

720738



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“OXIDACION DEL CICLOHEXENO CON OXIGENO
MOLECULAR CATALIZADA EN FASE HOMOGENEA
POR BETA DICETONATOS METALICOS”

T E S I S
Que para obtener el título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a

ALFONSO MARTIN PEREZ ARELLANO



1990



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS TESIS 1990

ADO U. N. 239

FECHA _____

PROG _____ 252





EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

PRESIDENTE:

DR. RAUL CETINA ROSADO

VOCAL:

DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS

SECRETARIO:

DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ

1er. SUPLENTE:

DR. GUSTAVO GARCIA DE LA MORA

2do. SUPLENTE:

DR. MANUEL MENDEZ STIVALET

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE QUIMICA U.N.A.M., C.U.

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ

ASESOR DE TESIS:

DR. NOE ROSAS ESPINOZA

1990.

INDICE

INTRODUCCION.

PARTE TEORICA.

ANTECEDENTES.

METALES DE TRANSICION

TEORIAS DE ENLACE

FUNDAMENTOS DE CATALISIS HOMOGENEA

PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS.

PROPIEDADES QUIMICAS

PROPIEDADES FISICAS

OXIDACION CON OXIGENO MOLECULAR.

OXIDACION DE COMPUESTOS AROMATICOS

OXIDACION DE OLEFINAS

MECANISMO EN LA TRANSFERENCIA DE
OXIGENO A LAS OLEFINAS.

PARTE EXPERIMENTAL.

RESULTADOS.

ANALISIS CUALITATIVO.

ANALISIS CUANTITATIVO.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N

Las transformaciones oxidativas de diversos grupos funcionales conforman una de las más importantes reacciones en síntesis orgánica⁽¹⁾, debido a que este tipo de procesos son usados tanto a nivel laboratorio como en la Industria en la producción de un gran volumen de compuestos petroquímicos. Algunos de los procesos empleados industrialmente involucran la oxidación catalítica por complejos metálicos de transición y son actualmente desarrollados a nivel mundial.⁽²⁾ - Ahora bien, los procesos de oxidación catalizadas en fase homogénea son utilizados de manera cada vez más frecuente debido a que en estos se emplean condiciones suaves de reacción (presión y temperatura), lo cual conduce a altas eficiencias en los productos mediante un pequeño gasto de energía, además de poseer un alto grado de selectividad.

El tiempo de crisis que vive el mundo y la necesidad de crear y ahorrar energía, obliga a que día con día se busquen nuevas rutas sencillas para la síntesis de compuesto oxigenados estratégicos. El campo de la catálisis ofrece una alternativa atractiva para estos fines, debido al gran ahorro energético que proporciona un proceso catalizado, al presentar una disminución en tiempo de reacción, temperatura y presión en diversos procesos químicos. Así por ejemplo, el proceso Wacker⁽³⁾ opera a temperaturas bajas y presión atmosférica, a diferencia de la oxidación en fase gaseosa del alcohol etílico que se lleva a intervalos de temperatura de 375-500° C y presión elevada, obteniéndose en los dos procesos el mismo producto (acetaldehído), con mejores rendimientos cuando se usa el proceso Wacker.

La oxidación catalítica actualmente abarca tres diferentes campos como son: -
1) La oxidación homogénea en fase líquida, 2) La oxidación heterogénea en fase gaseosa y 3) La oxidación enzimática.

Una reacción catalítica se dice homogénea cuando los reactivos y el catalizador están físicamente en el mismo estado y fase, es decir se distribuyen uniformemente en el sistema. Dicho proceso se ha extendido durante los últimos -

años y está acaparando la atención, debido a los beneficios que han reportado recientes descubrimientos^(4,5). Este tipo de catálisis está relacionado a los avances en la química organometálica⁽⁵⁾, que han permitido estudiar problemas de síntesis y reactividad de este tipo de sistemas de una manera sistemática; esto a su vez, ha facilitado tanto el diseño racional de precursores-catalíticos mediante la variación controlada de las características estéricas y electrónicas de los ligantes como la elucidación de los correspondientes mecanismos catalíticos.

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los que provoca la transformación, constituyendo una fase distinta generalmente sólida. Existen entonces dos fases y una superficie de contacto, efectuándose la reacción en la interfase, siendo el fluido una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas. En este tipo de reacciones por lo menos uno de los reactivos (gas o líquido) debe estar enlazado con la superficie del catalizador (adsorción) y el fenómeno catalítico se induce por el campo de fuerzas del sólido el cual se limita a algunos angstroms de contacto.

Una de las limitaciones cuando se trabaja con sistemas homogéneos es la separación del catalizador de los productos de reacción, problema que está siendo estudiado mediante la inmovilización activa de los complejos de metales de transición en soportes sólidos inertes en el sustrato. A tales sistemas se les denomina homogéneo-heterogéneos y se espera que estos catalizadores híbridos⁽⁶⁾, posean las ventajas de ambos catalizadores tradicionales y muy pocas de sus desventajas.

Ahora bien, la catálisis enzimática tiene un lugar aparte. Los catalizadores enzimáticos son sustancias orgánicas muy complejas, producidas por células vivientes de animales o plantas y llevan a cabo reacciones de importancia vital. Las enzimas son proteínas que contienen muchos aminoácidos y que pueden contener átomos metálicos en su estructura; generalmente trabajan en grupos donde cada una de ellas lleva a cabo un solo paso en una serie de reacciones que pueden comprender 25 o más etapas.

El propósito de este trabajo de investigación se centra en el estudio de

procesos de oxidación para obtener petroquímicos secundarios con condiciones suaves de reacción utilizando catalizadores cuyo metal central se encuentra entre los principales metales de producción nacional⁽²⁾, además de contribuir al estudio de la acción catalítica de diferentes complejos de metales de transición (Ni, Co, Cu, Fe) derivados de B-dicetonas en la oxidación homogénea en fase líquida del ciclohexeno por oxígeno molecular.

PARTE TEORICA

ANTECEDENTES

METALES DE TRANSICION

Los elementos de transición pueden diferenciarse como aquellos que tienen parcialmente llenos sus orbitales d o f , la definición se amplía para incluir también los elementos que tienen orbitales d parcialmente ocupados, en cualquiera de sus estados de oxidación, los elementos de transición presentan propiedades particulares entre las cuales cabe mencionar: 1) Existencia de diferentes estados de oxidación y números de coordinación estables, 2) Capacidad para la formación de enlaces coordinados.

La mayor parte de los elementos de transición exhiben varios estados de oxidación, de los cuales el más estable generalmente corresponde al número de grupo. Esto resulta particularmente cierto para los elementos más pesados de cada uno de estos grupos. En cada uno de ellos y a medida que el número atómico aumenta, los estados de oxidación más altos resultan más predominantes y los más bajos menos. Los estados de oxidación más comunes, aparte de los que corresponden al número de grupo, son el $+2$ y $+3$; en éstos y en el rara vez observado $+1$, el elemento suele constituir enlaces iónicos. En los estados de oxidación más altos, predominan los enlaces covalentes. Debido a esta propiedad se observa que los iones y oxianiones de los metales de transición suele ser coloridos, a diferencia de los cationes, aniones y oxianiones de los elementos representativos, todos los cuales son incoloros, cuando no hay electrones d presentes, como en el Sc^{3+} , o cuando todos los orbitales d están completos, como en el Cd^{1+} , el ion es incoloro. Solamente los iones de los metales de transición con orbitales d parcialmente ocupados exhiben color, y esto es debido a las diversas transiciones electrónicas entre los niveles energéticos.^(7,8) Para poder explicar la segunda propiedad es necesario entender que en la estructura de los compuestos complejos encontramos las siguientes partes:

- 1) La esfera de coordinación (interior), que es una agrupación compuesta de una partícula central (formadora del complejo), es decir, un ion o átomo alrededor del cual se encuentran los ligantes, que son moléculas o iones.

Cuando el ligante es monodentado, el número de ligantes situados alrededor del formador del complejo recibe el nombre de número de coordinación.

- ii) Los iones que se encuentran fuera de los límites de la esfera de coordinación constituyen la esfera exterior del complejo.

Ahora bien, la formación de cada complejo es consecuencia de un tipo de interacción ácido-base Lewis, en donde un átomo con un orbital vacío generalmente un elemento de transición, atrae el par electrónico de otra entidad (el ligante) siendo éste un átomo, ion o molécula que posea un par de electrones sin compartir que pueda donar. Para que ello ocurra, el metal debe poseer orbitales vacantes simétricos disponibles, y de baja energía. Puesto que tales requerimientos los llenan mejor los metales de transición, no es de sorprender que constituyan complejos fácilmente. (7,8) La formación de enlaces coordinados ha sido ampliamente estudiada y se han propuesto diferentes teorías para poder explicar la formación de los complejos metálicos.

TEORIAS DE ENLACE

Para explicar el enlace químico en los complejos, se emplean algunas teorías a saber:

- 1) Teoría de Unión Valencia.

Se presupone que se constituye un enlace covalente coordinado, por cuenta de los pares de electrones aportados por los ligantes y el átomo metálico formador del complejo.

Con el auxilio de este método fue posible explicar la estructura y propiedades de un gran número de compuestos complejos. No obstante, en una serie de casos, este método presenta dificultades; así mismo, es poco útil para las determinaciones cuantitativas.

- 2) Teoría del Campo Cristalino.

Su fundamento lo constituye un modelo puramente electrostático. Sin embargo, a diferencia de la teoría de Kossel y Magnus que también se fun-

damenta en consideraciones electrostáticas, en la Teoría del Campo Cristalino se contemplan cambios en las envolturas electrónicas del ion formador del complejo, que ocurren bajo la acción de los ligantes. Esta teoría resultó extraordinariamente fructífera, y en la actualidad se emplea mucho más que la teoría de Unión Valencia.

3) Teoría del Orbital Molecular

Esta teoría es la contraparte de la teoría del campo cristalino, esto es, aquí la interacción entre el metal y los ligantes, se describe mediante orbitales moleculares formados por superposición de orbitales del grupo ligante y del metal.

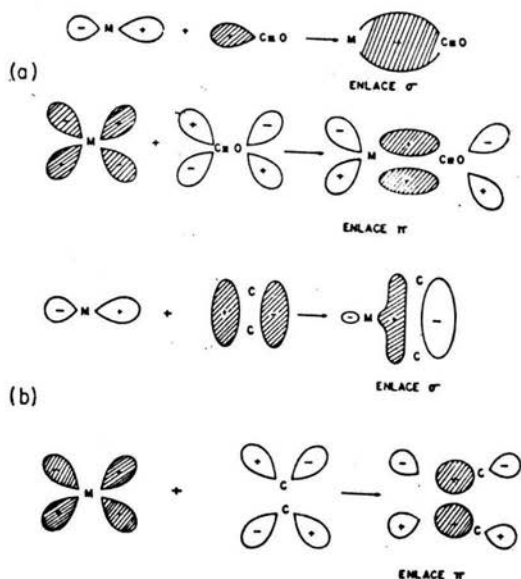
Por otra parte, a pesar de que los dos últimos métodos emplean imágenes físicas que sin duda son muy diferentes, y a pesar de que su forma algebraica es también muy diferente, al menos si se les considera someramente, existe entre ambas una relación fundamental muy estrecha ya que ambas emplean de un modo explícito y riguroso las propiedades de simetría del complejo. Ahora bien en el tratamiento del Campo Cristalino, la dificultad principal es que no se considera la naturaleza parcialmente covalente de los enlaces metal-ligante, y en consecuencia, todos los fenómenos y efectos que tienen su origen en la covalencia no se pueden explicar de ningún modo en la forma simple de esta Teoría. Por otra parte, la teoría del Campo Cristalino proporciona una forma extremadamente simple y sencilla para el tratamiento numérico de muchos aspectos de la estructura electrónica de los complejos, a diferencia de la Teoría del Orbital Molecular, que no permite obtener tan fácilmente resultados numéricos. Es por ello que se desarrolló una teoría del Campo Cristalino modificada, en la cual se pueden transformar empíricamente ciertos parámetros para tener en cuenta los efectos de la covalencia, sin introducir sin embargo, la covalencia en forma explícita en el formalismo de la teoría.

Esta teoría del Campo Cristalino modificada se denominó Teoría del Campo Ligante.

