiente se obtiene gráficamente dando el siguiente valor:

$$b = \frac{1.78125 \times 10^{-6}}{-0.96857 \times 10^{-7}} = -18.39184$$

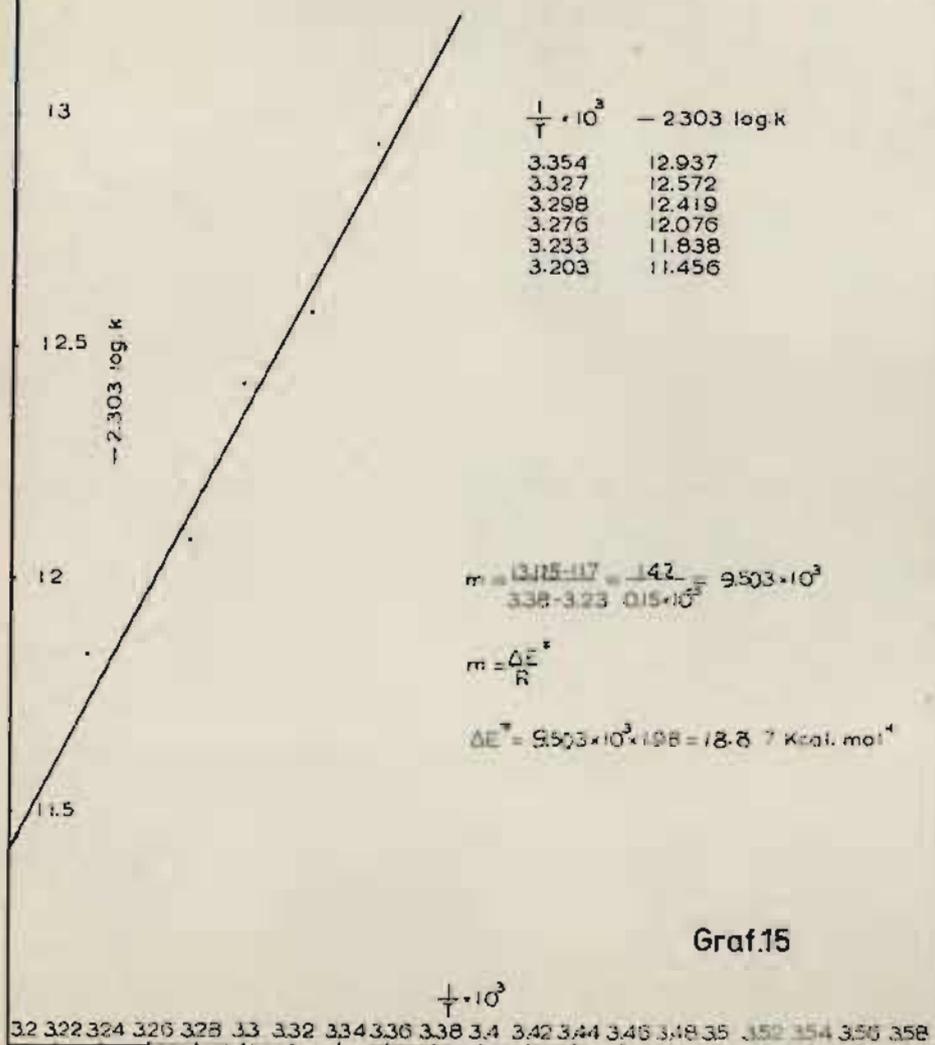
Como $b = \ln A$ efectuando las operaciones necesarias se obtiene un valor de $A = 9.69 \times 10^{-7}$ quedando la ecuación como

$$k = 9.69 \times 10^7 e^{-\frac{18,531}{RT}}$$

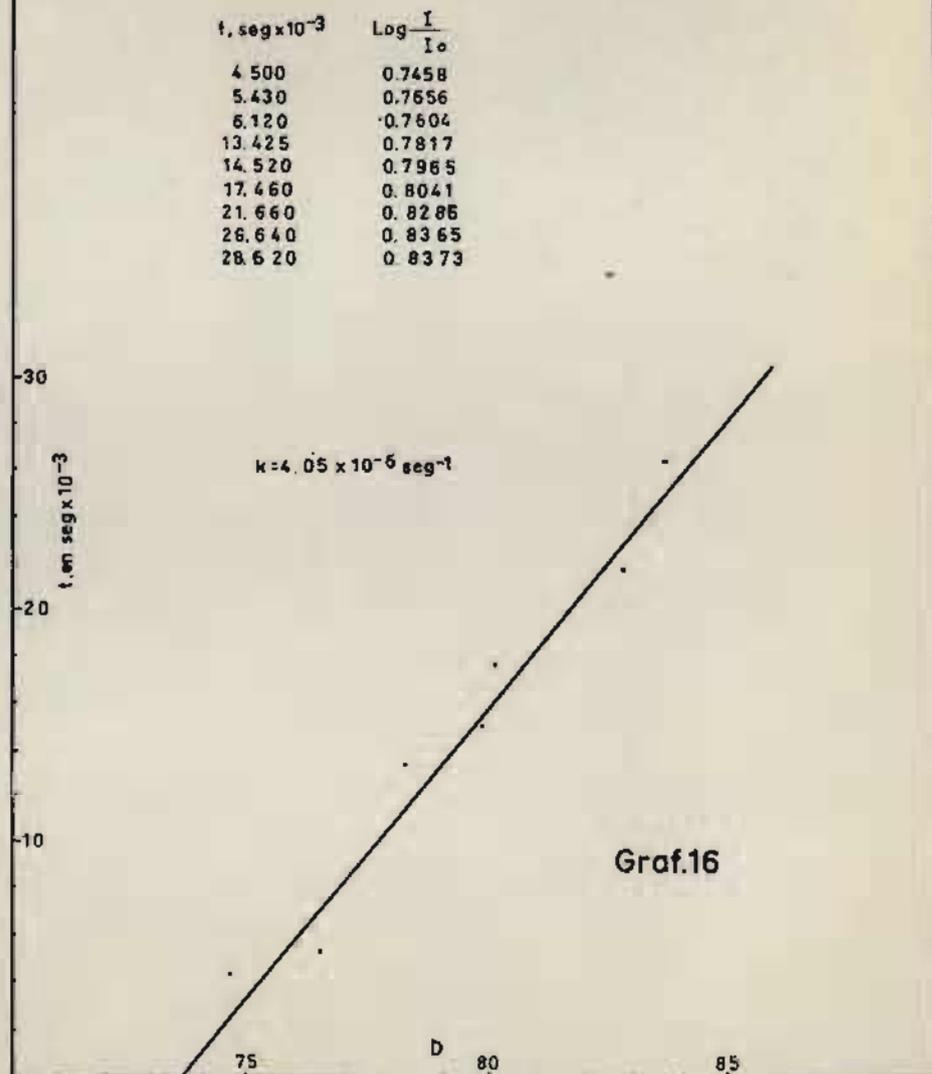
Tenemos que $A = 9.69 \times 10^7$ y como $A = PZ$ podemos calcular Z que es el número de colisiones en la reacción, si $P = 1.286 \times 10^{-5}$; $Z = 7.535 \times 10^{12}$. Con la ecuación arriba citada, podrá obtenerse la constante de velocidad k , para cualquier temperatu-

13.5

Energía de activación en la descomposición del Acido Perbenzoico.

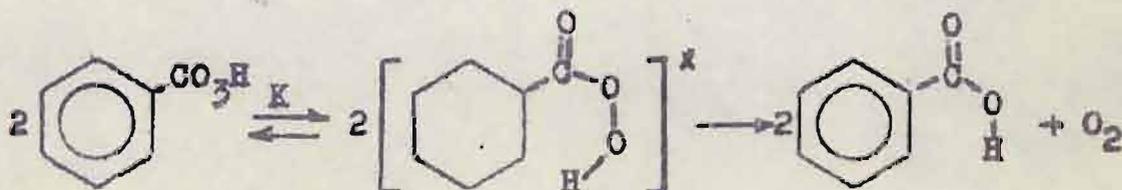


Cinetica de la descomposición del Acido Perbenzoico a $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$



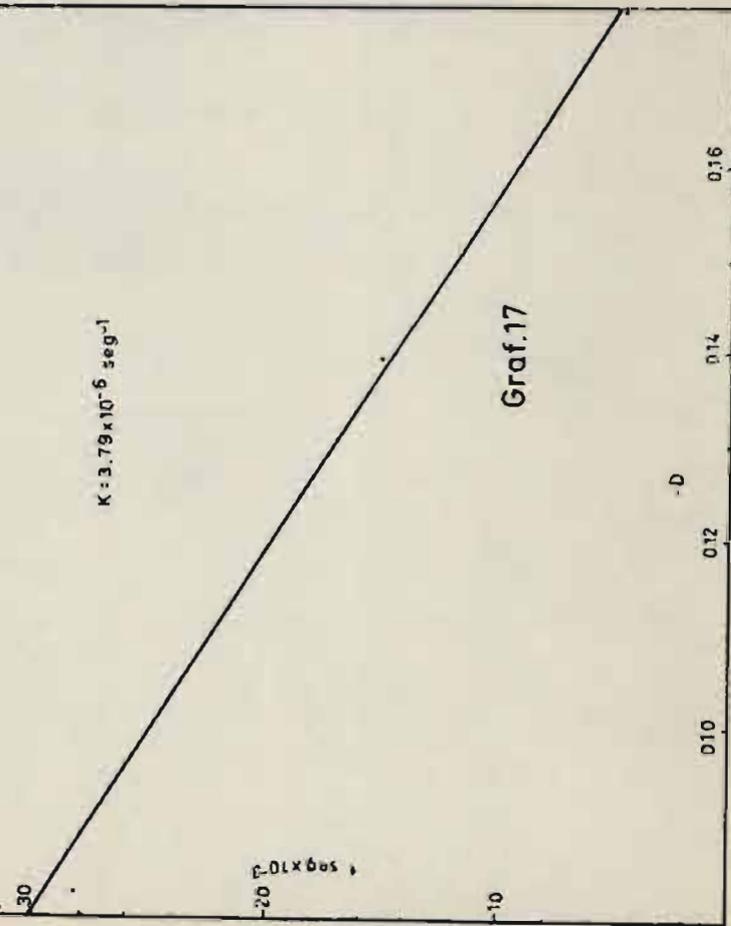
ra dentro del intervalo de 20° a 35°.

Con el fin de ver si la reacción de descomposición del ácido perbenzoico era del tipo heterolítico u homolítico, se realizaron experimentos cinéticos utilizando un captor de radicales libres (1,1 difenil 2 picrilhidrazilo. La reacción se siguió mediante un espectrofotómetro Beckman Modelo D.U. en la región de 550 mμ, y por la velocidad de disminución de los radicales libres (gráficas 16, 17, 18) se obtiene un constante de velocidad promedio para la descomposición del ácido perbenzoico de $3.94 \times 10^{-6} \text{ seg.}^{-1}$. Ya que por el método yodimétrico se tiene un valor de $2.28 \times 10^{-6} \text{ seg.}^{-1}$ y por el método de captura de radicales libres es de $3.94 \times 10^{-6} \text{ seg.}^{-1}$, esto nos permite afirmar que la reacción de descomposición es por radicales libres y suponer que la diferencia obtenida se debe a que la reacción de formación de radicales libres por las entidades reactivas es reversible, y que en presencia del captor de radicales está reversibilidad se inhibe debido a que son capturados por el difenil picrilhidrazilo inmediatamente que se forman, lo cual trae como consecuencia que la velocidad observada espectroscópicamente sea mayor que la determinada yodométricamente. Aunque se sabe por una gran infinidad de trabajos que las reacciones por radicales libres no son influidas por la polaridad del solvente ni son catalizadas por ácidos y bases se efectuaron las siguientes experiencias, con el fin de demostrar lo anterior.