En este sentido, la Teoría del Campo Ligante permite explicar el origen y las consecuencias de la separación de los orbitales interiores de los iones causada por los átomos o iones que los rodean. En resumen la Teoría del Campo Cristalino y del Ligante concentran su atención enteramente sobre los orbi

tales "d" del ion metálico y no aportan ningún dato sobre el comportamiento de los orbitales del metal ni de los orbitales del ligante. Es claro que, - mientras se trate de complejos en los cuales las interacciones metal-ligante no son tan importantes como para mezclar seriamente orbitales del ligante y del metal, este procedimiento no deja de ser razonable. (7,8)

La capa de valencia de los metales de transición, está formada por orbitales ns, np y (n-1) d; la existencia de orbitales "d" parcialmente ocupados permite la formación de enlaces coordinados entre moléculas neutras y el ion metálico central en un complejo. Moléculas como las olefinas, CO, NO (llamados ligantes π -aceptores), son capaces de formar enlaces sinérgicos mediante la donación de densidad electrónica del ligante al metal a través de orbitales de simetría adecuada. Esto da como resultado el debilitamiento de ciertos enlaces por ejemplo: C = C, C = O, etc., lo que hace al sustrato más susceptible a reaccionar, es decir hay una activación del mismo mediante la coordinación al metal, lo anterior puede verse en la fig. 1.



Formación de enlaces sinérgicos metal-carbonilo (a) y metal-olefina (b).

FIGURA 1.

Se ha encontrado empíricamente que los complejos diamagnéticos de metales de transición pueden existir en determinadas concentraciones a temperaturas moderadas, solamente si la capa de valencia del metal contiene 16 a 18 electrones; las reacciones organometálicas, incluyendo reacciones catalíticas, proceden en pasos elementales a través de intermediarios de 16 ó 18 electrones, Aunque podrían citarse excepciones a estos postulados, conocidos como las reglas de Tolman⁽⁹⁾, su aplicación en catálisis homogénea resulta en general muy conveniente.

FUNDAMENTOS DE CATALISIS HOMOGENEA

Los sistemas catalíticos homogéneos han sido estudiados solamente en los últimos 30 años y están relacionados a los avances en la química organometálica, teniendo esta su origen en el descubrimiento del ferroceno en 1951⁽¹⁰⁾. La década siguiente fué dominada por el estudio de las características de enlace y estructuras tales como complejos de ciclobutadieno⁽¹¹⁾ y carbeno.⁽¹²⁾ En este sentido y con el objeto de profundizar en el mecanismo de las reacciones catalíticas, se introducen en los últimos años técnicas de estudio más o menos sofisticadas. El intercambio orto-para de hidrógeno, la utilización de isótopos marcados y el desarrollo del conocimiento de compuesto organometálicos así como la detección de radicales libres han permitido la comprobación de teorías propuestas de la función de un catalizador.

Las Reacciones más importantes en la Catálisis Homogénea.

1. Asociación o Intercambio de ligante.

Dependiendo del grado de insaturación coordinativa del complejo, pueden distinguirse dos mecanismos fundamentales de coordinación de un sustrato a un complejo en un ciclo catalítico:

- a) Asociación directa del sustrato, la cual puede solamente ocurrir en complejos coordinativamente insaturados.

- b) Disociación de un ligante de un complejo de 18 electrones para formar una especie insaturada coordinativamente, capaz de interactuar con el sustrato.

II. Adición Oxidativa.

Se define la adición oxidativa como una reacción en la que un aumento en la esfera de coordinación va acompañado por un aumento en el número de coordinación del metal:



La formación de dos nuevos enlaces sigma covalentes resulta a su vez en un aumento en el número de electrones de valencia.

III. Inserción.

Durante esta reacción el grupo entrante se "inserta" en un enlace metal ligante existente: $\text{Ln M-X} + \text{AB} \longrightarrow \text{Ln M-(AB)-X}$

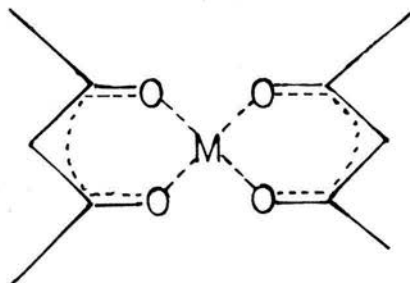
En el estudio de los sistemas catalíticos a base de acetilacetonatos metálicos se observa que están involucradas las reacciones organometálicas antes mencionadas.

FORMACION Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS

DERIVADOS DE LOS BETA-DICETONATOS

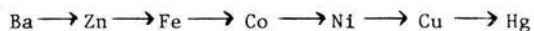
Propiedades Químicas:

La mayor parte de los acetilacetonatos metálicos son polvos cristalinos coloridos, solubles en disolventes orgánicos, el metal central en estos compuestos puede ser di o trivalente. Los acetilacetonatos de metales divalentes son compuestos con un arreglo planar en el anillo y son muy semejantes a los trivalentes dependiendo del metal central.

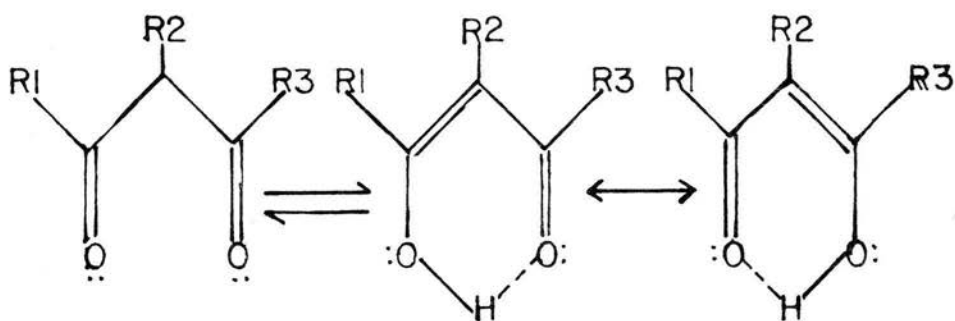


M = Metal Central

La estabilidad del enlace M - O depende de la naturaleza del metal y aumenta con el incremento del carácter electronegativo del mismo, según la siguiente secuencia:



Otra de las características de las Beta-dicetonas es presentar tautomería⁽¹³⁾ con desplazamiento de protón.

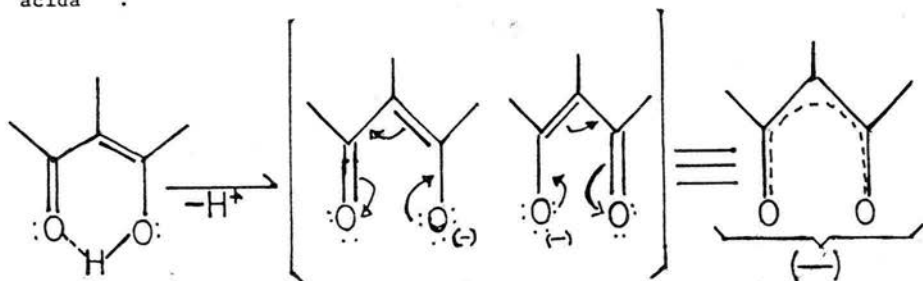


FORMA CETO

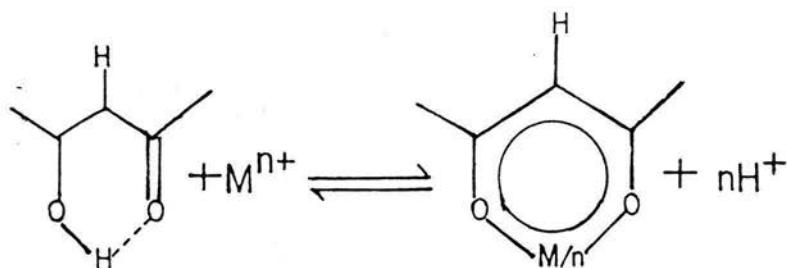
FORMAS ENÓLICAS

Lo anterior es el resultado de la desprotección electrónica que ejercen los - grupos carbonilo $\text{C} = \text{O}$, sobre el átomo de hidrógeno del grupo CHR₂- (hidrógeno alfa a ambos carbonilos), que provoca que surja el sistema conjugado proveniente de un cambio prototrópico (formas ceto y enólicas). Estos tautómeros existen en equilibrio y estructuralmente poseen al configuración cis y una conformación sin (cisoide). Son conocidos una gran cantidad de Beta-dicetonas⁽¹³⁾ con varios sustituyentes en R¹, R² y R³.

La acetilacetona funciona como ligante bidentado a través de su forma enólica-ácida (8).

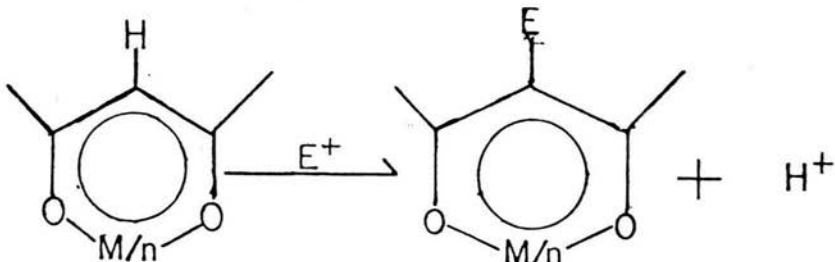


Por tanto, si bajo las condiciones adecuadas de síntesis^(14,15), el átomo de hidrógeno enólico del ligante es reemplazado por un catión metálico de los mencionados se produce un anillo de seis miembros:

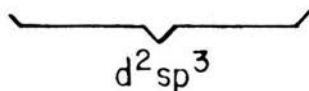
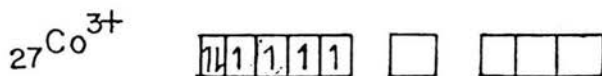
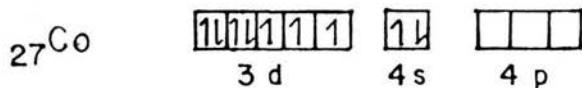
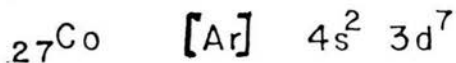


El arreglo anterior posee una estabilidad extraordinaria que es debida en parte al efecto quelato y además a la deslocalización de la nube electrónica en el anillo. El efecto quelato proviene de un factor entrópico que es común a todos los sistemas de este tipo. La deslocalización de la nube electrónica en el anillo ha sido sugerida en función de un cierto carácter aromático^(16,17), esta sugerencia fué hecha en base a algunas características fisicoquímicas tales como constantes de estabilidad⁽¹⁷⁾, a estudios estructurales⁽¹⁸⁻²²⁾ o electrónicos⁽²³⁻²⁶⁾ de los complejos. En estos compuestos los anillos son simétricos⁽⁸⁾ con dos enlaces M-O de igual longitud, dos enlaces C-O idénticos y enlaces C-C también iguales debido a la resonancia. La evidencia de la aromati-

cidad fué confirmada en base a reacciones de sustitución electrofílica⁽¹⁶⁾ -
 similares a las de otros compuestos aromáticos como: pirrol, furano y tiofe-
 no⁽²⁶⁾. Este tipo de reacciones ocurren en el átomo de carbono central del -
 anillo, o sea el carbono 3 (posición gama).⁽²⁷⁾



Si se toma por ejemplo el compuesto $\text{Co}(\text{Ac Ac})_3$ se tiene lo siguiente:



El resultado de lo anterior es la formación de seis orbitales híbridos de igual energía, que son llenados con los electrones provenientes de los átomos de oxígeno de los ligantes. Las propiedades magnéticas del complejo indican que es diamagnético; por lo que respecta a las modificaciones observadas en los ligantes derivados de Betadiconas se ha visto que el variar uno o más sustituyentes del ligante solo interfiere en las longitudes de enlace.

PROPIEDADES FISICAS:

Al estudiar las propiedades físicas de los acetilacetatos metálicos se ha observado que están muy relacionadas con el metal central, por lo cual se empezará describiendo los compuestos de los metales usados en este trabajo que son: Cr, Fe, Ni, Cu, Pd y Co, los cuales presentan un número de coordinación de 4 y 6.

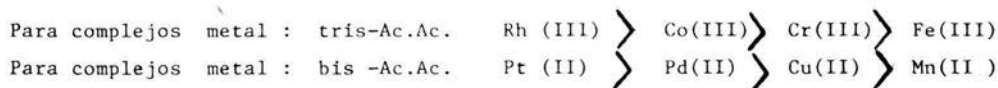
<u>METAL</u>	<u>No.COORDINACION</u>	<u>GEOMETRIA</u>
Fe (III)	6, 4	Octaédrica, tetraédrica
Co (III)	6, 4	Octaédrica, tetraédrica
Ni (III)	4, 4	Cuadrada, tetraédrica
Cu (III)	4, 4, 6	Octaédrica distorsionada.

Por otra parte, la asociación del ligante con el metal afecta el potencial de ionización del complejo como se ve en la siguiente tabla.

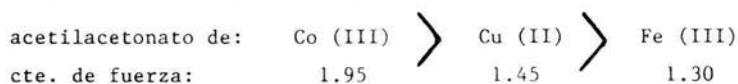
<u>COMPUESTO</u>	<u>M(Ac.Ac.) [ev.]</u>	<u>M(Ac.Ac)₂ [ev.]</u>
Fe(Ac.Ac.) ₃	8.45 ± 0.05	9.4 ± 0.1
Co (Ac.Ac.) ₃	7.80 ± 0.05	10.7 ± 0.3
H (Ac.Ac.)	9.2 ± 0.1	

Estos datos de potenciales de ionización fueron tomados de un estudio de espectroscopia de masas realizado por Bancroft.⁽²³⁾

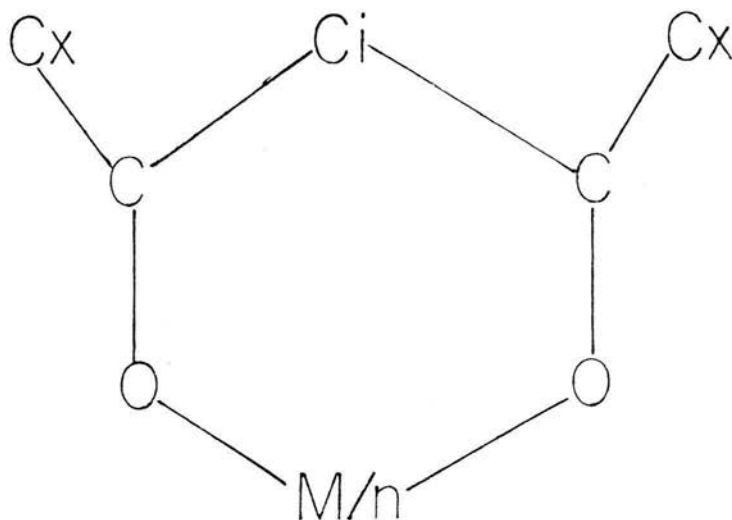
Un estudio de constantes de fuerza del enlace de coordinación Metal-oxígeno - realizado por Mikami, ⁽²¹⁾ indica la siguiente secuencia:



Para los catalizadores usados en este caso:



Otro de los puntos interesantes son las longitudes de enlace Metal-oxígeno las cuales fueron estudiadas por difracción de rayos-X ⁽²²⁾.



COMPLEJO	DISTANCIA INTERATOMICA(A°)				ANGULOS INTERATOMICOS				
	M-O	O - C	C-Ci	C-C _x	OMO	MOC	OCC _i	CC _i C	OC _i
Fe(Ac Ac.) ₃	1.95	1.28	1.39	1.53	89	132	119	133	
Co(Ac.Ac.) ₃	1.90	1.26	1.38	1.53	97	122	127	125	113
Ni(Ac.Ac.) ₂	1.91	1.29	1.41	1.50	92	127	125	122	114
Cu(Ac.Ac.) ₂	1.95	1.27	1.44	1.51	90	130	123	124	117

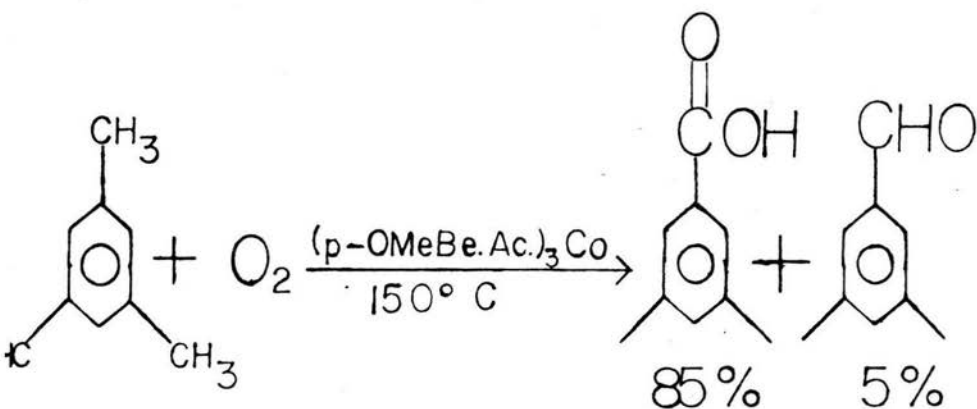
OXIDACION CON OXIGENO MOLECULAR

La oxidación en fase líquida de hidrocarburos por oxígeno molecular constituye la base de una amplia variedad de procesos petroquímicos⁽²⁸⁾, incluyendo la manufactura de fenol y acetona a partir de cumeno, acetaldehído y acetato de vinilo a partir de etileno, etc. La mayoría de estos procesos se llevan a cabo mediante la utilización de complejos de metales de transición con el objeto de alcanzar una máxima selectividad y una alta eficiencia en los productos de reacción.

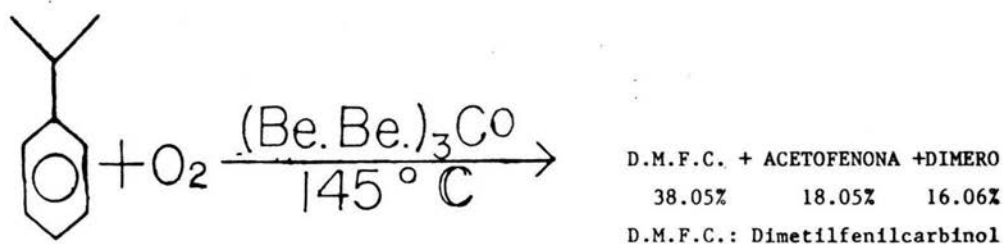
Las reacciones de oxidación por acetilacetatos metálicos han sido estudiadas ampliamente en varios hidrocarburos como son:

1) Oxidación de compuestos aromáticos:

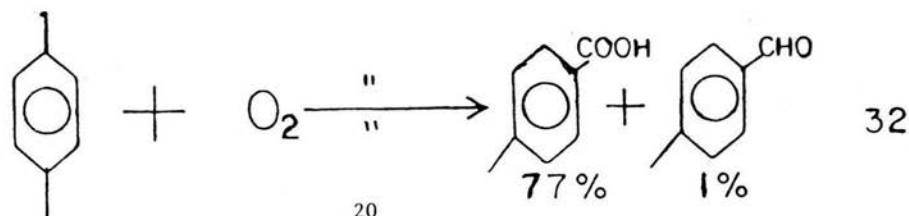
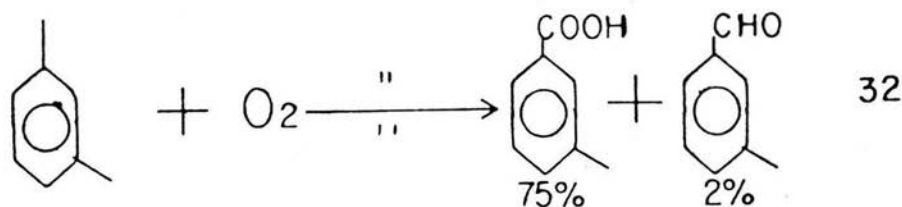
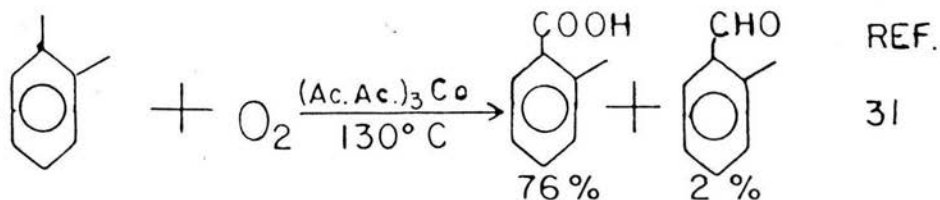
- a) - La oxidación del mesitileno (1, 3, 5-trimetilbenceno) se lleva a cabo mediante el uso del catalizador p-metoxibenzoilacetato de cobalto (III), a una temperatura de 150° C y a presión atmosférica durante 25 horas.⁽²⁹⁾



- b) - Oxidación de cumeno (isopropilbenceno) realizados a una temperatura - de 145° C, presión atmosférica y durante 30 horas. (30)

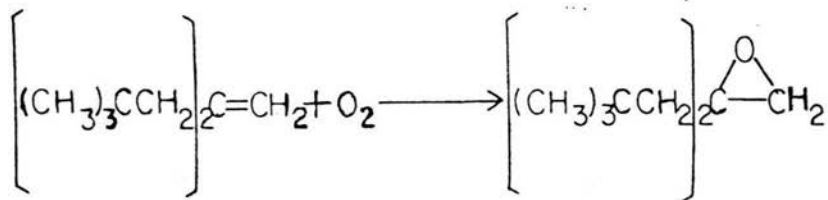


- c) - El uso de complejos metálicos derivados de B-dicetonas en la oxidación de Xilenos da como resultado una reacción altamente selectiva - con altos rendimientos. La reacción es llevada a cabo a una temperatura de 130° C durante 40 horas y a presión atmosférica.

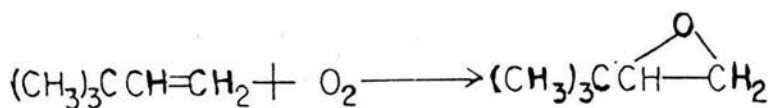


2) Epoxidación de olefinas:

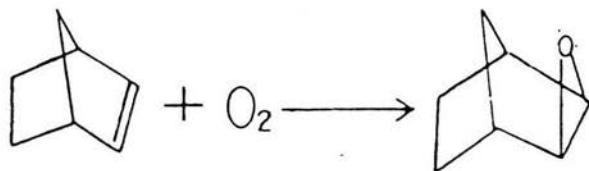
- a) La reacción del acetilacetato de cobalto(III) con exceso de 1,1-dinopentil-etileno en benceno, a 10 atmósferas, oxígeno y 77° C, produce óxido de 1,1-dinopentil etileno, después de 17 hrs.



- b) La reacción del ter-butileno a 95° C produce óxido de ter-butileno en 36 horas.



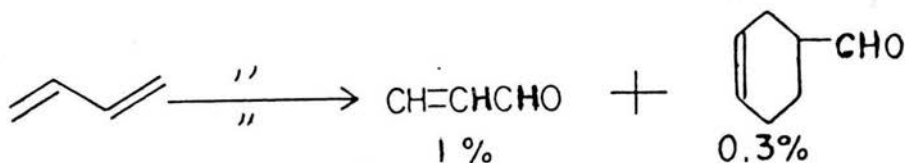
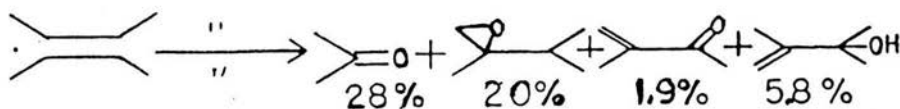
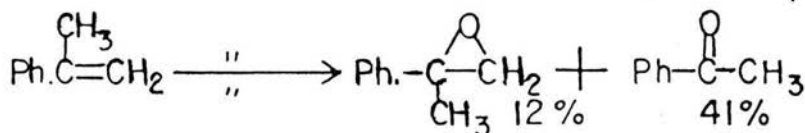
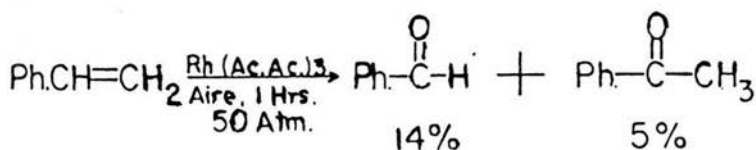
- c) La oxidación del norbornileno es realizada en una solución de benceno/norbornileno con oxígeno en presencia de $\text{Co}(\text{ac. ac})_3$ a 70° C y 18 horas de reacción, con una conversión del 95% de producto oxidado: óxido de exo-norbornileno. (33)



Estudios realizados en 1983 por Helmut Bonnemann⁽³⁴⁾ y por Furhop⁽³⁵⁾, relacionados con la oxidación de olefinas por aire y presión de 50 bar a una temperatura de 80°C, usando complejos de Rh, Pt derivados de B-dicetonas obtuvieron los siguientes resultados:

ALQUENO

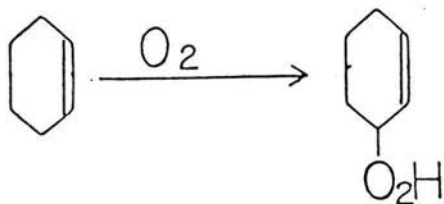
PRODUCTO
(% CONVERSION)



Las reacciones de oxidación por acetilacetatos metálicos que se han citado proporcionan mucha información para entender los posibles mecanismos de reacción involucrados.