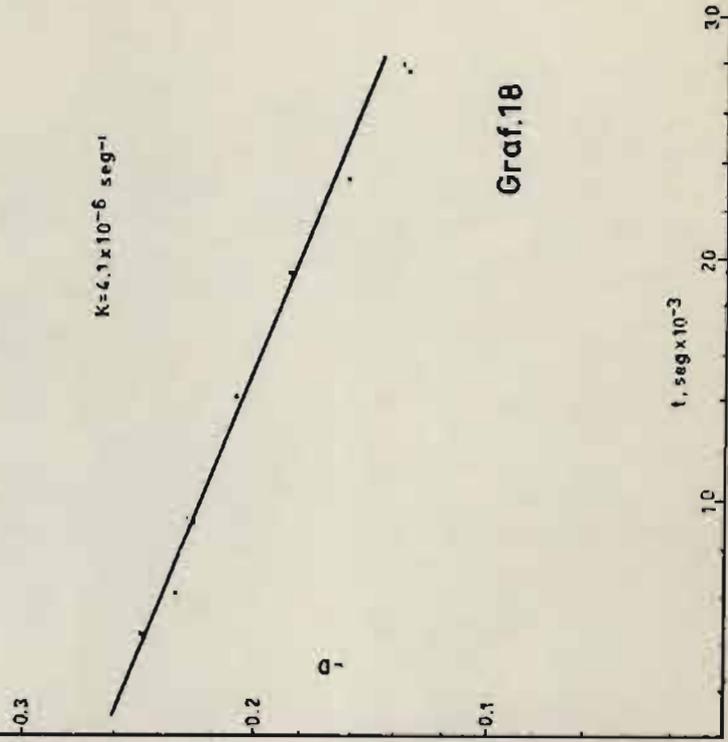
Cinetica de la descomposición del
Acido Perbenzoico a $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$

$t, \text{seg} \times 10^{-3}$	$-\text{Log} \frac{I}{I_0}$
3.725	0.17902
5.505	0.16559
9.105	0.15677
15.075	0.13966
20.085	0.09259
23.385	0.10958
27.645	0.08247
31.945	0.08171



Cinetica de la descomposición del
Acido Perbenzoico a $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$

$t, \text{seg} \times 10^{-3}$	$-\text{Log} \frac{I}{I_0}$
2.625	0.28984
3.285	0.25181
4.485	0.24949
5.865	0.23433
8.865	0.22548
14.265	0.20204
15.305	0.14086
23.145	0.15739
27.285	0.12378
31.575	0.09049



Cinética de descomposición
de ác. perbenzoico a $25 \pm 0.1^\circ$

Cinética de descomposición
de ác. perbenzoico a $25 \pm 0.1^\circ$
con un exceso de ác. benzoico,
de 6.1 g/l.

Seg x 10^3 transcu- rridos	ml. de Na_2SO_3 consumidos por alícuota de 5 ml.	Seg x 10^3 transcu- rridos	ml. de Na_2SO_3 consumidos por alícuota de 5 ml.
0	7.37	0	7.39
3.222	7.30	3.097	7.32
4.372	7.26	4.362	7.24
6.107	7.20	5.917	7.20
7.697	7.15	7.537	7.15
18.342	6.95	18.127	6.91
20.592	6.95	20.542	6.91
23.312	6.85	23.147	6.80
24.992	6.85	24.792	6.80
78.902	5.88	75.727	5.80
84.467	5.76	84.317	5.76
114.812	5.20	114.607	5.05
250.927	2.50	250.747	2.55
266.340	2.10	266.392	2.05

Como se puede apreciar no existe una desviación que pudié-
ramos atribuir a la presencia del ácido benzoico que se ha ad-
icionado en una concentración de 0.05 mol/l.

Esto se repitió con un ácido más fuerte como el ácido sul-
fúrico y se encontraron los siguientes resultados:

ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumidos a tiempos iguales.

	Con ácido	Sin ácido
1	10.45	10.42
2	10.25	10.23
3	9.90	9.95
4	9.90	9.95
5	8.25	8.21
6	8.20	8.20

F. G. Edwards⁹ encontró moléculas de cloroformo al descomponer el peróxido de acetilo en tetracloruro de carbono, lo que interpretó como un ataque de los radicales formados en la descomposición al solvente, sustrayéndole un átomo de cloro y dejando el radical Cl_3C , el cual sustrae un átomo de hidrógeno del peróxido. Por otro lado y de acuerdo con Edwards y este trabajo, Lewis y Mayo¹⁰ no encontraron diferencia alguna en la reactividad del cloroformo y el tetracloruro de carbono con radicales libres.

Con estos argumentos y lo dicho anteriormente, puede suponerse que los radicales libres formados en el seno de la reacción actúan sobre el peróxido y el solvente como entidades activadoras formando el estado activado que origina la descomposición inducida homolítica que se presenta en el ácido perbenzoico en solución clorofórmica.

Los datos termodinámicos encontrados están de acuerdo con el mecanismo propuesto debido a las siguientes consideraciones:

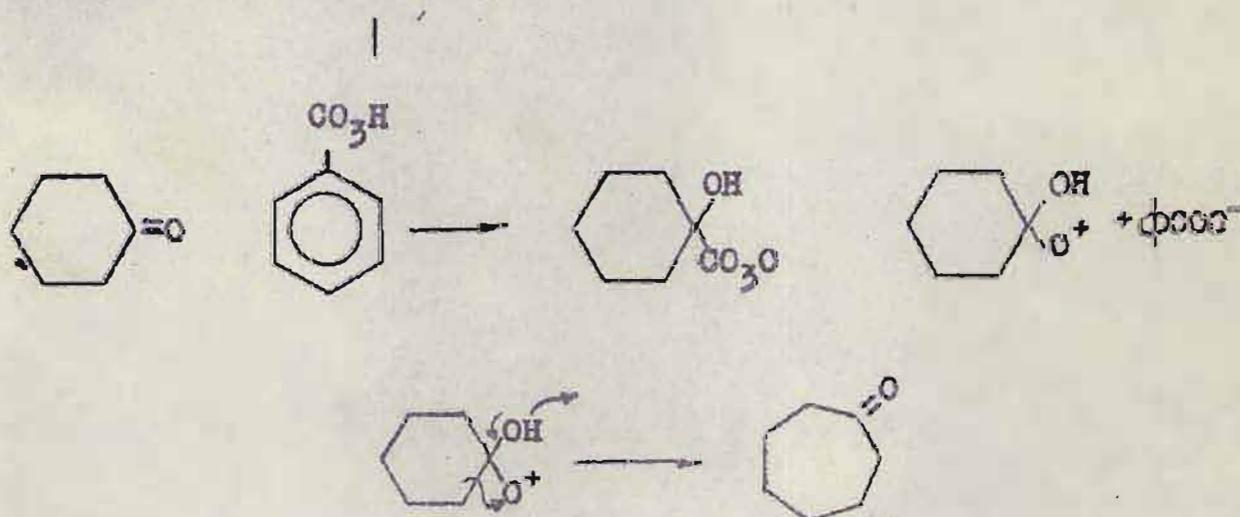
$\Delta S^\ddagger = -22.38$ u.e. Este valor negativo de entropía de activación implica una pequeña probabilidad para formar el estado activado. Si se pensara que la autodescomposición del ácido perbenzoico se realiza sin la influencia de ninguna otra especie química, ese estado de transición sufriría muy pocas restricciones en sus grados de libertad dando como resultado un valor de entropía de activación cero o poco negativo. En cambio si el complejo activado es formado por varias moléculas de perbenzoico asociado con las entidades activadoras, el arreglo de estas moléculas restringe más la geometría del complejo y por lo tanto ΔS^\ddagger toma un alto valor negativo¹¹. El valor en--

contrado para $\Delta F^\ddagger = 25.1 \text{ k.cal mol}^{-1}$ está también de acuerdo ya que implica que hace falta que las moléculas que reaccionan tomen esta energía para formar el complejo activado o sea es una indicación de la dificultad para formar este complejo.

Z es el número de colisiones = 7.535×10^{12} y P es el factor de probabilidad o factor estérico igual a 1.286×10^{-5} que nos indica la probabilidad que los choques de las moléculas con suficiente energía sean efectivos para efectuar la reacción y PZ con un valor de 9.69×10^7 nos indica el número de choques efectivos. Este valor del orden de 10^7 es bajo en comparación con las reacciones normales ($P = 10^{10}-10^{12}$) de disociación térmica unimolecular. Generalmente los valores bajos de PZ se encuentran en reacciones inducidas por radicales libres¹¹, siendo en este tipo de reacciones la entropía de activación del orden de -20 a -34 u.e., lo cual está también de acuerdo con lo propuesto para la descomposición del ácido perbenzoico.

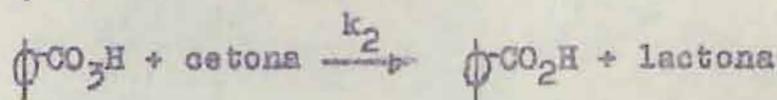
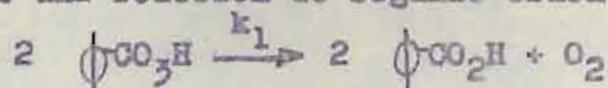
USO DE UN COMPUTADOR ELECTRONICO IBM-650 PARA RESOLVER
LOS DATOS CINETICOS EN UNA REACCION COMPLEJA DE TIPO PARALELO.

La oxidación de cetonas a lactonas por medio de ácido perbenzoico se ha estudiado desde el punto de vista preparativo¹² y cinético¹³ y se ha postulado un mecanismo^{14,15} en el cual el paso determinante de la reacción es la adición del ion perácido sobre el átomo de carbono del carbonilo polarizado, seguido de una ruptura para dejar un átomo de oxígeno deficiente en electrones y finalmente la migración de un grupo alquilo con eliminación concertada de un protón.



Al investigar la velocidad de oxidación de cetonas con ácido perbenzoico en cloroformo se encontró que la cinética se complica debido a la descomposición del ácido perbenzoico en el seno de la reacción. Se investigó la descomposición del ácido perbenzoico encontrándose que se trata de una reacción de orden pseudo cero por lo que el estudio cinético de la oxidación tenía que tratarse como un sistema de reacciones paralelas.

las¹⁶⁻¹⁸, una de orden pseudo cero y otra, la oxidación de la cetona como una reacción de segundo orden.



$$V_t = V_r + V_{ox} = \frac{dx_r}{dt} + \frac{dx_{ox}}{dt} = \frac{dx_t}{dt}$$

El mecanismo y cinética de la oxidación ha sido estudiado por Friess¹³, Doering¹⁴ y Griegee¹⁵ habiendo reportado Friess que la cinética hasta el 30% de la reacción sigue el tratamiento para una reacción de segundo orden. La constante de velocidad k , de descomposición del ácido perbenzoico en cloroformo, se estudió determinando el perácido descompuesto, por diferencia entre la concentración inicial y la concentración a un tiempo dado a la temperatura de trabajo, que en este caso era de 25°. El método de titulación fue el yodométrico indirecto y la velocidad específica encontrada fue $k_1 = 2.28 \times 10^{-6}$.

La ecuación que nos da la velocidad total de la reacción está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a + k_2 (a-x)(b-x + a k_1 dt), \text{ en la que:}$$

x = Conc. total de perbenzoico que se ha descompuesto y que ha reaccionado con la cetona.

a = Conc. inicial de ácido perbenzoico.

b = Conc. inicial de cetona.

$$k_1 = 2.28 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$$

En la oxidación de las cetonas se determinaron dos variables: los ml. de tiosulfato gastados por cada alícuota y el tiempo transcurrido en segundos.