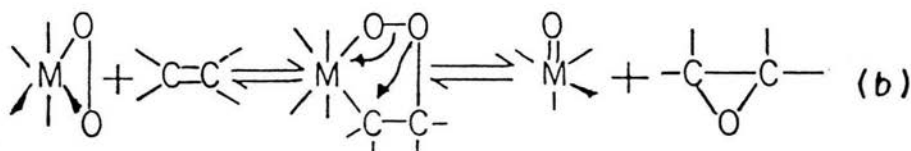
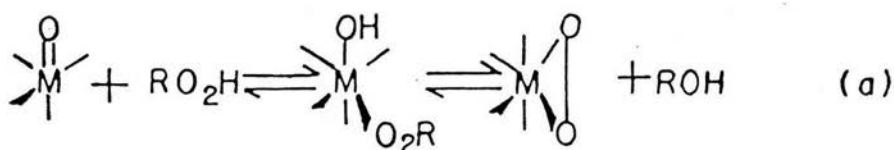
MECANISMOS EN LA TRANSFERENCIA DE OXIGENO A LAS OLEFINAS.

Trabajos pioneros de Backstöm⁽³⁶⁾ demostrarón que la autooxidación en fase líquida es una reacción en cadena, posteriormente Grieyee⁽³⁷⁾ hace importantes contribuciones en 1939 en donde demostró que el producto primario de la autooxidación del ciclohexeno es el hidroperóxido alílico.



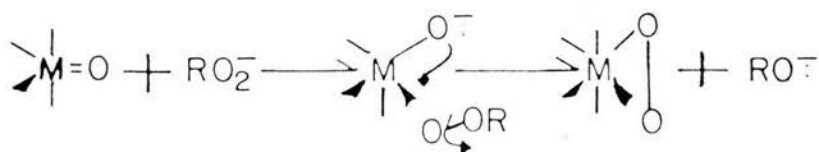
Por otro lado, el conocimiento de la relación que hay entre el metal del catalizador y el oxígeno han permitido proponer dos tipos de mecanismos generales para la autooxidación.⁽³⁸⁾

El primero es que el hidroperoxido es convertido a un peroxometal intermedio.

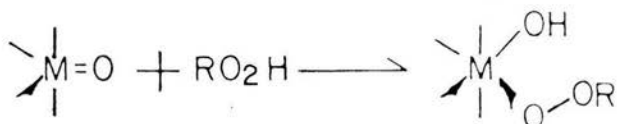


Otros trabajos⁽³⁹⁾ han presentado evidencia en favor a los intermediarios peroxometal en presencia de bases orgánicas con influencia del pH. en la actividad de los intermediarios⁽⁴⁰⁾.

pH básico:

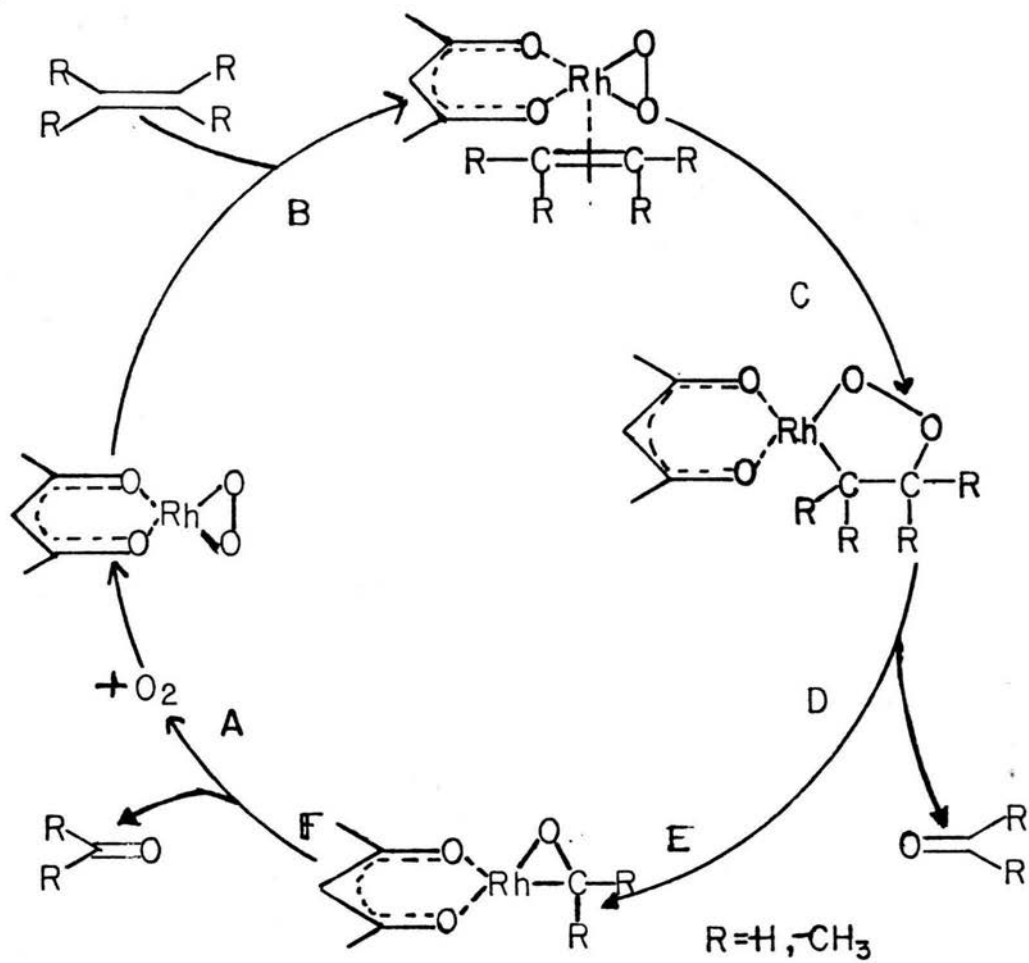


pH ácido

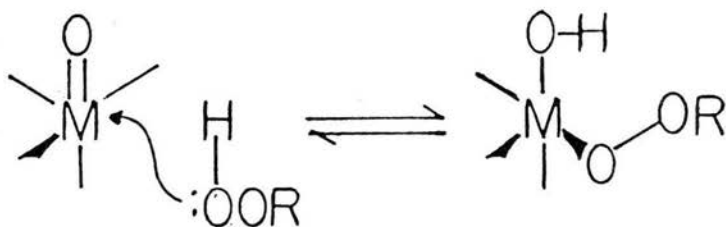


Es interesante la adición de bases a diferentes sistemas para observar las desventajas en la selectividad⁽⁴¹⁾.

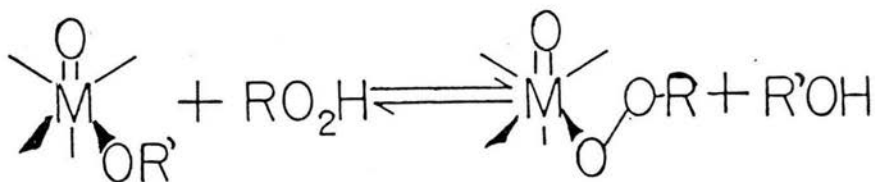
Estudios realizados por Helmut Bönemann⁽³⁴⁾ demuestran que catalizadores de Rodio con ligantes de acetilacetona se comportan vía la formación de un peroxometal como se aprecia en el siguiente esquema.



El segundo mecanismo involucra directamente al alquilhiperóxido en la transferencia de oxígeno. Y presenta tres formas distintas de activación:
 El complejo involucrado es formado por la adición de RO₂H a la función M=O de la siguiente manera:

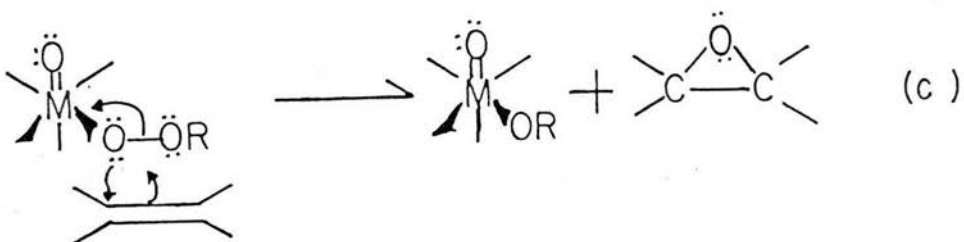
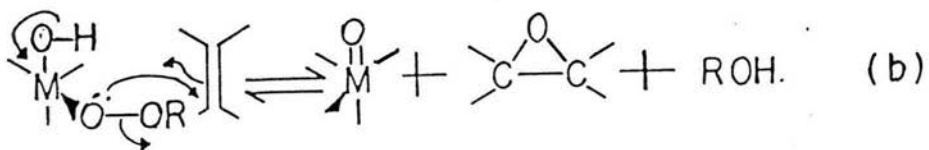
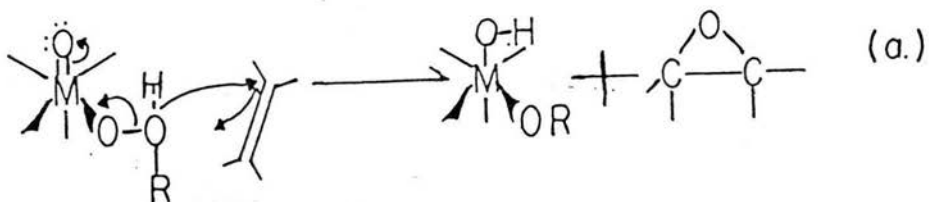


o por el desplazamiento del ligante del oxometal:

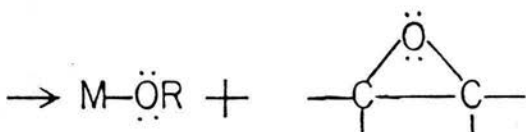
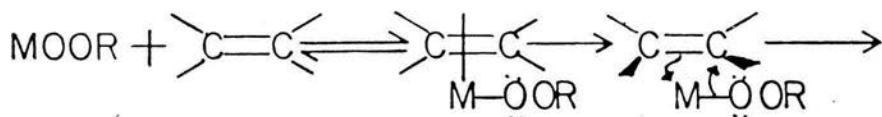


DONDE R = -H, - CH₃

El complejo producido puede atacar a la olefina de tres maneras distintas. (42,-
43, 44).



Un tercer tipo de mecanismo involucra un ataque nucleofílico intramolecular del ligante alquilperoxo al doble enlace de la olefina, propuesto por Mi -
moun. (45)



Sharpless⁽⁴⁴⁾ da evidencia a favor del segundo mecanismo debido al efecto estérico de los sustituyentes en el metal.

Los ejemplos mostrados durante esta parte ponen de manifiesto la aplicación de derivados metálicos de B-dicetonas, como precursores catalíticos en la oxidación de sustratos insaturados y de derivados alquil aromáticos. Lo anterior fue tomado como punto de partida para el estudio realizado en este trabajo, cuyo objetivo primordial fue el de evaluar la actividad de una serie de derivados metálicos de B-dicetonas en la oxidación de ciclohexeno.

PARTE EXPERIMENTAL

1.-APARATOS

Los espectros en el infrarrojo fueron registrados en un espectrometro Nicolet 5SX en pastilla de KBr.

Los espectros de resonancia Magnética Nuclear se determinaron en un espectrometro FT-80 utilizando CDCl_3 como disolvente y T.M.S. como referencia interna.

Las mezclas de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases ----- HEWLETT PACKARD 5890 A, con detector de ionización, columna de metilsilicon de 25m de longitud y 0.32 mm de diámetro. El gas acarreador usado fue N_2 y las condiciones de operación fueron: Temperatura programada de 80°C 2 min y $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 180°C .

Los análisis por cromatografía de gases-Espectrometría de masas fueron llevados a cabo en un equipo HEWLETT PACKARD 5985 GC/MS System modelo 5985D en las mismas condiciones del análisis cromatográfico.

2.- PURIFICACION DE DISOLVENTES.

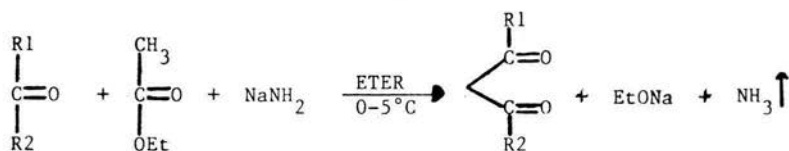
El benceno se pasa a través de una columna empacada con alumina, se recibe en un matraz de bola de 2000 ml al cual se adiciona sodio metálico y benzofenona como indicador; el matraz se coloca a reflujo bajo N_2 hasta coloración azul persistente y se destila conservandolo en tubos de Schlenk. El tolueno se purifica por destilación, desechando la parte inicial que presenta turbidez y se conserva también en tubos de Schlenk. El eter es tratado con CaCl_2 durante 24H. despues es pasado a través de una columna empacada con alumina, recibida en un matraz donde se adiciona sodio metalico en alambre y benzofenona, se coloca a reflujo hasta coloración azul persistente, se destila para ser utilizado inmediatamente.