La concentración de cetona que hay en cada instante puede encontrarse por la diferencia del ácido total gastado menos el ácido descompuesto espontáneamente, por lo que la concentración de cetona cuando hay $(a-x)$ moles de ácido, será $(b-x + a k_1 dt)$, siendo ak_1dt el ácido perbenzoico descompuesto espontáneamente hasta ese momento, por lo que la velocidad de ruptura homolítica espontánea con orden pseudo cero está dada por la siguiente ecuación:

$$V_r = \frac{dx_r}{dt} = a k_1$$

La velocidad de descomposición del ácido perbenzoico por la oxidación de las cetonas sigue una cinética de segundo orden, que toma en cuenta para su cálculo la concentración $(a-x)$ del ácido perbenzoico y la concentración $(b-x + a k_1 dt)$ de la cetona, y está dada la ecuación siguiente:

$$V_{ox} = \frac{dx_{ox}}{dt} = (a-x)(b-x + a k_1 dt)$$

La ecuación cinética que liga las dos reacciones paralelas está dada por la siguiente expresión:

$$V_t = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_r}{dt} + \frac{dx_{ox}}{dt} = k_1 a + k_2 (a-x)(b-x + a k_1 dt)$$

despejando k_2 tenemos:

$$k_2 = \frac{\frac{dx}{dt} - a k_1}{(a-x)(b-x + a k_1 dt)}$$

Una de las cetonas estudiadas cinéticamente fue la 17α metildihidrotestosterona a una concentración de cetona $0.05 \text{ mol.} \times 1^{-1}$ y $0.06174 \text{ mol.} \times 1^{-1}$ de ácido perbenzoico. Se toman como variables el tiempo en segundos y los ml. de solución de tiosulfato de sodio. "m" son los ml. de la solución de tiosulfato de

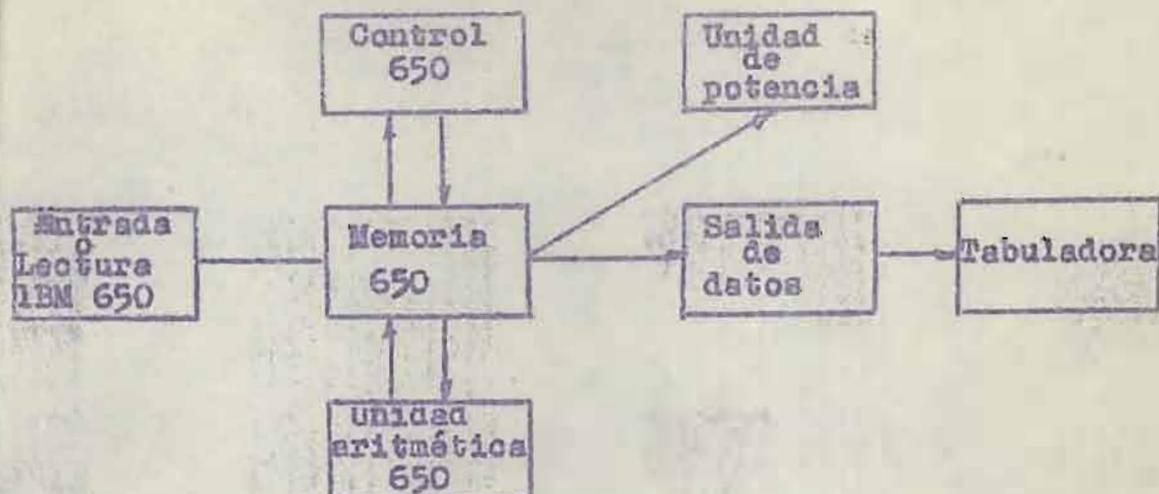
sodio que consume una alícuota de cinco ml. en el tiempo inicial ($a = 12.38$ ml.) y $\frac{a}{M}$ es la relación de la concentración del ácido perbenzoico ($\frac{a}{M} = 4.9875 \times 10^{-3}$) con el número de ml. gastados en el tiempo inicial.

DESCRIPCION DEL COMPUTADOR¹⁹.

La máquina IBM-650 es un computador electrónico que consiste principalmente de un tambor magnético capaz de leer por medio de tarjetas perforadas números de 10 cifras e instrucciones de operación en 2000 casilleros de memoria. Las operaciones matemáticas que realiza son suma, resta, multiplicación, división y otras, de acuerdo con las instrucciones que se le dan siguiendo un programa codificado que en este caso es el sistema "Bell".

Al principio se carga el programa en el tambor por medio de tarjetas perforadas, y cada instrucción se da solamente una vez aunque se ejecute muchas veces en el transcurso del problema. Al final las respuestas se transcriben a tarjetas perforadas las cuales se pasan a una forma legible con otra unidad de la máquina.

El siguiente diagrama indica las unidades fundamentales del computador IBM-650.



Sus características principales son:

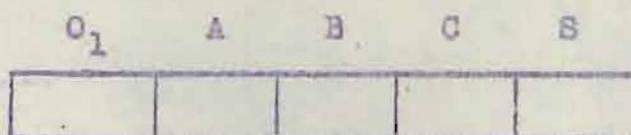
- 1.- 2000 casilleros de memoria.
- 2.- Trabaja con punto decimal flotante y con tres direcciones de trabajo.
- 3.- Es automática, es decir, ejecuta operaciones tomando las instrucciones en orden sucesivo.
- 4.- Realiza 1300 sumas por minuto.
- 5.- Trabaja con un tamaño de palabra de 10 cifras y con un signo algebraico positivo o negativo.

La programación Bell consiste en lo siguiente:

Los datos y las instrucciones son dados con un alfabeto formado por los números 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 que siempre se dan en conjuntos de 10 cifras, en que cada conjunto lleva el nombre de "palabra". Primero se suministran las instrucciones y después los datos.

La "palabra instrucción" consiste de los cinco casilleros

siguientes: A, B y C son direcciones de trabajo, o sea distintas posibilidades de emplear estas posiciones, O_1 es el código de operación o sea la operación que se le ordena realizar a la máquina y S es el casillero donde se coloca el signo.



O_1 puede tomar valores de cero a nueve teniendo cada número el significado de una operación; por ejemplo, 1 es suma; 2, es resta; 3, multiplicación; 4, división, etc.

Quando O_1 se hace igual a cero se traspassa la instrucción al casillero A el cual funciona con tres cifras, desde 000 hasta 999 lo cual permite 1000 distintas instrucciones.

B y C son casilleros que se reservan para los datos o resultados.

La "palabra dato" se divide en número y característica. Se trabaja siempre con números de ocho cifras y característica de dos.

Para expresar la característica se emplea como convención el número 50 para indicar números del orden de 10^0 , 51 para números del orden de 10^1 , 49 para números del orden de 10^{-1} , etc.

Por ejemplo:

	Convención
a) $2.4392781 = 2.4392781 \times 10^0$	50
b) $0.0000437 = 4.370000 \times 10^{-5}$	45
c) $839.45120 = 8.3945120 \times 10^2$	52

Punto decimal

a)	2	4	3	9	2	7	8	1	5	0
b)	4	3	7	0	0	0	0	0	4	5
c)	8	3	9	4	5	1	2	0	5	2

De esta manera se colocan los diez dígitos para tener la palabra dato la cual por medio de la instrucción correspondiente pasa a ocupar un casillero en la memoria del tambor.

Una operación sencilla sería la siguiente:

$$A + B \longrightarrow C$$

Sumar el contenido del casillero A al del casillero B y poner el resultado en C.

O_1	A	B	C	S
1	0	4	4	0
		8	8	9
			8	7

El dato que está en el casillero 044 se suma al que está en el casillero 088 y se coloca el resultado en el casillero 987.

Si por ejemplo en el casillero 044 estaba colocada la palabra dato a) y en el 088 la palabra dato b) se efectúa la operación

$$2.4392781 + 0.0000437 = 2.4393118$$

El resultado o sea 2.4393118 será colocado por la máquina en el casillero 987 de acuerdo con la instrucción citada arriba.

Ejemplo de programación de instrucciones:

Supongamos que se quiere efectuar la operación $\frac{x + y - z}{w} = R$

Las variables x , y , z y w se colocan en las tarjetas perforadas para ocupar posteriormente los casilleros 101, 102, 103 y 104 y las instrucciones son programadas en la siguiente forma:

Ubicación de la instrucción.	O_1	A	B	C	S	Operación ejecutada
001	0	400	101	104	+	0400 es el código de leer lo que hay de B a C. En esta forma la máquina almacena el valor de x, y, z y w .
002	1	101	102	900		Sumar 101 a 102 y colocarlo en el casillero 900 ($x + y$).
003	2	900	103	901		Restar de 900 lo que hay en el casillero 103 y colocar el resultado en el casillero 901 ($x + y - z$).
004	4	901	104	300		Dividir lo que hay en el casillero 901 por lo que hay en el 104 y colocar el resultado en el casillero 300. $\frac{x + y - z}{w}$
005	0	410	300	300		La instrucción 0 410 es perforar, en este caso el resultado que se encuentra del casillero 300 al 300 ó sea ese único resultado.

En el caso de una serie de valores de x , y , z y w se ordena a la máquina volver a leer la siguiente serie de valores colocados en otra tarjeta para seguir trabajando. Esto se realiza con la instrucción 0 203 que significa transferir el control a 0 en el cual se coloca la instrucción leer.

	O_1	A	B	C
006	0	203	000	001



PROGRAMACION BELL.

N° de tarjeta	Ubicación	N° de Palabras	Abreviación	Signo	O ₁	O ₂ ^o A	B	C	Operación efectuada.
0001	001	6	Leer	+	0	400	101	102	Leer
	002		Multiplicar	+	3	403	101	500	1 $\frac{a}{m} \cdot m_t = (a-x)$
	003		Restar	+	2	400	500	501	2 $a - \frac{a}{m} m_t = x = dx$
	004		Dividir	+	4	501	102	502	3 $\frac{dx}{dt}$
	005		Restar	+	2	502	404	503	4 $\frac{dx}{dt} - k_1 a$
	006		Restar	+	2	401	501	504	5 $b - dx$
0002	007	6	Multiplicar	+	3	404	102	506	6 $k_1 a dt$
	008		Sumar	+	1	504	506	507	7 $b-x + a k_1 dt$
	009		Multiplicar	+	3	500	507	508	8 $(a-x) (b-x + k_1 a dt)$
	010		Dividir	+	4	503	508	509	9 $\frac{dx}{dt} - k_1 a (a-x) (b-x + k_1 a dt)$
	011		Perforar	+	0	410	500	509	Perfora dos tarjetas.
	012		Transferir	+	0	203	000	001	Repite a la ubicación 001
CONSTANTES.									
0003	400	5	a	+	6	174	000	048	
	401		b	+	5	000	000	048	
	402		m	+	1	238	000	051	
	403		$\frac{a}{m}$	+	4	987	000	047	
	404		$k_1 a$	+	1	407	672	043	

V A R I A B L E S.

Ubic.	1/a. alicuota	2/a. alicuota	3/a. alicuota
102	1245000053	2266500053	3415000053
101	1164000051	1104000051	1072000051
	4/a. alicuota	5/a. alicuota	6/a. alicuota
102	3927000053	4834000053	6340000053
101	1060000051	1040000051	9850000050
	7/a. alicuota	8/a. alicuota	9/a. alicuota
102	7312000053	8635000053	9345000053
101	9700000050	9340000050	9250000050
	10/a. alicuota	11/a. alicuota	12/a. alicuota
102	1045500054	1691500054	1773000054
101	9000000050	7900000050	7800000050
	13/a. alicuota	14/a. alicuota	15/a. alicuota
102	1962000054	2166000054	2448500054
101	7500000050	7220000050	6950000050

T A B L A II.

VARIABLES Y RESULTADOS.

t inicial: seg x 10 ⁻³	ml. de Na ₂ S ₂ O ₃	k ₂ x 10 ³
0	12.38	Obtenida con el computador.
1.245	11.64	1.04
2.265	11.04	1.16
3.415	10.72	1.10
3.927	10.60	0.96
4.843	10.40	0.90
6.340	9.85	0.98
7.312	9.70	0.93
8.635	9.34	0.96
9.345	9.25	0.93
10.455	9.00	0.95
16.915	7.9	1.00
17.730	7.8	0.99
19.620	7.5	1.03
21.660	7.22	1.06
24.485	6.95	1.05

$$k_2 \text{ promedio} = (1 \pm 0.01) \times 10^{-3}$$

Con los valores obtenidos por la máquina $\frac{dx}{dt} = k_1 a y$ y $(a-x)(b-x + k_1 a dt)$, puede trazarse la gráfica No. 19 con lo cual se obtiene un valor de 0.98×10^{-3} para la constante de velocidad de la reacción del perácido con la 17- α -metil dihidro testosterona.