3.- SINTESIS DE PRECURSORES CATALITICOS

Los complejos utilizados tienen la fórmula general siguiente; $M(X.Y.)_n$, donde M es igual a Cr, Fe, Ni, Pd y Cu; y $(X.Y.)_n$ representa los ligantes: Ac.Ac.-acetilacetona, Be.Ac.-benzoilacetona y el Be.Be.-dibenzoilmetano.

a).- OBTENCION DEL LIGANTE:

La reacción general de obtención del ligante es la siguiente:



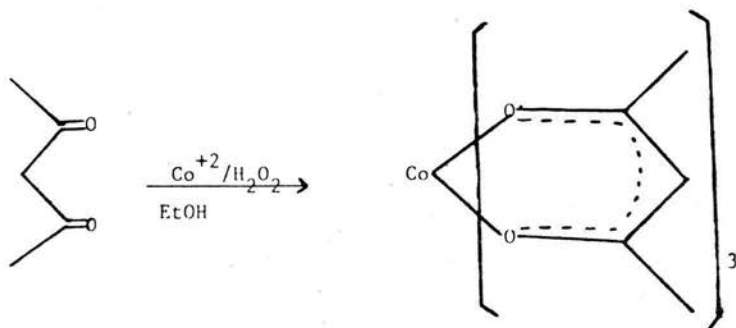
En donde: R1= --- , $-\text{CH}_3$

R2= --- , $-\text{CH}_3$

Se hacen reaccionar 0.2 moles de cetona con 0.21 moles de acetato de etilo, que se disuelven previamente en éter anhidro. Mediante una agitación constante se va adicionando a la mezcla anterior 0.51 moles de sodamida muy lentamente y a baja temperatura debido a que la reacción es exotérmica. Después de un tiempo se solidifica una masa espesa de la sal sódica; esta se disuelve en agua helada, separándose dos capas, se elimina la capa acuosa y de la solución etérea se obtiene el producto.

b).- OBTENCION DE COMPLEJOS METALICOS DE B-DICETONAS.

La reacción general de obtención es la siguiente:



Se mezclan 0.02 moles de carbonato de cobalto con la B-dicetona obtenida previamente, la mezcla anterior se disuelve en etanol; se calienta con agitación constante y se le adiciona agua oxigenada al 30% en forma lenta para lograr una oxiaución completa del metal hasta cobalto III; esto da como resultado una coloración característica en cada uno de los complejos debido a los diferentes tipos de B-dicetonas utilizadas.

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

4.- PRUEBAS CATALITICAS

Las pruebas catalíticas fuerón realizadas en el reactor representado en la figura " A " el cual consta de un matraz equipado con una columna ví--- greux de 25 cm de longitud, empacada con tubos de vidrio y un refrigerante - en posición de reflujo; el matraz de reacción tiene una entrada lateral para burbujear oxígeno, que es pasado previamente por un medidor de flujo el cual mantiene una cantidad constante de gas en cada experiencia.

Un experimento típico es el siguiente:

(0.0487 mol) 4 gr de sustrato recién destilado (CICLOHEXENO) fueron disueltos en 35 ml del disolvente (BENZENO O TOLUENO), a esta mezcla se adicionaron $(4.8 \cdot 10^{-5}$ moles) del precursor catalítico y puestos a reflujo con corriente de O_2 durante diferentes intervalos de tiempo al cabo de los cuales el --- producto de la reacción fue analizado por cromatografía en fase vapor.

La separación e identificación de los productos de reacción se efectuó por destilación a presión reducida y posterior análisis por espectroscopia en el I.R., Cromatografía de gases- espectroscopia de masas y R.M.N. (figuras 1,2 y 3).

Una vez identificados los productos de la reacción se procedió a buscar las condiciones óptimas de la misma, estudiando los siguientes parámetros del proceso:

- a) Efecto del tiempo de reacción.
- b) Efecto de la temperatura
- c) Efecto del disolvente
- d) Efecto del ligante
- e) Efecto del número de oxidación del metal central
- f) Efecto del metal
- g) Efecto de la relación catalizador/sustrato.

Para el estudio del efecto del ligante en la reacción se utilizaron los siguientes catalizadores: $(Ac.Ac.)_3Co$, $(Be.Ac.)_3Co$ y $(Be.Be.)_3$; para el estudio del parámetro "e" se utilizó el $(Ac.Ac.)_3Co$ y el $(Ac.Ac.)_2Co$ como catalizadores. Para evaluar el parámetro "f" fueron usados los acetilacetatos de :Ni,Co,Fe,Cu, Cr y Pd; así como para evaluar el parámetro "g" se utilizaron relaciones molares de sustrato/catalizador que van de 100/1 a 1000/1.

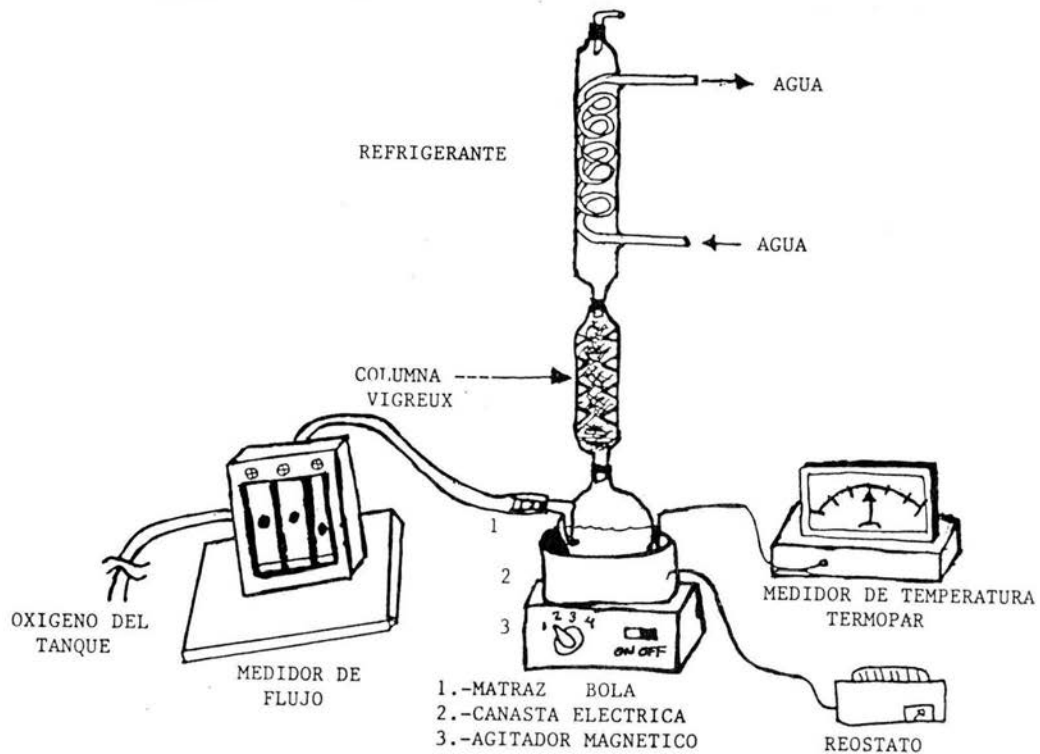


FIGURA A.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos fueron divididos en dos partes; los primeros enfocados al análisis cualitativo, basado en la interpretación de los datos obtenidos por medio de la espectroscopía (I.R., E.M., R.M.N.) y los posteriores resultados se enfocaron al análisis cuantitativo, basado en las comparaciones presentadas al variar una o mas de las características del catalizador usado en esta parte del trabajo experimental.

ANALISIS CUALITATIVO

En esta parte solo se tratarán los puntos observados para la identificación de los productos de oxidación por los medios espectroscopicos siguientes: La espectroscopía en el infrarojo, la resonancia magnetica nuclear de protón y la espectrometría de masas.

Espectroscopía en el Infrarojo:

El I.R. de la mezcla de reacción se ve en la figura 1 y 1A(Expansión), donde se muestra una banda en 3023 cm^{-1} asignada a la vibración $\nu_{\text{C-H}}$ insaturado, la cual es comprobada por la banda en 1684 cm^{-1} característica de la vibración $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, las bandas en $2935, 2864$ y 2837 cm^{-1} corresponden a la vibración $\nu_{\text{C-H}}$ saturado. En 1669 y 1684 cm^{-1} se observan dos bandas intensas características de la vibración $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. En $3440, 3459$ y 3490 cm^{-1} aparecen bandas atribuidas a la vibración $\nu_{\text{O-H}}$ de un alcohol, corroborada con la banda en 1064 cm^{-1} debida a la vibración $\nu_{\text{C-O}}$.

Resonancia Magnetica Nuclear:

La mezcla de reacción analizada por R.M.N. se encuentra en la figura 2, de la cual se pudo obtener la siguiente tabla:

CARACTERISTICAS DE LA R.M.N., BASADAS EN LA LITERATURA Y CONFIRMADAS CON LO OBSERVADO EXPERIMENTALMENTE.

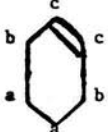
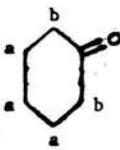
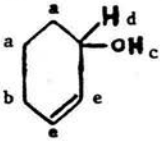
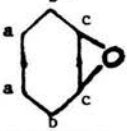
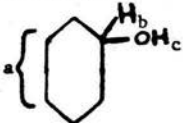
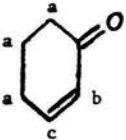
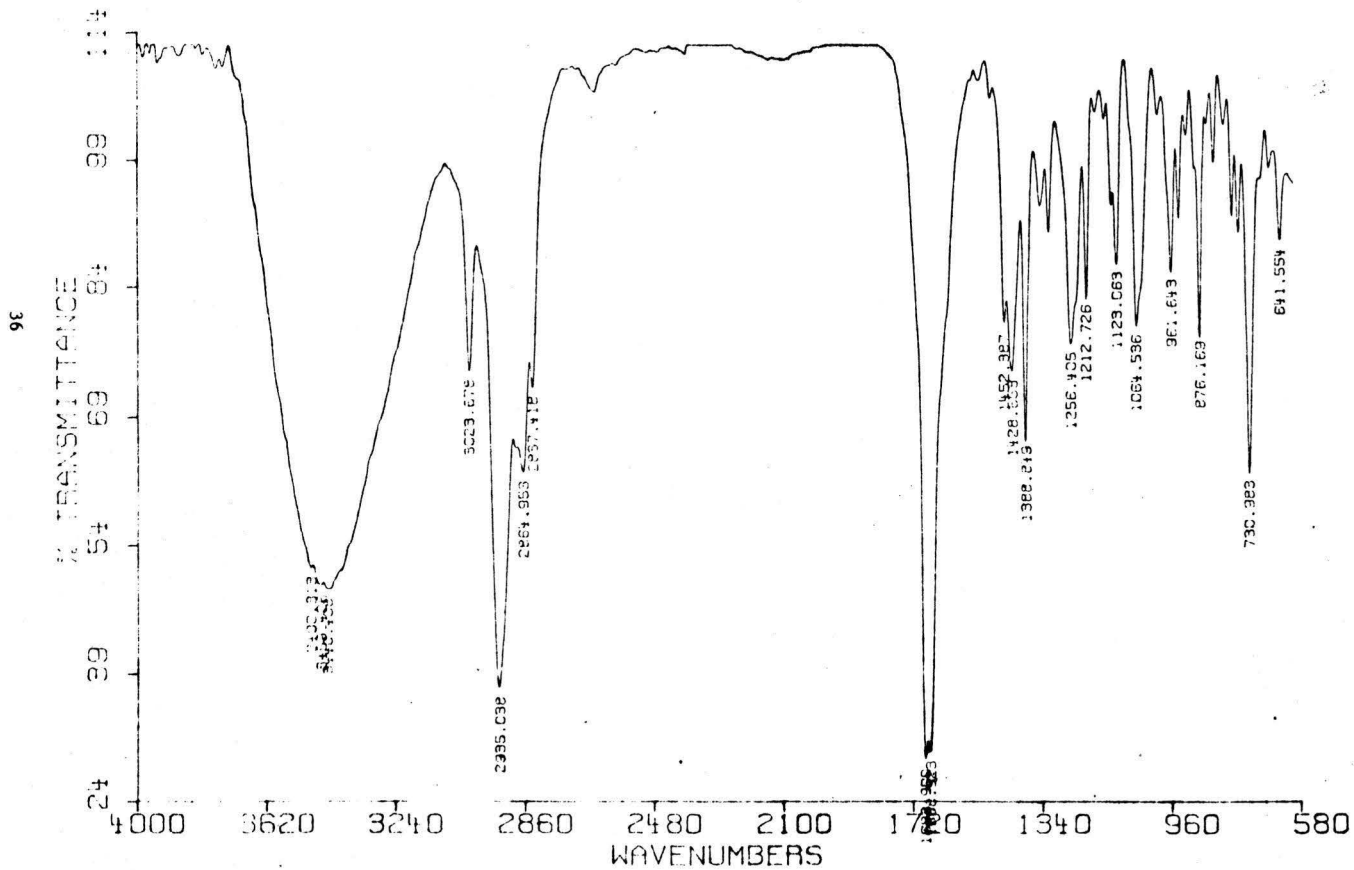
CUESTO	HIDROGENO X	PPM TEORICO ⁽⁴⁶⁾	PPM EXPERIMENTAL
CICLOHEXENO	a b c	1.62 1.97 5.58	1.70 2.00 5.62
			