$\frac{dx}{dt} - k_1 a)10^6$	$[(a-x)(b-x + k_1 a dt)]10^3$
2.82	2.69
2.80	2.40
2.28	2.25
2.11	2.20
1.89	2.11
1.84	1.88
1.68	1.82
1.61	1.67
1.52	1.54
1.46	1.55
1.18	1.18
1.14	1.15
1.09	1.06
1.04	0.98
0.96	0.91

$$\left(\frac{dx}{dt} - ak_1\right) \times 10^6$$

$$(a - x)(b - x + ak_1 dt) \times 10^3$$

2.82	2.69
2.80	2.40
2.28	2.25
2.11	2.20
1.89	2.11
1.84	1.88
1.68	1.82
1.61	1.67
1.52	1.54
1.46	1.55
1.18	1.18
1.14	1.15
1.09	1.06
1.04	0.98
0.96	0.91

30

$$K_2 = 0.98 \times 10^{-3}$$

20

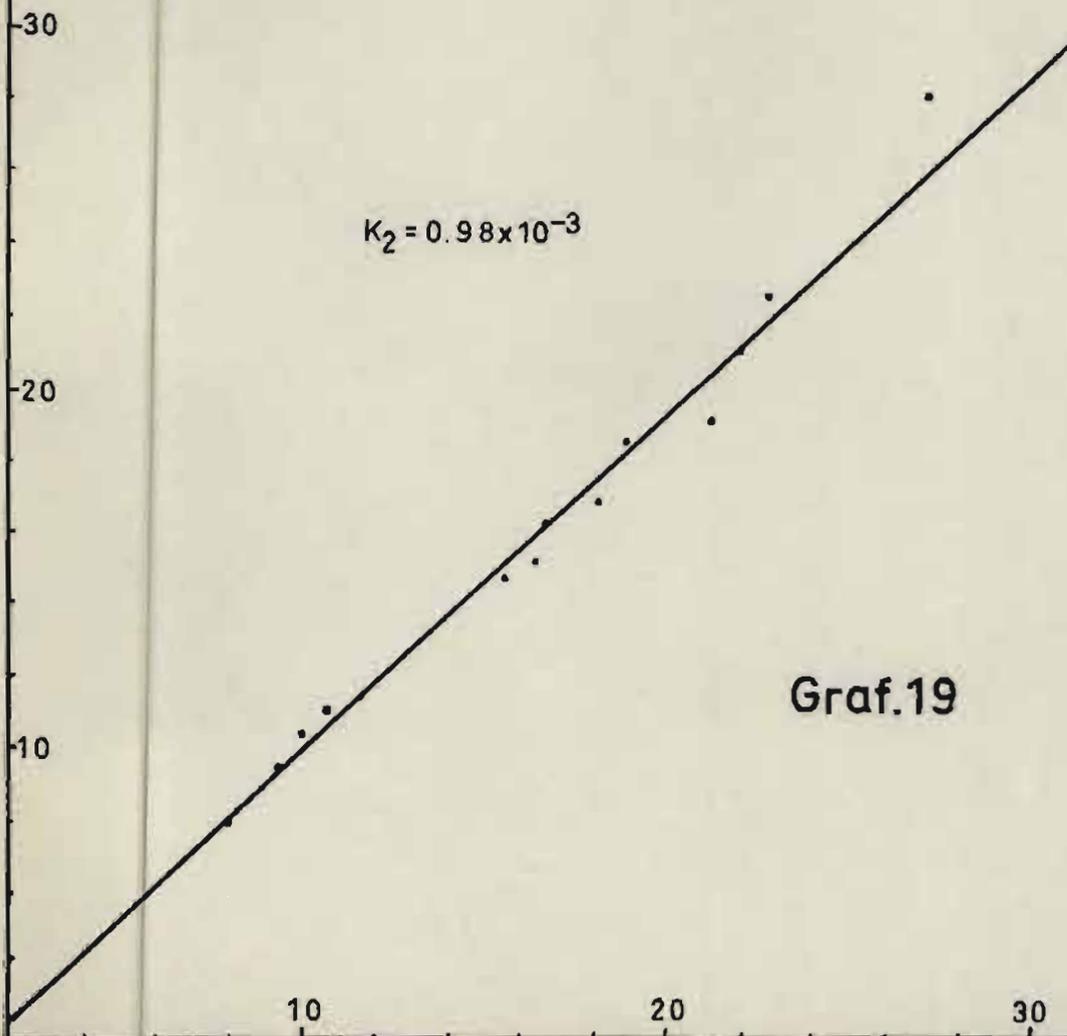
10

10

20

30

Graf.19



Utilizando el método de los mínimos cuadrados sobre los datos anteriores, matemáticamente puede obtenerse un valor para k_2 .

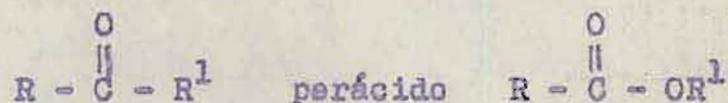
$$n = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{\sum x^2 - n \bar{x}^2} = \frac{648.49 - 714.90}{650.45 - 714.60} \times 10^{-3}$$

$$k_2 = n = 1.03 \times 10^{-3}$$

Los datos que se obtienen usando el método gráfico y el matemático de los mínimos cuadrados, son similares a los obtenidos usando el computador electrónico, pero el uso de éste reduce el tiempo utilizado en el cálculo de la constante de velocidad y facilita el trabajo.

CINETICA DE OXIDACION DE CETONAS CON ACIDO PERBENZOICO.

La oxidación de cetonas con perácidos para obtener ésteres o lactonas puede representarse por la siguiente reacción, en que R y R' pueden ser grupos alquilo, arilo o parte de un ciclo:

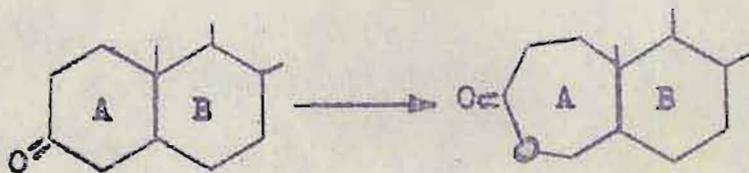


Las condiciones en que se realiza la oxidación son moderadas, normalmente a temperatura ambiente y se obtienen rendimientos promedio superiores al 50%.

Los reactivos empleados en la oxidación de cetonas han sido el ácido de Caro (H_2SO_5), ácido peracético, perbenzoico y pertifluoro acético.

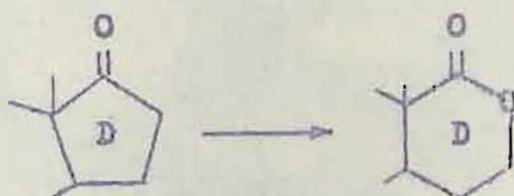
La oxidación de cetonas con perácidos ha sido ampliamente usada y desde el punto de vista preparativo en el campo de los esteroides se ha estudiado en los siguientes compuestos:

Barekari y Reichstein²¹ y Prelog et.al²² utilizaron la oxidación con ácido perbenzoico de 3-ceto esteroides para obtener la lactona correspondiente por emigración de la ligadura entre C₃ y C-4.

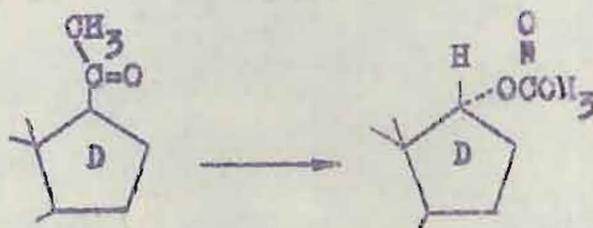


Sin embargo, en la oxidación de la 7 β -benzoil- β -colestana, se obtienen dos lactonas por ruptura y emigración de la ligadura C_2-C_3 y C_3-C_4 lo cual indica que aunque normalmente se aisla una sola lactona es posible la formación de las dos²⁸.

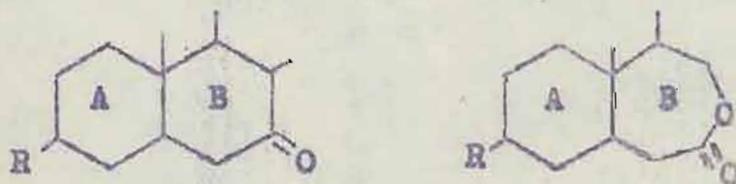
La oxidación de 17 ceto esteroides^{23,24} produce la lactona correspondiente a la emigración de la ligadura entre C_{13} y C_{17}



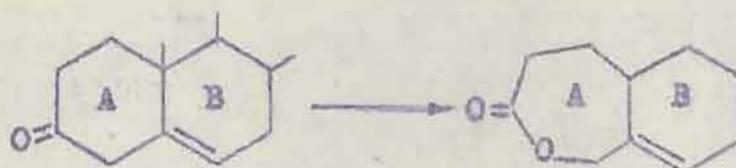
La oxidación de los 20-ceto esteroides^{25,26} origina los compuestos de la serie del androstano con el grupo acetoxi en la orientación alfa.



Los 7-ceto esteroides se oxidan con ácido perbenzoico²⁷ para formar la ϵ lactona de siete miembros por la emigración de la ligadura entre C-7 y C-8.



La Δ^5 -colesten-3-ona por oxidación con ácido perbenzoico produce la lactona correspondiente por emigración de la ligadura entre $C_3 - C_4$.



En la oxidación de metil ciclohexil cetona, acetofenona y acetil naftaleno con ácido perbenzoico en cloroformo húmedo a temperatura ambiente, se obtienen acetato de ciclohexilo, fenilo y naftilo, respectivamente.

Los estudios cinéticos de la oxidación con perácidos son principalmente de Friess^{15,30} que al estudiar cetonas alicíclicas reporta que la reacción sigue una cinética de segundo orden hasta el primer 30% de ésta y luego es complicado por el ácido benzoico liberado el cual cataliza la reacción. Al estudiar la oxidación de acetofenonas sustituidas¹⁵ con ácido perbenzoico en cloroformo se encontraron de acuerdo a su comportamiento cinético tres tipos de cetonas; las acetofenonas sustituidas con grupos electronegativos se oxidan siguiendo una cinética de primer orden, las que tienen sustituyentes electrodonadores siguen una cinética de segundo orden y la acetofenona muestra una cinética de orden intermedio.

Mecanismo de la oxidación con perácidos.

Se han propuesto tres diferentes mecanismos para la oxidación de cetonas con perácidos. Baeyer y Villiger³¹ en 1899 pro-

pusieron que la reacción procede a través de un intermediario "superóxido" de la forma



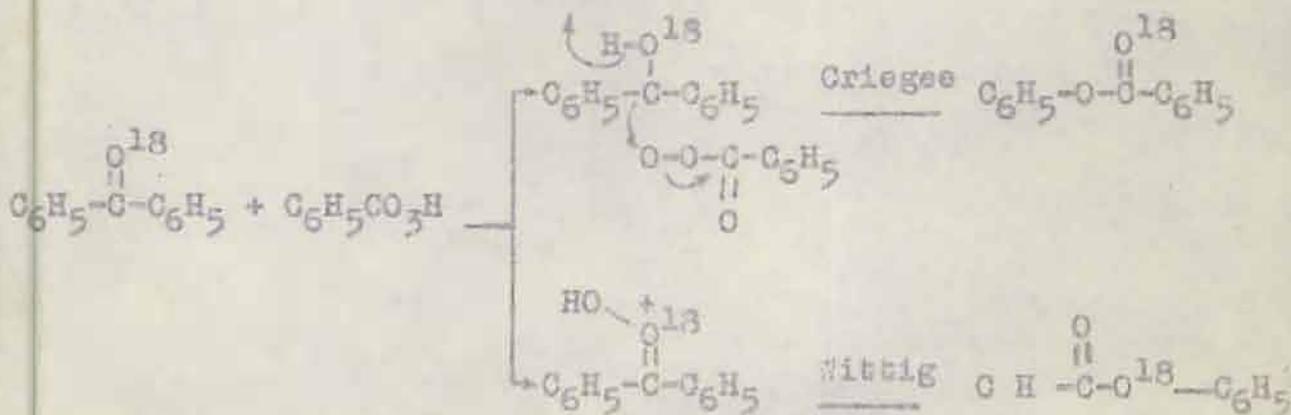
consistente con el

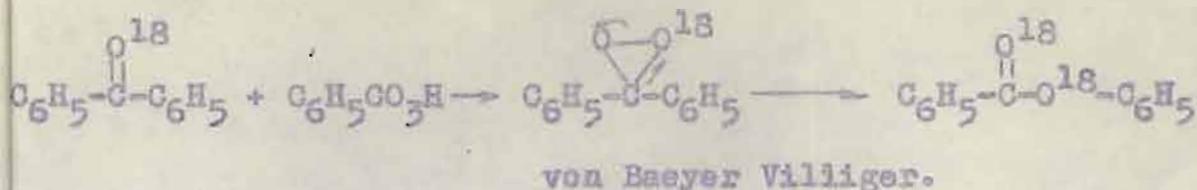
pensamiento contemporáneo al rearrreglo de Beckmann. Wittig y Dieper en 1940³² propusieron el intermediario que ellos llama-

ron oxo-óxido $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C = O - O^- \\ \diagup \\ R \end{array} +$; sin embargo, se demostró en

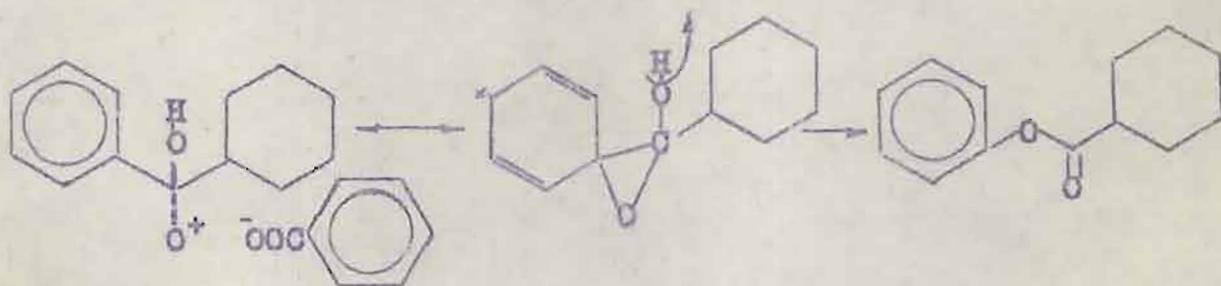
1953 por Doering y Dorfman¹⁶ que el único intermediario posible es el propuesto por Criegee¹⁸. La estructura del intermediario fue probada usando el isótopo O^{18} ya que cuando la benzofenona marcada con O^{18} es oxidada con ácido perbenzoico, se obtiene el benzoato de fenilo con el carbonilo con O^{18} . La posición del isótopo O^{18} fue demostrada por reducción con hidruro de litio y aluminio a alcohol bencílico y encontrado que éste contiene todo el isótopo O^{18} y el fenol sólo la abundancia normal.

De acuerdo con los mecanismos propuestos, sólo por el de Criegee es posible obtener el alcohol bencílico con todo el isótopo O^{18} .



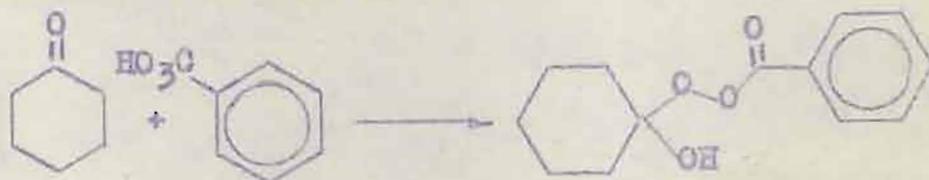


Las tendencias de emigración de los grupos unidos al carbono han sido estudiadas por Doering y Speers (17) en benzofenonas no simétricas con ácido paracético concluyendo que la aptitud migratoria y la existencia de la catálisis ácida apoya el mecanismo que postula que el grupo que se reaarregla es el electrodeficiente en el estado de transición y se pueden hacer las siguientes generalizaciones: Los grupos alquilo secundarios y terciarios, emigran más rápidamente que los grupos primarios y el grupo mesitilo emigra más rápidamente que el fenilo y en general aquellos grupos que puedan estabilizar más el estado de transición serán los que emigren más fácilmente.

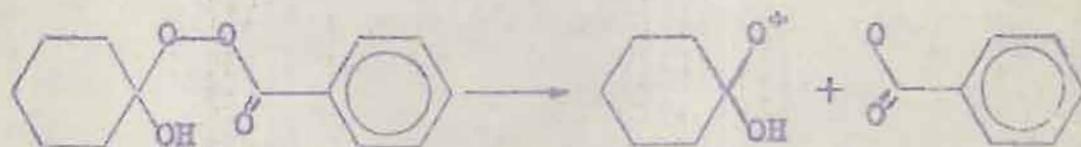


Parece ser que el grupo metilo emigra casi tan rápido como el grupo fenilo, siendo los metilos secundarios más rápidos que los primarios. El estudio del efecto de la sustitución sobre la aptitud migratoria de un grupo aromático, nos indica que los sustituyentes orto para directores, la aumentan y los meta directores, la reducen y bajo condiciones comparables la velocidad de reacción es paralela a la aptitud migratoria de los grupos.

Investigaciones posteriores del mecanismo de Griegge fueron hechas por Bartlett y Kice (33) y por Doering y Olsen (34) los cuales clasifican esta reacción como una que incluye un desplazamiento 1,2 de Whitmore en que el primer paso es el lento y determina la velocidad de la reacción.



El segundo paso constituye la ruptura del peréster para darnos una estructura con un oxígeno deficiente en electrones.



y el tercer paso un desplazamiento 1-2 de la ligadura carbono-carbono a carbono oxígeno.



Con estos antecedentes se procedió al estudio cinético de oxidación de cetonas cíclicas sustituidas y cetonas cíclicas que forman parte de estructuras de esteroides.

PARTE EXPERIMENTAL

Las características experimentales fueron: temperatura de trabajo, $25 \pm 0.1^\circ$, relación de concentración molar de ácido perbenzoico a cetona = 1.25. Las concentraciones molares fueron de -

0.05 para cetona y 0.0625 para el ácido perbenzoico, se tomaron -
alícuotas de 5 ml. en intervalos tales que dieron oportunidad de -
estudiar casi todo el curso de la reacción; paralelamente se -
corrió un blanco para medir la descomposición homolítica del áci-
do perbenzoico, lo cual se ha mencionado en una parte anterior. -
Las cetonas esteroidales y cetonas cíclicas fueron preparadas en
la forma siguiente: La ciclopentanona, ciclohexanona, 3 metil ci-
clohexanona, 4 metil ciclohexanona, 4 tributil ciclohexanona, 1
Indanona, 1 Tetralona, alcanfor y fenchona fueron muestras de -
Estman Kodak, las cuales, unas se purificaron formando las semi-
carbazonas con posterior hidrólisis y destilación dando productos
con las siguientes constantes: ciclopentanona punto de ebullición
38° (17 mm.), $n_D^{23} = 1.4356$, valores reportados (35), punto de ebu-
llición 130-130.5 (758.5 mm.); $n_D^{20} = 1.4366$; ciclohexanona, punto
de ebullición 143° (585 mm.); $n_D^{20} = 1.4501$; semicarbazona 164-165°
valor reportado (36) semicarbazona 165°; 3 metil ciclohexanona
 $n_D^{25.5} = 1.4473$, valor reportado (37) $n_D^{17.8} = 1.4464$; 4 metil cilo-
hexanona $n_D^{25.5} = 1.4454$, valor reportado (38) $n_D^{16} = 1.4459$, 4 ter-
butilciclohexanona p.f. 66.5, valor reportado 66.5°, 1 indanona
p.f. 41°, semicarbazona p.f. 241°-242°, valor reportado (39) 242°
tetralona $n_D^{26} = 1.5679$, semicarbazona p.f. 220-222°, valor reporta-
do (40), semicarbazona p.f. 219-223°; alcanfor p.f. 179°, valor
reportado 179.5°; fenchona punto de ebullición 82-84° (25 mm.) --
 $n_D^{26} = 1.461$ valor reportado (41) $n_D^{23.5} = 1.4605$.

La 2 metil ciclohexanona se preparó (42) por la oxidación --
del 2 metil ciclohexanol con dicromato de sodio y ácido sulfúrico
y se purificó preparando la semicarbazona (p.f. 188°) e hidrolí-
zando esta con anhídrido ftálico punto de ebullición 63-66° - -

(23 mm.) $n_D^{26.5} = 1.4442$, valores reportados semicarbazona p.f. 188
190° $n_D^{16.7} = 1.4492$.

La 3 metil ciclopentanona se obtuvo (43) por oxidación de la 4 metil ciclohexanona con ácido nítrico, el ácido metil adípico - formado se trató con hidróxido de bario y la sal se pirolizó durante 5 horas a 300°, punto de ebullición 46-49° (15 mm.) $n_D^{25} = 1.4320$, valores reportados punto de ebullición 48-53° (12 mm.), - $n_D^{26} = 1.4330$.

La 2, 2 dimetil ciclohexanona se preparó (44) a partir de la 2 metilciclohexanona con soda-amida y yoduro de metilo punto de ebullición 153-155° (585 mm.) y $n_D^{26} = 1.4453$ valor reportado $n_D^{24} = 1.4459$.

La ciclodecanona se obtuvo (45) al tratar cidoononana con - - diazometano y purificandola por medio de su semicarbazona (p.f. 210-211°) punto de ebullición 85-87° (10 mm.), los valores reportados (46) son, punto de ebullición 106-107° (13 mm.) y la semicarbazona (p.f. 210-211°).

La 2 cloro ciclohexanona se preparó (47) clorando la ciclohexanona directamente a una temperatura de 0°, punto de ebullición 87-89° (14 mm.), valor reportado 89-91 (15 mm.).

La 2 bromo colestanona se obtuvo (48) tratando colestanona con bromo en solución acética a una temperatura de 15°, recristalización de cloroformo dió un producto con p.f. 168-170°.

La 2, 2 dibromocolestanona se preparó (49) bromando colestanona en solución acética con dos equivalentes de bromo y dejando transcurrir la reacción por 30 minutos y el producto por recrista

lización de cloroformo mostró un p.f. 143.5-145°, valor reportado 143-145.

La colestanzona fue preparada (50) por la oxidación del colesterol con trióxido de cromo en solución de ácido acético-benceno, obteniéndose un producto con p.f. 129.5-131°, valor reportado 130-131°.

La Δ^5 colestena se preparó (51) por oxidación del 5, 6 dibromocolesterol y debromación con zinc dando un producto con p.f. 124-125.5°. Valor reportado 126°.

La 7 ceto 3β acetoxicolestena se obtuvo (52) por la oxidación del acetato del colesterilo con cromato de terbutilo, p.f. 158-160°, valor reportado 157-160°.

La 5 metoxihidrandona se obtuvo (53) por el método de Bachman p.f. 106-107, valor reportado 106-107°.

La 6 metoxitetralona se preparó (54) por oxidación de la 6 metoxitetralina con trióxido de cromo en ácido acético p.f. 77°, valor reportado 75-77°.

El acetato de la 3β hidroxipregnenona se obtuvo por reducción catalítica (Dd/c) del acetato de la pregnenolona en solución de acetato de etilo en medio ácido, p.f. 142-144°, valor reportado (55) 144°.

La 3β hidroxiandrostana p.f. 172-174°, la 3 acetoxiestrona p.f. 126 y la 17α metil 17β hidroxandrostena p.f. 193°, fueron muestras proporcionadas por los Laboratorios Syntex.