CICLOHEXANONA	a b	1.79 2.25	2.00 2.35
			
2-CICLOHEXEN-1-OL	a b c d e	1.0-1.75 1.89 3.74 4.04 5.69	1.69 2.00 ---- 4.15 5.75
			
OXIDO DE CICLOHEXENO	a b c	0.91-1.60 1.82 2.94	1.33 2.00 3.10
			
CICLOHEXANOL	a b c	0.83-2.43 3.49 4.20	1.5-1.7 3.57 ----
			
2-CICLOHEXEN-1-ONA	a b c	1.72-2.58 5.88 6.91	2.3-2.50 6.00 7.00
			

FIGURA # 1
N. ROSAS A32 PELICULA 19/1/90 TORRES



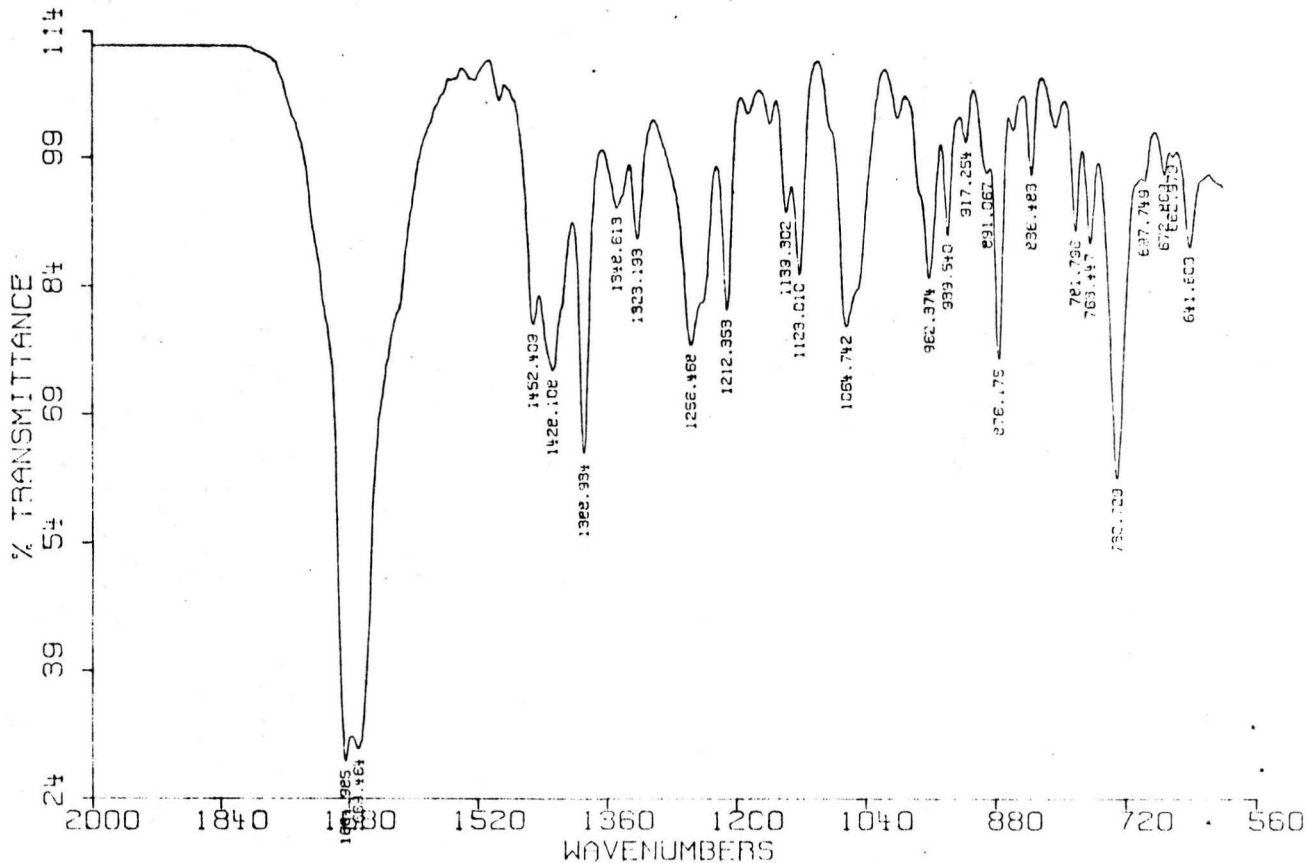
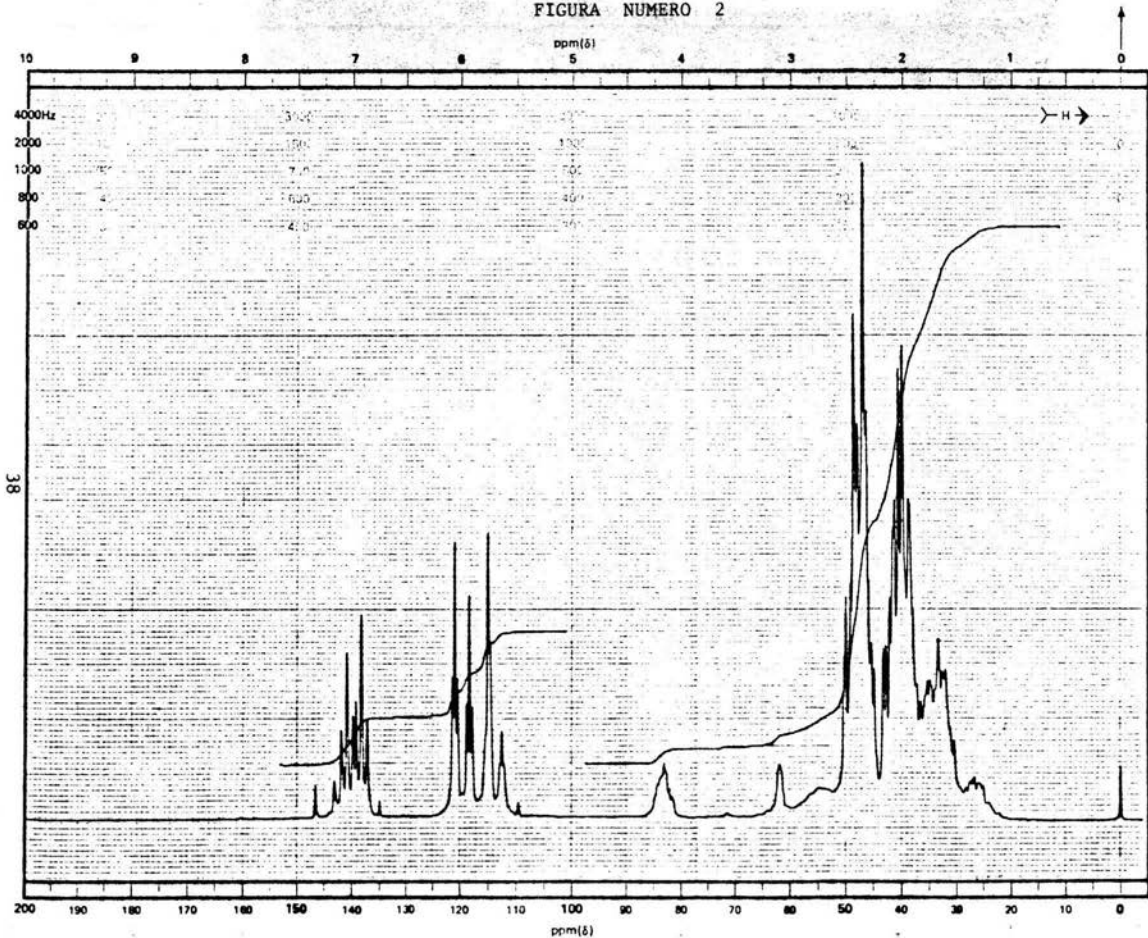


FIGURA NUMERO 2



CFT-20
 SPECTRUM NO. 576
 OPERATOR W DATE 11/11/57
 SAMPLE W-140
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm

A-1-10

NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P
 LOCK: INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL 13C
 SPIN RATE _____ rpm. TEMP. _____ °C

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 50
 ACQUISITION TIME (AT) 5 sec.
 PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec.
 PULSE DELAY (PD) _____ sec.
 DATA POINTS (DP) _____

TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____
 DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) 500 Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) 100

W WILMAD GLASS CO., INC.
 U.S. Pat. 40 and Oak Road
 BUENA VISTA, U.S.A.
 PRINTED IN U.S.A. #4-10-58 CHART NO. WCV-20

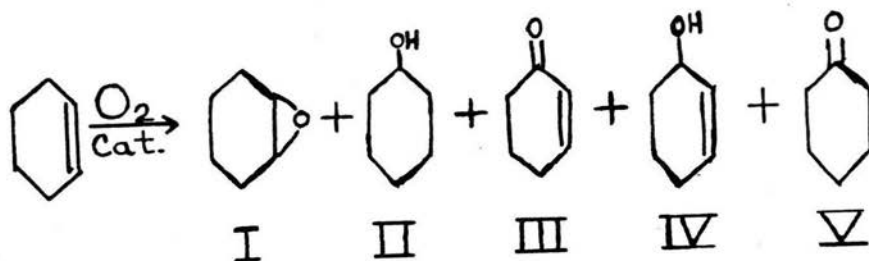
Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.

La mezcla de reacción fue analizada por cromatografía de gases-espectrometría de masas. Los productos fueron identificados en base a su peso molecular y se enlistan adelante con el tiempo de retención.

TIEMPO DE RETENCION(minutos)	PM	COMPUESTO
1.79	82.15	CICLOHEXENO
2.56	98.15	OXIDO DE CICLOHEXENO
3.80	100.16	CICLOHEXANOL
4.21	96.13	2-CICLOHEXEN-1-ONA
5.00	98.15	2-CICLOHEXEN-1-OL
7.08	98.15	CICLOHEXANONA.

ANALISIS CUANTITATIVO:

Como se vio en la parte del análisis cualitativo, la oxidación de ciclohexeno con oxígeno molecular y un B-dicetonato metálico como precursor catalítico da los siguientes productos:



En la gráfica " A " y en las tablas 1 a la 3 se consignan los resultados observados al variar el tiempo de reacción con respecto a los demás parámetros que se mantuvieron constantes durante la experiencia, como son: Temperatura de reflujo del disolvente, presión atmosférica y $\text{Co}(\text{Ac. Ac.})_3$ como catalizador en una relación molar de 1000:1 (Sustrato-Catalizador). El mejor rendimiento para los productos de oxidación fue obtenido en 12 horas, al aumentar el tiempo se encontró una alta proporción de productos de alto peso molecular; por lo que el estudio se restringe al intervalo de tiempo mencionado.

T A B L A 1

TIEMPO DE REACCION	% CONVERSION TOTAL	% PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
3 HRS.	2	0.10	0.55	0.60	----	0.04
4 HRS.	3	0.15	0.80	1.12	----	0.20
5 HRS.	4	0.27	1.56	1.69	----	0.24
6 HRS.	7	0.33	1.40	2.40	0.05	2.00
12 HRS.	49	3.30	12.6	26.3	0.80	1.00

TEMPERATURA = 60°C

$\text{Co}(\text{Ac. Ac.})_3$ 1000:1

DISOLVENTE BENCENO

SUSTRATO: CICLOHEXENO.