El ácido perbenzoico fue preparado por el método de Kergomar y begau y a la solución obtenida se le determinó la proporción de

ácido benzoico, titulando la misma con el ácido perbenzoico y el ácido benzoico) con solución de hidróxido de sodio 0.1N y por yodometría la concentración del ácido perbenzoico, encontrando 0.35% de ácido benzoico en la solución, lo cual es antiafectorio para la determinación de la velocidad de oxidación de las cetonas ya que este pequeño porcentaje no tiene un efecto de consideración que pudiera afectar los resultados.

Los resultados son los siguientes:

Velocidad de oxidación de cetonas con ácido perbenzoico.

<u>Cetona</u>	k_2
Ciclopentanona	$(2.15 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
Ciclohexanona	$(1.58 \pm 0.04) \times 10^{-3}$
Colectan-3-ona	$(1.62 \pm 0.047) \times 10^{-3}$
7 ceto-3-acetoxi- Δ^5 colectan-3-ol	$(7.79 \pm 0.05) \times 10^{-5}$
3 Metil ciclohexanona	$(1.22 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
4 Metil ciclohexanona	$(1.92 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
4 Terbutil ciclohexanona	$(2.77 \pm 0.09) \times 10^{-3}$
2 Metil ciclohexanona	$(7.53 \pm 0.08) \times 10^{-4}$
3 Metil ciclopentanona	$(1.39 \pm 0.01) \times 10^{-4}$
2,2 Dimetil ciclohexanona	$(5.04 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
Ciclododecanona	$(1.45 \pm 0.02) \times 10^{-5}$
2 Cloro ciclohexanona	$(4.25 \pm 0.01) \times 10^{-5}$
Alcanfor	$(2.45 \pm 0.05) \times 10^{-5}$
Δ^5 -17 β -hidroxiandrostera-3-ona	$(8.74 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
3 β -hidroxiandrostera-17-ona	$(3.52 \pm 0.1) \times 10^{-5}$

3 β -acetoxi-estrona	$(2.20 \pm 0.09) \times 10^{-5}$
6 metoxi-tetralona	$(6.52 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
5 metoxi-hidrandona	$(9.17 \pm 0.04) \times 10^{-5}$
1-Indanona	$(1.70 \pm 0.04) \times 10^{-5}$
1-Tetralona	$(1.10 \pm 0.06) \times 10^{-5}$
17 α -metil-17 β -hidroxi-androstan-3-ona	$(1.0 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
Acetato de 3 β -hidroxi-pregan-20-ona	$(1.19 \pm 0.05) \times 10^{-5}$
2,2'-dibromo colestan-3-ona	$(3.32 \pm 0.08) \times 10^{-3}$
2-bromo-colestan-3-ona	$(1.26 \pm 0.03) \times 10^{-4}$
Fenchona	$(1.98 \pm 0.07) \times 10^{-5}$

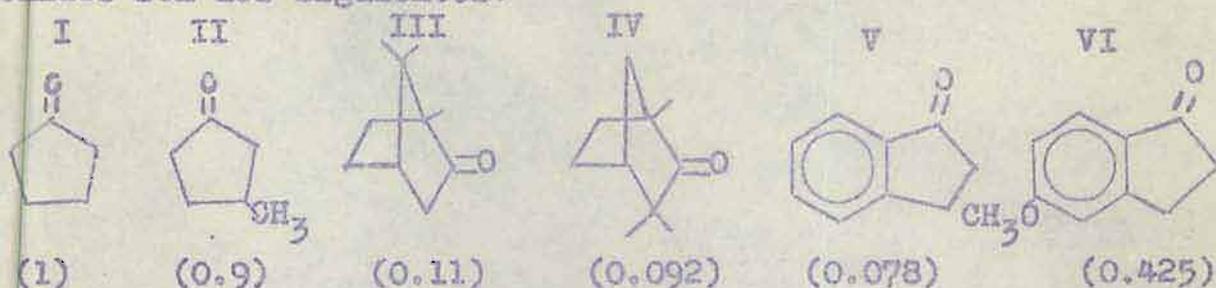
RESULTADOS Y DISCUSION.

Los resultados obtenidos en este trabajo están de acuerdo -- con las teorías modernas de efectos estéricos, inductivos y de -- ayuda vicinal sobre la reactividad. Las cetonas estudiadas se han clasificado en cuatro distintos grupos para simplificar la discusión de los resultados: 1) Cetonas en anillos de cinco miembros.-- 2) Cetonas en anillos de seis miembros.-- 3) Cetonas α halogenadas en anillos de seis miembros.-- 4) Cetonas en el anillo esteroide.

En general es necesario pensar en tres factores que determinan la velocidad de esta reacción, uno de ellos es el control estérico que determina la facilidad con que ataca el reactivo, otro la estabilización del estado de transición (control cinético) y -- el tercero la estabilidad relativa del producto o los productos -- resultantes (control termodinámico).

1.- Cetonas en anillos de cinco miembros.

En este grupo se estudió la velocidad de oxidación de ciclo-
pentanona (I), 3 metil ciclo-pentanona (II), Alcanfor (III), fencho-
na (IV), indanona (V) y 5 metoxi indanona (VI). Los resultados ob-
tenidos son los siguientes:



La sustitución en la posición 3 de la ciclo-pentanona por gru-
pos alquilo, disminuye la velocidad de oxidación aunque no de una
manera considerable y esto se atribuye en parte al pequeño efecto
inductivo del grupo metilo que disminuye la intensidad de la car-
ga positiva en el carbono polarizado del carbonilo y en parte a --
un pequeño efecto estérico que dificulta el ataque del ion peráci-
do.

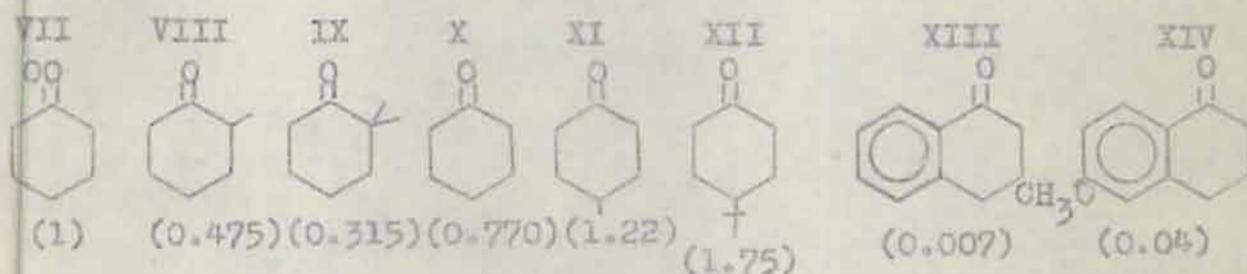
La velocidad de oxidación en cetonas bicíclicas del tipo del
alcanfor y la fenchona, se ve disminuida aproximadamente diez ve-
ces. En estos casos las cetonas tienen bloqueada la parte superior
de la molécula y el anion del peracido tiene que atacar por la --
parte inferior en donde se encuentran los grupos C-H endo. Este --
efecto se ve aumentado en la fenchona en donde un metilo endo di-
ficulta aún más el ataque.

La indanona tiene una velocidad de oxidación menor que la --
fenchona ya que la polarización del carbonilo está restringida --
por la alta energía de resonancia de este compuesto, la carga po-
sitiva en el carbono del carbonilo no puede ser estabilizada en --

el estado de transición y como consecuencia tiene poca reactividad. El grupo metoxi en la 5-metoxi indanona facilita la polarización del carbonilo y por lo tanto aumenta la velocidad de oxidación.

2.- Cetonas en anillos de seis miembros.

En este grupo se estudió la velocidad de oxidación de ciclohexanona (VII) (1), 2 metil ciclohexanona (VIII) (0.475), 2,2 dimetil ciclohexanona (IX) (0.315), 3 metil ciclohexanona (X) (0.77), 4 metil ciclohexanona (XI) (1.22), 4 terbutil ciclohexanona (XII) (1.75), tetralona (XIII) (0.007) y 6 metoxi tetralona (XIV) (0.04).



La 2 metil ciclohexanona y la 2,2 dimetil ciclohexanona son menos reactivas que la ciclohexanona debido al impedimento estérico del grupo metilo que dificulta el ataque; el efecto es más notable en el caso de la 2,2 dimetil ciclohexanona como es de esperarse. La 3 metil ciclohexanona reacciona más lentamente pero con una velocidad intermedia entre ciclohexanona y 2 metil ciclohexanona, ya que el impedimento estérico que puede proporcionar el grupo metilo en la posición 3-3 es mínimo.

En las ciclohexanonas sustituidas en la posición cuatro (XI y XII) se observa un aumento en la velocidad de oxidación, siendo mayor en el caso de la 4-terbutil ciclohexanona. El efecto induc-

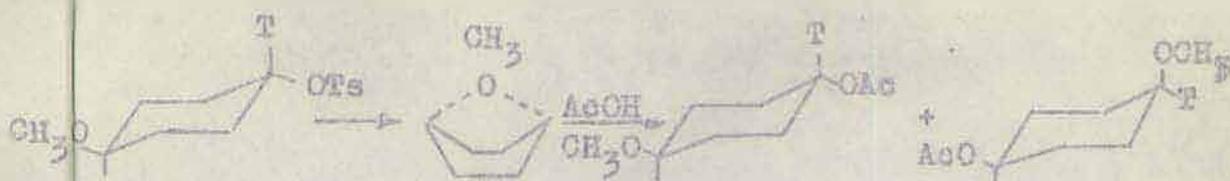
tivo estérico o de hiperconjugación de los sustituyentes en esta posición es tan pequeño que no se puede tomar en cuenta para explicar el incremento en la velocidad de oxidación.

Se puede considerar la oxidación con perácidos como una reacción de adición en que el anión del perácido ataca al ion carbono terciario del carbonilo polarizado. Cualquier factor que estabilice a este ion carbono en el estado de transición va a aumentar la velocidad de ataque del ion perácido y por lo tanto la velocidad de oxidación. En el caso de la 4-metil y 4-terc-butil ciclohexanona debe existir, por lo tanto, algún tipo de interacción 1:4 que logre este propósito.

El aumento en reactividad frecuentemente observado debido a la participación de grupos vecinos ha sido ampliamente estudiado por Winstein y colaboradores. Hay una gran cantidad de ejemplos en que se prueba la participación de grupos acetoxi, metoxi, fenilo, alquilos, halógenos, etc. Recientemente se ha reportado la participación de estos grupos en reacciones de solvolisis en anillos de ocho a doce carbonos (56-59).

Los antecedentes sobre interacciones 1-4 en el anillo de ciclohexano son los siguientes: Owens (60) sugirió la formación de un puente de oxígeno 1-4 en la reacción de halohidrinas 1-4 con base. Bennett (61) ha sugerido la presencia de un ion halógeno cíclico 1-4 en el ciclohexano en reacciones de dehalogenación. Goering (62) propuso la formación de un ion bromonio 1-4 en el rearrreglo de dibromo ciclohexanos con bromuro férrico.

Posteriormente Noyce (63-65) postuló y probó la ayuda anquimérica 1-4 en la solvolisis del tran 4 metoxi ciclohexil tosilato.



Esta ayuda anquimérica es posible a través de un ion carbono intermediario no clásico, en que el ciclohexano toma la forma de bote y los electrones no compartidos del oxígeno del metoxilo estabilizan la carga positiva del carbono donde está el tosilato.

Al marcar con tritio el producto inicial (XV) y efectuar la reacción de acetólisis se obtienen el acetato correspondiente, el cual se hidroliza y oxida a la metoxi ciclohexanona. El hecho de haber encontrado tritio en la metoxi ciclohexanona prueba que la reacción fue a través de un estado de transición tal como XVI, el cual pudo ser atacado por el ion acetato en la posición 1 ó en la 4 dando los acetatos XVII y XVIII. De estos dos el acetato XVII da una metoxi ciclohexanona sin tritio y el acetato XVIII mantiene el tritio lo cual prueba la existencia de este intermediario.