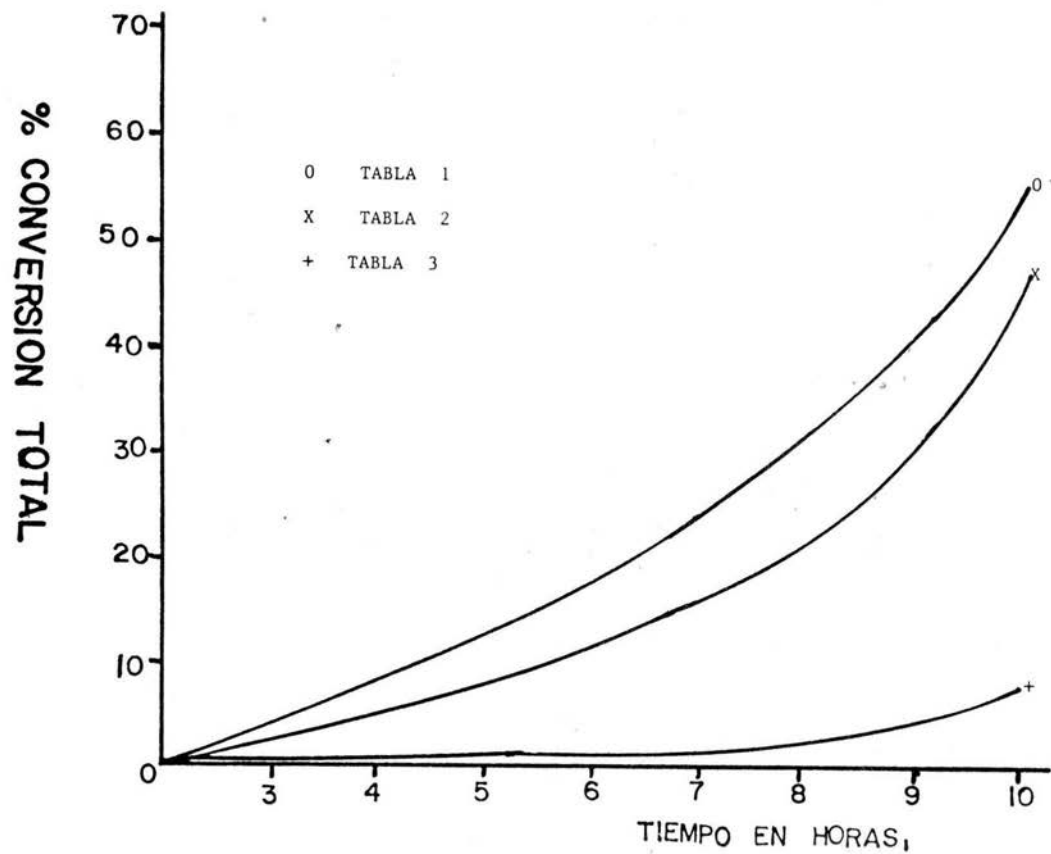
T A B L A 2

TIEMPO DE REACCION	% CONVERSION TOTAL	% PRODUCTOS.				
		I	II	III	IV	V
3 HRS.	0	----	----	----	----	----
4 HRS.	7.9	0.31	1.79	3.64	0.01	0.01
5 HRS.	9.4	1.54	1.03	2.22	0.10	0.33
6 HRS.	18.7	1.47	5.45	10.3	0.50	0.16
12 HRS.	57.5	3.50	14.8	32.8	0.50	2.70

TEMPERATURA = 70° C

CICLOHEXENO

$\text{Co}(\text{Ac. Ac.})_3$



GRAFICA "A"

T A B L A 3

TIEMPO DE REACCION	% CONVERSION TOTAL	% PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
3 HRS.	0	----	----	----	----	----
4 HRS.	1.34	0.05	0.02	0.95	----	0.01
5 HRS.	6.12	0.03	0.19	2.67	1.22	0.61
6 HRS.	6.34	0.89	1.07	3.79	0.04	0.02
12 HRS.	7.89	1.05	1.62	3.86	0.30	0.85

TEMPERATURA = 80°C DISOLVENTE BENCENO Ni(Ac.Ac.)₂

1000:1

PRESION ATMOSFERICA.

Al determinar el tiempo de reacción óptimo se prosiguió con el estudio de la temperatura para lo cual se escogieron diferentes intervalos; los resultados obtenidos se representan en la gráfica " B " y se encuentran en las tablas 4,5 y 6, usando Co(Ac.Ac.)₃ como catalizador en una relación molar de 1000:1 y 12 horas de reacción, observandose que la mejor temperatura es la de reflujo del disolvente en cada caso (70-80°C para el ciclohexeno, ---- 80-90°C para el benceno y de 100-110°C para el tolueno), como puede observarse que el tolueno presenta un mayor porcentaje de conversión en la reacción de oxidación. Con estos parametros determinados (Tiempo de reacción, temperatura y disolvente), se penso en variar la presión del sistema, lo cual finalmente no se realizó porque los resultados obtenidos son aceptables, ya que la finalidad de este trábajo fué la de encontrar condiciones suaves de reacción como las que se obtuvieron hasta este punto.

Al observar los productos de oxidación se ve que el compuesto III es el que se presenta en mayor proporción, la secuencia es la siguiente de mayor a menor porcentaje(gráfica " C "):



T A B L A 4

TEMPERATURA ° C	% DE CONVERSION TOTAL	% PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
25	0	----	----	----	----	----
60	11.2	0.05	0.30	10.0	0.70	0.04
70	57.5	3.50	14.8	32.8	0.50	2.70

12 HORAS DE REACCION

Co(Ac.Ac.)₃

1000:1

DISOLVENTE CICLOHEXENO

PRESION ATMOSFERICA

T A B L A 5

TEMPERATURA ° C	% DE CONVERSION TOTAL	% PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
25	0	----	----	----	----	----
60	5.3	0.20	0.05	1.48	0.50	1.62
80	49.0	3.30	12.6	26.3	0.80	1.00

12 HORAS DE REACCION

Co(Ac.Ac.)₃

1000:1

DISOLVENTE BENCENO

PRESION ATMOSFERICA.

T A B L A 6

TEMPERATURA ° C	% DE CONVERSION TOTAL	% PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
25	0	----	----	----	----	----
60	13	1.0	3.0	5.0	1.0	1.0
100	89	8.60	20.0	39.0	11.0	8.0

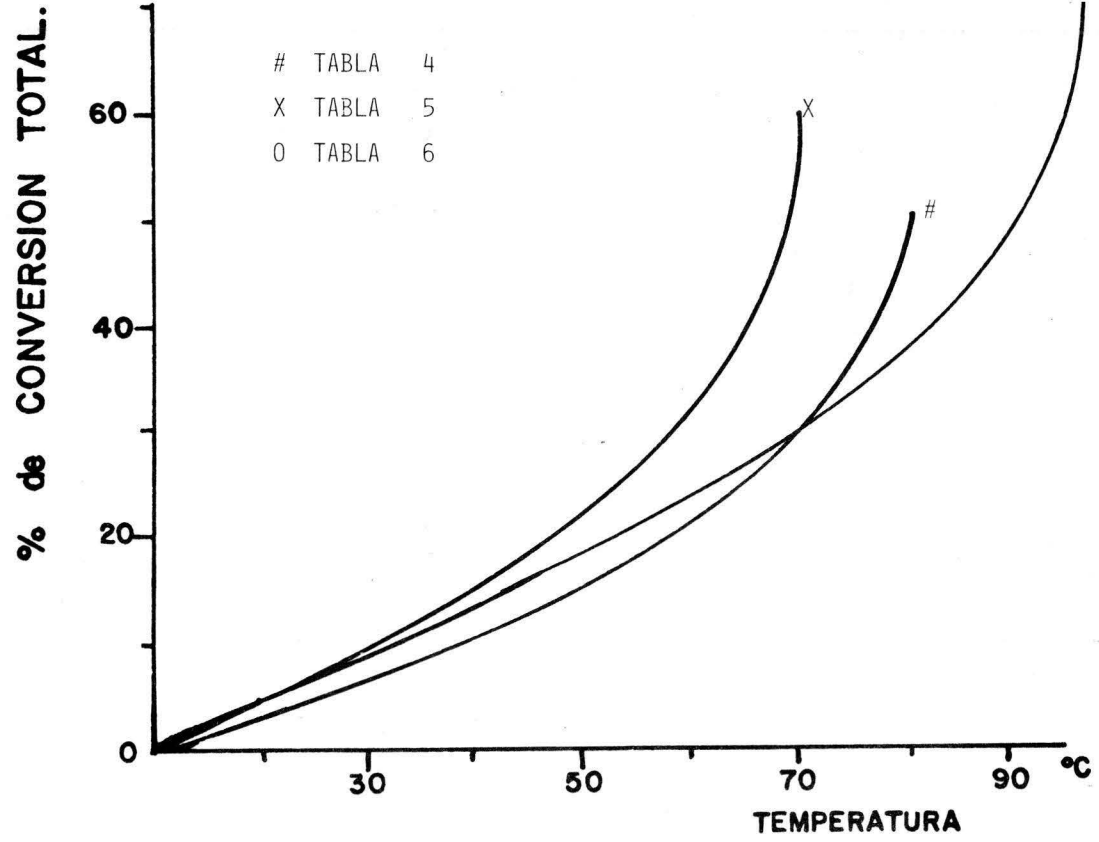
12 HORAS DE REACCION

Co(Ac.Ac.)₃

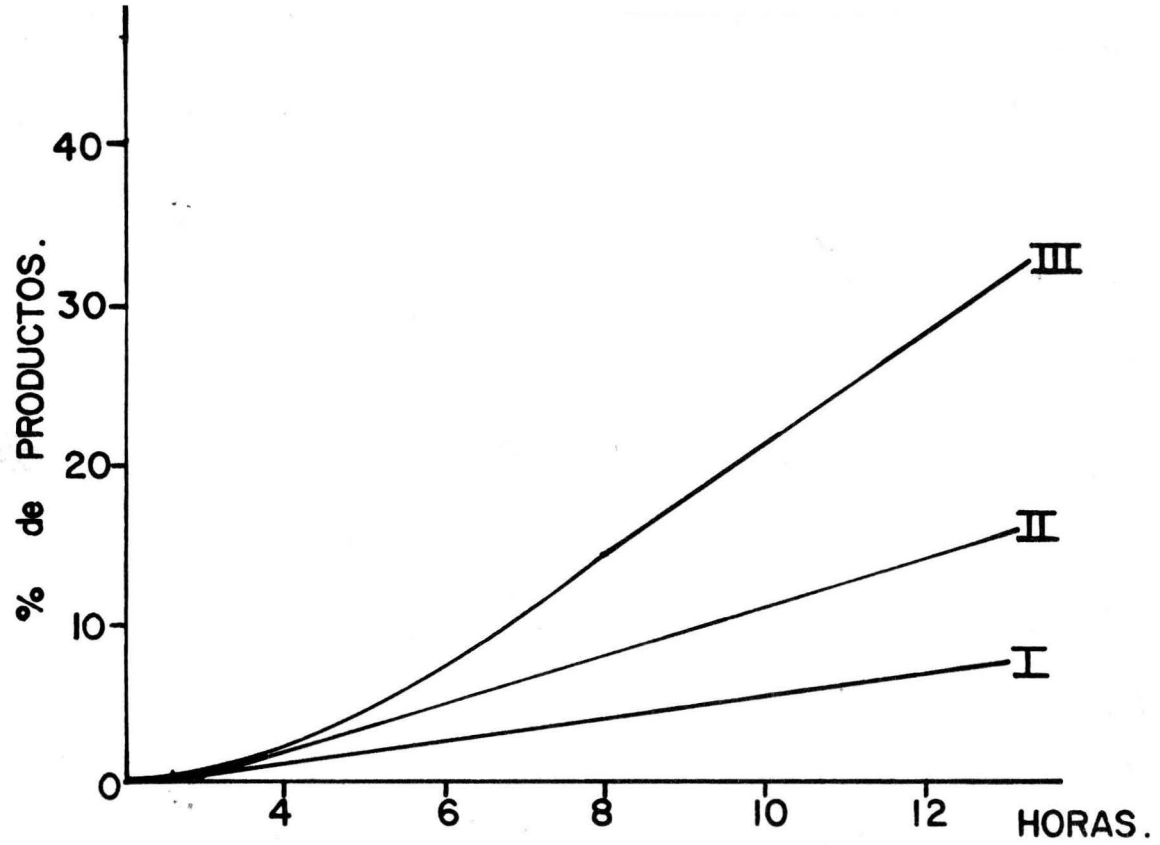
1000:1

DISOLVENTE TOLUENO.

PRESION ATMOSFERICA.