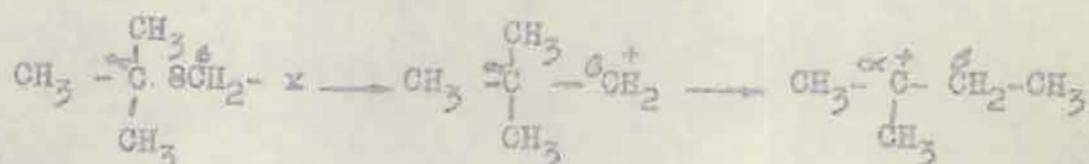
La participación 1-4 en sistemas acíclicos es más común y ha sido ampliamente estudiada por Winstein (66-67) en la solvolisis de metoxi alquil-p-bromo bencensulfonatos.

En el caso de la oxidación de las 4-metil y 4-terbutil ciclohexanonas el intermediario que estabilizaría al ion carbono sería un ion no clásico alquil carbono 1-4 del siguiente tipo:

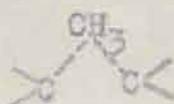


Ya que los antecedentes sobre interacciones 1-4 son suficiente base para pensar en esta clase de interacción, es necesario -- considerar también la existencia de los iones alquilo cíclicos.

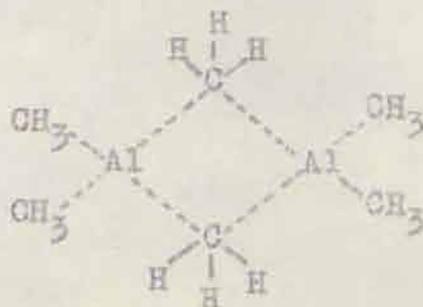
En reacciones de sustitución de halogenuros de neopentilo se obtienen normalmente compuestos derivados de ter-amilo (56-60) debido al desplazamiento 1,2 de un grupo metilo al formarse el ion carbonio por heterólisis.



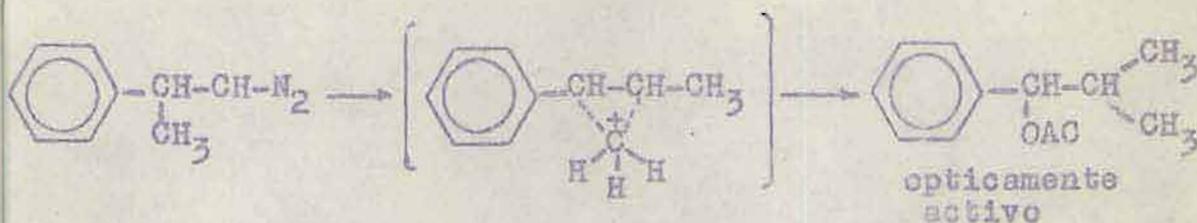
Por un instante y quizá por un período apreciable de tiempo, el grupo metilo se encuentra parte en el carbono α como en el β formando un ion carbonio cíclico no clásico con la estructura siguiente:



Este tipo de iones metil carbonio intermediarios (metilonio) ha sido postulado y discutido por varios autores (73-75) y se conocen compuestos estables que tienen puentes metilo de esta naturaleza, p.ej. el dímero del trimetil aluminio tiene la siguiente estructura, la cual fué probada por Rayos X (76).



Una evidencia directa de la existencia de un ion metilonio - cíclico proviene de la deaminación de la treo, 3 fenil-2-butil - amina con ácido nítrico en ácido acético (77).

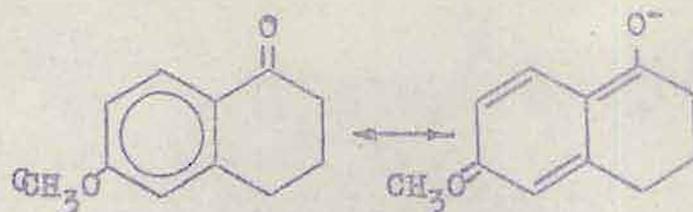


Se obtiene un 32% del acetato correspondiente con retención parcial de la configuración lo cual nos indica que el ion carbonio no existe completamente libre en el transcurso de la reacción sino a través del ion metilonio ya que de otra manera se obtendría el compuesto racémico.

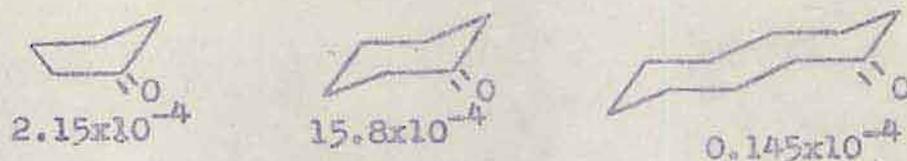
En resumen, la aceleración mostrada en la 4 metil y 4 terbutil ciclohexanonas es posiblemente originada por la ayuda anquinérica 1-4 de los grupos alquilo a través de un estado activado en que la alquil ciclohexanona toma la forma de silla permitiendo estabilizar la carga positiva del carbono del carbonilo mediante la formación de un ion alquil carbonio no clásico. El grupo terbutilo tiene un efecto inductivo mayor y por lo tanto, contribuye más efectivamente a estabilizar el ion carbonio acelerando la velocidad de la oxidación.

La tetralona se oxida a una velocidad cien veces menor que la ciclohexanona lo cual es explicable debido a la disminución en la energía de resonancia del sistema al pasar el grupo carbonilo del estado trigonal al tetragonal.

En la 6-metoxi tetralona el grupo metoxi facilita la polarización del carbonilo, ya que es posible pensar en una estructura tal que facilite la deslocalización de los electrones en ese sentido.



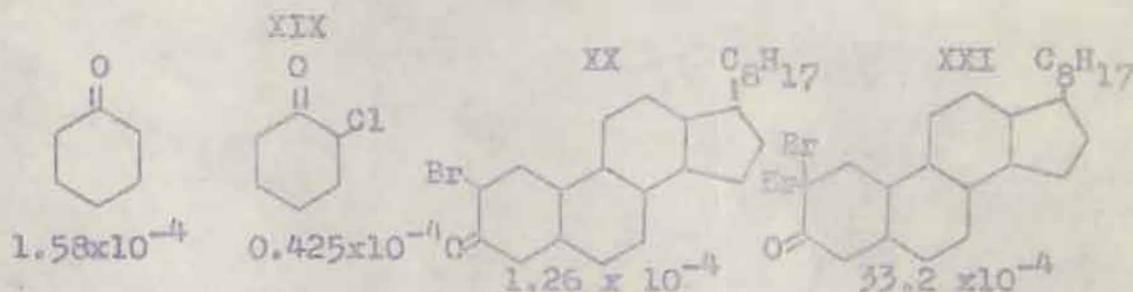
Comparando la velocidad de oxidación de la ciclohexanona, ciclohexanona y ciclodecanona se observa que:



la ciclohexanona es más reactiva que la ciclohexanona por un factor de siete. La reactividad de estas dos cetonas ha sido explicada por Brown debido a la tensión interna de estos anillos y al tipo de interacciones que se originan al pasar de un estado trigonal a uno tetragonal. En la ciclohexanona se originan interacciones con los hidrógenos de los carbonos vecinos, mientras que en la ciclohexanona estas interacciones desaparecen al polarizarse el grupo carbonilo y atacar el ion perácido. La ciclodecanona es una cetona poco reactiva y esta falta de reactividad se ha observado en varios tipos de reacciones y atribuida a la estructura especial de esta molécula en que el grupo carbonilo se encuentra altamente impedido. Para discusión completa de la reactividad de cetonas alicíclicas se pueden consultar los trabajos de H. C. Brown (76-79).

3.- Cetonas α -halogenadas en anillos de seis miembros.

En este grupo consideramos α -cloro ciclohexanona (XIX), α -bromo colestanona (XX), 2,2 dibromo colestanona (XXI) y ciclohexanona como referencia.



Para explicar la menor reactividad de la α -cloro ciclohexanona y de la 2-bromo colestanona es necesario discutir la conformación del halógeno en la α -cloro ciclohexanona y la configuración del bromo en la 2-bromo colestanona.

Por medio de un estudio por infrarrojo, raman y momentos dipolo de la α -cloro ciclohexanona se encontró que tanto en fase vapor como en fase líquida o sólida este compuesto se encuentra como una mezcla de isómeros interconvertibles en equilibrio dinámico y que la forma ecuatorial es más estable y predomina. La diferencia de energía entre las dos formas es del orden de 1 K.cal. (80), por lo cual se ve la interacción estérica (1:3) es más importante que la dipolo-dipolo.

La 2-bromo colestanona no está sujeta a epimerización en presencia de ácido bromhídrico en ácido acético lo cual prueba que es el epímero 2 α . Esta asignación se ha probado por infrarrojo por R. N. Jones (81) y por Corey (82) por medios químicos ya que de la bromhidrina correspondiente obtenida por reducción con hidruro de boro y sodio se obtiene al tratar con base el β -óxido cu

ya obtención sólo es posible por una eliminación trans a partir del compuesto 2-bromo-3 β -hidroxioxi. El β -óxido obtenido es similar al obtenido por un camino distinto por Plowman (8). Estos trabajos indican sin lugar a dudas que la 2-oxona colestanoa el bromo ocupa la posición α -ecuatorial.

En la 2,2 dibromo colestanoa lógicamente el segundo átomo de bromo está en la posición axial.

Vemos entonces que en los dos casos el halógeno es ecuatorial y debido a que el dipolo del halógeno y del carbonilo coinciden ya que están en el mismo plano, se dificulta la polarización del grupo carbonilo y por lo tanto el ataque del peróxido, lo que se refleja en una disminución en la velocidad de oxidación.

Un segundo átomo de bromo en la colestanoa aumenta 26 veces la velocidad de oxidación en comparación con el monobromo. Este segundo bromo ocupa la posición β -axial y es posible ver claramente que este aumento se debe a la ayuda anquimérica 1,2 del átomo de bromo que estabiliza la carga positiva con la formación de un ion bromonio.

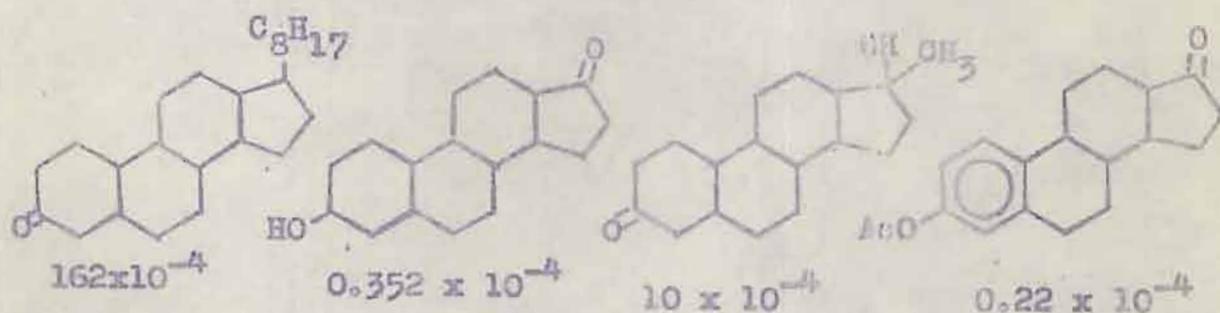


Los antecedentes sobre iones bromonio son amplics y la ayuda vicinal que estos proporcionan ha sido descrita con anterioridad.

La participación de un bromo tras siempre como consecuencia la formación de un ion cíclico bromonio similar al postulado en -

La adición de halógenos olefinas (84). Estos iones bromonio son muy reactivos para ser aislados, pero la estereoquímica de la conversión de 3-bromo 2-butanol treo y eritro de la acetólisis de estos dibromuros prueba la presencia de estos (85). En comparación con otros halógenos se ha encontrado que el cloro es menos nucleofílico que el bromo y que participa menos efectivamente aunque se ha postulado que algunas reacciones proceden a través de un ion cloronio (86). Se ha encontrado también que el yodo es el nucleófilo más efectivo para esta participación y que la acetólisis del trans 2-yodo ciclohexil-brosilato es 3 millones de veces más rápida que la del isómero cis (87) debido a que la reacción se efectúa ayudada por el ion yodonio. En el mismo caso con el compuesto bromado el isómero trans se solvoliza ochocientas veces más rápido (88). Estos antecedentes están completamente de acuerdo con el tipo de intermediario propuesto en este trabajo para la 2,2-dibromo colestano.

4.- Cetonas en el anillo esteroidal.



Para obtener información sobre la reactividad de las cetonas esteroides se estudió la velocidad de oxidación de varios tipos de éstas. La colestano que podemos tomar como referencia tiene una k_{β} 16.2×10^{-4} o sea muy similar a la ciclohexanona. La metil dihidro testosterona se oxida a una velocidad menor, pero tam

bién está de acuerdo para esta clase de estructura. Las cetonas en C-17 como la androstan 3β -ol 17-ona y la estrona son mucho menos reactivas que las cetonas en C-3 y su velocidad de oxidación está de acuerdo considerando que son α -metil ciclopentanonas y que deben mostrar una velocidad de oxidación menor que la ciclopentanona y la 3-metil ciclopentanona, ya que están sujetas a un impedimento mayor debido al metilo angular c-18 β , que impide todo ataque por la parte superior de la molécula.

La cetona en C-20 es muy poco reactiva posiblemente debido a la presencia del grupo metilo en la posición adyacente. La 7-colestanona muestra una velocidad de oxidación de aproximadamente la mitad de la 3-colestanona y esto es lógico debido a que este grupo carbonilo se encuentra sujeto a algunas interacciones que dificultan el ataque del perácido, especialmente los hidrógenos en C-5 y en C-14, aparte que por estar en el centro de la molécula se encuentra bloqueada por ella misma. La menor reactividad de esta cetona ha sido explicada anteriormente⁸⁹ al estudiar su velocidad de reducción con hidruro de boro y sodio.

La Δ^5 -coleston-3-ona se oxida más lentamente que la colestanona debido a la disminución en resonancia homolítica del grupo carbonilo y la doble ligadura, la cual desaparece al pasar el carbonilo al estado tetragonal. El ácido perbenzoico no ataca a la doble ligadura de la Δ^5 -coleston-3-ona pero al estudiar la oxidación de la Δ^4 -coleston-3-ona se observó una velocidad demasiado rápida para una cetona α - β no saturada debido a que hay formación de epóxido en la doble ligadura.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede establecer el siguiente orden de velocidad de oxidación en cetonas esteroideas:

3 ceto > Δ^5 -3 ceto > 7 ceto > 17 ceto > 20 ceto

Este orden de reactividad se ha encontrado también para la --
velocidad de reducción de cetonas similares con hidruro de boro y
sodio⁹⁰.

Se nota también similitud entre los valores de oxidación de
ciclohexanonas sustituidas y el área de absorción integrada del --
carbonilo en el infrarrojo⁹¹.

C O N C L U S I O N E S

- 1.- Se establece que el ácido perbenzoico se descompone en solución clorofórmica por un mecanismo de radicales libres siguiendo una cinética de orden pseudo cero.
- 2.- Se obtiene la ecuación apropiada para determinar la velocidad del ácido de cetonas considerando la descomposición del ácido perbenzoico y se establece la programación adecuada - para obtener la velocidad de oxidación de dos reacciones paralelas por medio de un computador electrónico.
- 3.- Se establece el orden de velocidad de oxidación en las cetonas esteroides.
- 4.- Se propone por primera vez la ayuda anquimérica en la oxidación de cetonas con ácido perbenzoico, así como la participación 1.4 de grupos alquilo como intermediarios en la oxidación de 4 alquil ciclohexanonas. También se postula un ion bromonio 1,2 intermediario en la oxidación de la 2,2 - dibromo colestano.

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

- 1.- I.M. Kolthoff, T.S. Lee y M.A. Mairs. *J. Polymer Sci.*, 2, 199 (1947).
- 2.- S.R. Cohen y J.O. Edwards. *J. Phys. Chem.* 74, 1086 (1960).
- 3.- C.E.H. Bawn y S.F. Mellish. *Trans. Faraday Soc.* 47, 1216 (1960)
- 4.- F. Urbaski y I. Brhta, *Archiv. Kem.* 26, 1267 (1954).
- 5.- A. Kergomar y J.P. Bigow. *Bull. Soc. Chim. France.* 334 (1958).
- 6.- A. Kergomar y J.P. Bigow. *Bull. Soc. Chim. France.* 485 (1956).
- 7.- H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, 3, 107, 492 (1935); *Chem. Rev.* 17, 65 (1935); *Trans. Faraday Soc.* 34, 41 (1938).
- 8.- S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.* 31, 197 (1899).
- 9.- F.G. Edwards. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1265 (1950).
- 10.- G.N. Lewis y S. Mayo. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762 (1926).
- 11.- J.L. Magee, W. Shand y H. Eyring. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 644 - (1941)
- 12.- Lewis, Hasting, Sarett. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2899 (1947).
- 13.- S.L. Friess y N. Farnham. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5518 (1950).
- 14.- S.L. Friess. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 14 (1949).
- 15.- S.L. Friess. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 257 (1949).
- 16.- W. von E. Doering y L. Speers. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5515 (1950)
- 17.- W. von E. Doering y E. Dorfman. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 5595 (1953)
- 18.- Von R. Criegee. *Ann.* 560, 127 (1948).
- 19.- John D. Roberts, J.K. Sanford, F. Sixma, H. Cerfontain y R. - Zagt. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4525 (1954).
- 20.- E.D. Hughes y Uriel G. Shapiro. *J. Chem. Soc.* 1177, 1192 (1937)
- 21.- William G. Young y L.J. Andrews. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 421 (1944).
- 22.- V. Baret Kart y T. Reichstein. *Helv. Chim. Acta.* 25, 821, 1435 (1942).
- 23.- V. Prelog, E. Ruzicha y P. Maister. *Helv. Chim. Acta.* 28, 618, 1651 (1945).

- 24.- W.W. Westerfeld. *J.Biol.Chem.* 143, 177 (1942).
- 25.- R.E. Marker. *J.Am.Chem.Soc.* 62, 650 (1940).
- 26.- H. George. *J.Am.Chem.Soc.* 69, 2899 (1947).
- 27.- H. Heusser, S. Segre y A. Plattner. *Helv.Chim.Acta.* 31, -
1183 (1948).
- 28.- O. Wintersteiner y M. Moore. *J.Am.Chem.Soc.* 64, 1177, 2453
(1942).
- 29.- S. Morr y F. Mukawa. *Bull.Chem.Soc.Japan.* 27, 479 (1954).
- 30.- S.L. Friess. *J.Am.Chem.Soc.* 73, 3968 (1951).
- 31.- A. Basyer y V. Villiger. *Ber.* 32, 3625 (1899). 33, 858 -
(1900).
- 32.- G. Wihlig y G. Dreper. *Ber.* 73, 295 (1940).
- 33.- F.D. Bartlett y J.L. Rice. *J.Am.Chem.Soc.* 75, 5591(1953).
- 34.- H.L. Doering y A.O. Olsen. *J.Am.Chem.Soc.* 75, 5853 (1953).
- 35.- Israel Vogel. *J.Chem.Soc.* 130, 2030 (1928).
- 36.- Charles D. Hurd, Harry Greengard y Arthur S. Roe. *J.Am. -*
Chem.Soc. 61, 3359 (1939).
- 37.- Suietes-Lawsky. *J.Am.Chem.Soc.* 42, 1098 (1920).
- 38.- *M. Bl. Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 110, 27
- 39.- Herbert Henstock. *J. Chem. Soc.* 119, 1461 (1921).
- 40.- F. Krollpfeiffer y W. Schäfer. *Ber.* 56, 624 (1923).
- 41.- G. Wallack. *Ann.* 263, 131 (1891).
- 42.- H.K. Son y K. Mondal. *J. Indian Chem.Soc.* 5, 621 (1928).
- 43.- Charles D. Hurd. *J.Am.Chem.Soc.* 60, 2419 (1938).
- 44.- *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Académie des*
Sciences. 180, 1992.
- 45.- L. Ruzicka, M. Stoll y H. Schinz. *Helv.* 9, 252 (1926).
- 46.- L. Ruzicka, M. Stoll y H. Schinz. *Helv.* 11, 675 (1928).
E.P. Kohler y M. Fishler. *J.Am.Chem.Soc.* 61, 1061 (1939).
- 47.- W.B. Newman y M.D. Ferbaan. *Organic Synthesis* 25, 22-24 -
(1945).

44. - G. Nagaruney y G.H. Bamble. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2409 (1957).
45. - E.F. Bradley y S.O. Fells. *Org. Syntheses, Coll. vol. II*, p. 191. John Wiley and Sons Inc. New York, N.Y.
46. - J.F. Fieser. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 5411 (1953).
47. - K. Hauser y N. Wetlistein. *Helv. Chim. Acta.* 35, 283 (1952).
48. - W.E. Bachmann, W. Cole y A.L. Wilda. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1314 (1941).
49. - V.C.E. Burnop, G.H. Elliot y R.P. Johnson. *J. Chem. Soc.* 727 (1940).
50. - L. Fieser y M. Fieser. *Stearida*, Weisbach Publishing Co. p. 566 (1959).
51. - A.C. Cope, S.W. Fenton y C.F. Spencer. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5886 (1952).
52. - A.C. Cope, R.J. Cotten y G.G. Haller. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3590 (1955).
53. - H.L. Goering, A.C. Olsen y H.H. Zapp. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5371 (1956).
54. - V. Prelog, H.J. Oesch, A.A. Bothner By y J. Morsch. *Helv. Chim. Acta.*, 38, 1095 (1955).
55. - L.N. Owen y P.A. Robins. *J. Chem. Soc.*, 110 (1949).
56. - E.L. Bennet y C. Niemann. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5076 (1952).
57. - H.L. Goering y L.L. Simms. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6270 (1957).
58. - D.S. Noyce y B.N. Bastian. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1246 (1960).
59. - D.S. Noyce y B.R. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 755 (1957).
60. - D.S. Noyce, B.R. Thomas y B.N. Bastian. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 685 (1960).
61. - S. Winstein. *Experientia Suppl. II*, 137 (1956).
62. - S. Winstein, E. Alised, R. Heck y M. Sliak. *Tetrahedron*, 9, 1 (1953).
63. - Dostrovsky y Hughes. *J. Chem. Soc.*, 165 (1941).
64. - P.C. Bartlett. *Bull. Soc. Chim. France*, [1949] C 100 (1949).

70. - J. D. Bartlett y R. Stiles. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2806 (1955).
71. - J. D. Bartlett y H. S. Swain. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2801 (1955).
72. - A. Weinstein y H. Marshall. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1120 (1952).
73. - J. F. Cox y J. O. Knight. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5831 (1952).
74. - R. Kincaid y R. J. Morse. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1133 (1952).
75. - H. C. Brown y R. S. Kornblum. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4570 (1954).
76. - Cox y Rueda, *Acta Cryst.*, 4, 348 (1951).
77. - D. J. Cram y J. A. McCarty. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3866 (1957).
78. - H. U. Simon, H. E. Platner y R. B. Johannessen. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 312 (1951).
79. - H. U. Simon, J. H. Brewster y R. Shechter. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 449 (1954).
80. - E. Morita y J. Imamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4159 (1959).
81. - P. H. Jolly, D. A. Hanner, F. Herling y E. Dobriner. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2424 (1952).
82. - E. J. Carey. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4853 (1953).
83. - A. Furst y H. A. Plattner. *Helv. Chim. Acta.*, 32, 275 (1949).
84. - Benjamin, Schaffer y Collins. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6160 (1957).
85. - S. Winstein y Lunn. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2840 (1939).
86. - Collins. p. 73.
87. - S. Winstein, Cruzada y Ingraham. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 821 (1948).
88. - Cruzada. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5458 (1951).
89. - O. H. Wheeler y J. E. Hales. *Can. J. Chem.*, 36, 1049 (1958).
90. - J. L. Hoes. *J. Org. Chem.*, 26, 2054 (1961).
91. - R. Caplan y J. E. Hudson. *J. Org. Chem.*, 35, 706 (1970).