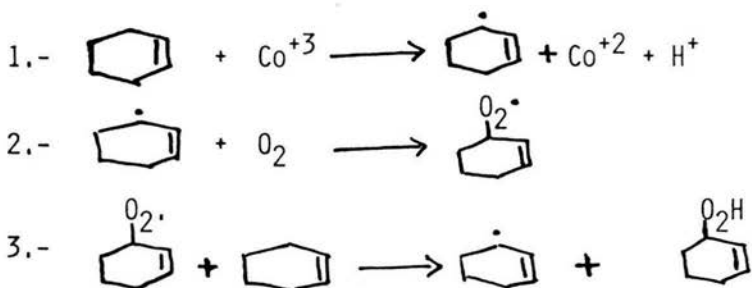


GRAFICA "B"



GRAFICA "C"

Lo anterior nos permite sugerir que la reacción estudiada va por medio del intermediario hidroperóxido alílico propuesto por Grieyee⁽³⁷⁾, como primer-producto en la autooxidación del ciclohexeno; ya que la descomposición del hidroperóxido alílico da como resultado la formación de una cetona alílica, como la obtenida en este caso en mayor rendimiento, esto permite comprobar - la secuencia propuesta para la formación del intermediario previamente mencio_ nado.



Otro de los puntos de análisis fué la influencia del metal central, el estudio del cuál se observa en las tablas número 7 y 8, donde se utiliza acetilacetato como ligante, a la temperatura de reflujo del disolvente. Se observa que el cobalto funciona como el mejor metal central de la serie estudiada, dando una conversión del 90% con el uso de tolueno como disolvente.

T A B L A 7

METAL CENTRAL	% DE CONVERSION TOTAL	% DE PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
Co	49.0	3.30	12.6	26.3	0.80	1.00
Ni	4.16	0.20	1.20	2.34	----	0.11
Cu	1.11	0.04	0.08	0.18	----	0.77
CR	0.53	0.17	0.09	0.08	----	0.08
Pd	0.48	0.15	0.08	0.09	----	0.09

12 HORAS DE REACCION

M(Ac.Ac.)_n

TEMPERATURA= 80 °C

PRESION ATMOSFERICA.

T A B L A 8

METAL CENTRAL	% DE CONVERSION TOTAL	% DE PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
Co	89	8.60	19.5	38.5	11.0	8.00
Ni	5	0.30	1.00	2.00	0.40	0.10
Cu	2	0.50	----	0.50	----	----
Pd	0	----	----	----	----	----

12 HORAS DE REACCIÓN

M(Ac.Ac.)_n

TOLUENO

TEMPERATURA= 100 ° C

PRESIÓN ATMOSFERICA.

Una vez determinado que el cobalto da un mejor rendimiento se prosiguió con el estudio del número de oxidación del metal central, para lo cual se estudiaron dos acetilacetonatos de cobalto con diferente número de oxidación y los resultados se registran en la tabla 9. Se observa que el $\text{Co}(\text{Ac.Ac.})_3$ da los mejores resultados, lo anterior está de acuerdo con las evidencias previas en el sentido que el sistema Co^{+3} cataliza de manera adecuada la oxidación de hidrocarburos^(47,48). Es notable la particularidad que los complejos tris son más efectivos que los complejos bis, es decir $(\text{Ac.Ac.})_n\text{M}^{+3}$ parece ser un sistema oxidante más adecuado que $(\text{Ac.Ac.})_n\text{M}^{+2}$. Esto es observado en el complejo de Cobalto(III) cuando pasa a Cobalto(II) con un cambio de color (verde oscuro-café durazno). En el caso de metales que no presentan el estado de oxidación de +3 - su actividad catalítica disminuye notablemente, como se ve en el caso de níquel (II), y de cobre(II) donde el número de ligantes (Ac.Ac.) es dos en ambas especies, lo anterior parece favorecer una ruta asociativa sobre el cambio en el número de oxidación a Ni^{+1} y Cu^{+1} .

T A B L A 9

CATALIZADOR 1/500	% DE CONVERSION TOTAL	% DE PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
Co(Ac.Ac.) ₃	89	8.60	19.5	38.5	11.0	8.00
Co(Ac.Ac.) ₂	50	4.00	10.0	21.0	4.00	3.00

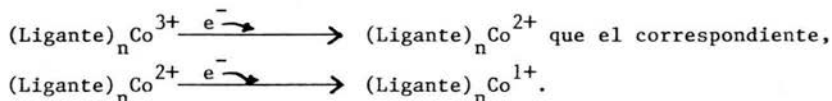
TEMPERATURA= 100° C

TOLUENO

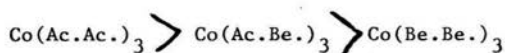
12 HORAS DE REACCION

PRESION ATMOSFERICA.

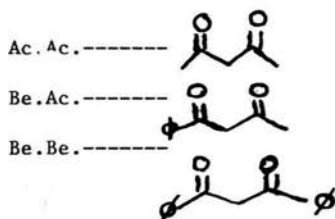
En terminos generales se observo que los sistemas de Co⁺³ son más eficientes que aquellos de Co⁺². Esto podria tener origen en la mayor facilidad de cambio en el número de oxidación del elemento central, por ejemplo:



Otra parte del estudio consistio en la modificación estructural del ligante, al sustituir los grupos metilo en la acetilacetona por uno o dos grupos fenilo y así observar el comportamiento del sistema catalítico en la oxidación de ciclohexeno. Los resultados son presentados en las tablas 10 y 11; se encuentra un factor ésterico en el próceso ya que el rendimiento de la reacción da la siguiente secuencia:



Ligante:



Es fáctible que la presencia de los grupos fenilo dificulten la activación del sustrato y por lo tanto la transferencia de oxígeno al mismo.



T A B L A 10

LIGANTE	% DE CONVERSION TOTAL	% DE PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
(Ac.Ac.) ₃	49.0	3.30	12.6	26.3	0.80	1.00
(BE.Ac.) ₃	7.64	1.74	1.73	1.99	0.57	1.60
(BE.BE.) ₃	0.66	0.07	0.05	0.03	----	0.09

TEMPERATURA= 80 °C

COBALTO (III)

12 HORAS DE REACCION.

T A B L A 11

LIGANTE	% DE CONVERSION TOTAL	% DE PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
(Ac.Ac.) ₃	89	8.60	20.0	39.0	11.0	8.00
(BE.Ac.) ₃	38	3.92	10.2	16.5	3.40	3.02
(BE.BE.) ₃	4	0.60	1.00	2.00	0.40	0.10

TEMPERATURA= 100 °C

COBALTO (III)

12 HORAS DE REACCION.

Finalmente se llevo a cabo el estudio de la variación de la concentración de precursor catalítico, los resultados son contenidos en la tabla 12 y representados en la gráfica " D ".

Como puede verse al aumentar la concentración de productos catalíticos aumenta la actividad, haciendo patente la participación de dicho sistema en el proceso.

T A B L A 12

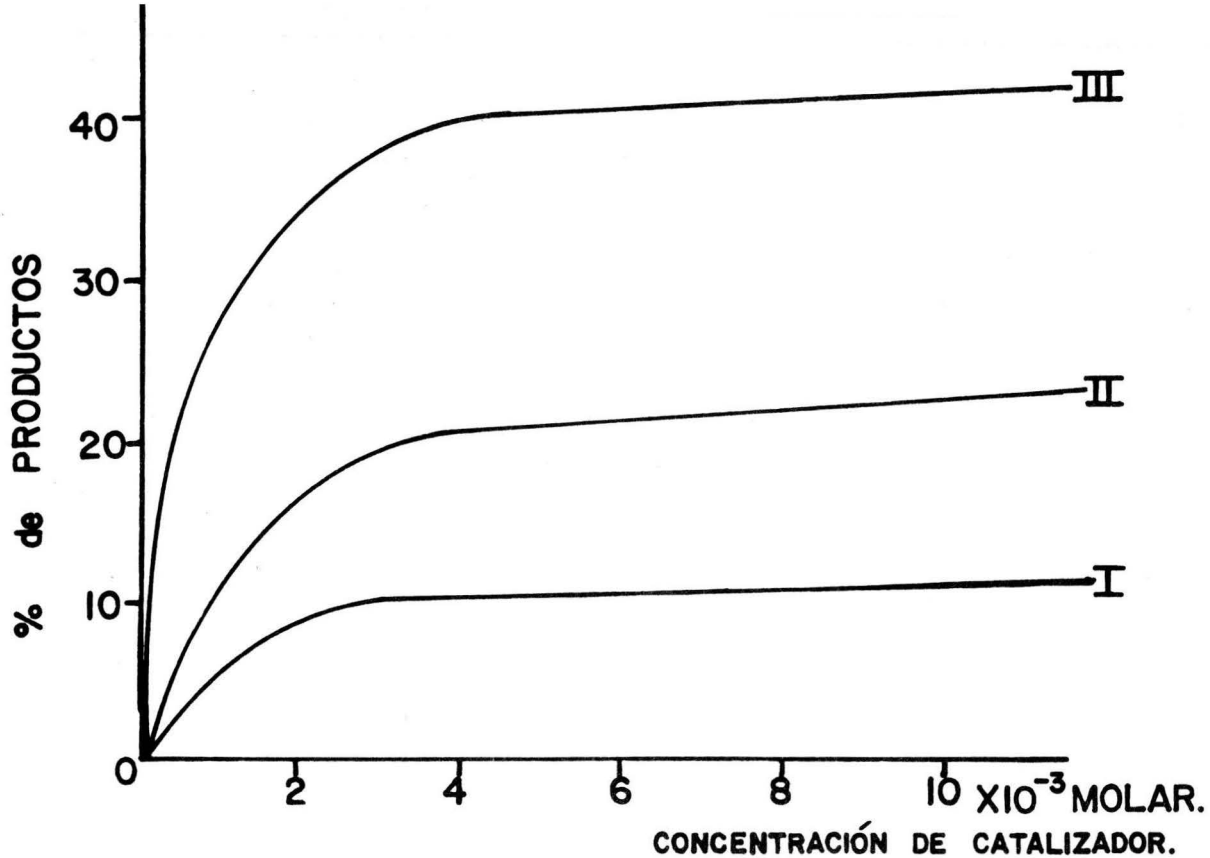
CONCENTRACION CATALIZADOR $\times 10^{-3}$ MOLAR	% DE CONVERSION TOTAL	% DE PRODUCTOS				
		I	II	III	IV	V
1	62	5.30	15.0	30.0	5.00	5.00
1.25	100	6.00	20.0	36.5	21.0	15.0
1.66	100	8.00	21.0	39.7	14.0	13.0
3.3	100	3.00	19.0	38.0	26.5	12.0
5	100	6.00	21.0	39.0	16.5	12.0
10	100	3.43	23.1	39.0	19.0	6.80
100	100	9.66	14.9	55.0	12.0	5.00

TEMPERATURA= 100 °C

12 HORAS DE REACCION

Co(Ac.Ac.)₃

TOLUENO A 760 MMHG.



GRAFICA "D"

C O N C L U S I O N

Se llevo a cabo la oxidación con oxígeno moléculas del ciclohexeno, utilizando como promotores catalíticos algunos B-dicetonatos metálicos, se estudiarán diferentes parametros de la reacción como son: Tiempo, temperatura, tipo de metal central en la especie precursora, estado de oxidación del mismo, tipo de ligante y finalmente concentración del catalizador; la reacción transcurre en un periodo de 12 horas con la formación de cinco productos de oxidación, dos de ellos (ciclohexanol y la 2-ciclohexen-1-ona), en proporción mayoritaria sobre los demas. La temperatura óptima de operación resulto ser la de ebullición del tolueno usado como disolvente.

Se encuentra que el complejo del tipo CoL_3 , donde L=B-dicetonato es el que da los mejores resultados, asimismo se encuentra que el volumen de los ligantes dificulta la reacción.

Finalmente el aumento de la concentración de la especie catalítica aumenta la conversión en productos pero disminuye aun más la selectividad de la reacción.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- ROGER A. SHELDON, JAY K. KOCHI, METAL-CATALYZED OXIDATIONS OF ORGANIC COM-
POUNDS 1,(1981).
- 2.- WILKE G., ANGEW. CHEM. ED. INGL., 2 ,105 (1963).
- 3.- BLANCO J. Y LINARTE R.: CATALISIS: FUNDAMENTO Y APLICACION INDUSTRIAL, 4(1984)
- 4.- PARSHALL G. W., HOMOGENEOUS CATALYSIS, ED. WILEY INTERSCIENCE, 3 (1980).
- 5.- SANCHEZ DELGADO ROBERTO A., ACTA CIENT. VENEZ., 30 ,517 (1979).
- 6.- BALEY D. C. Y LANGER S.H., CHEM. REV., 81 , 109(1981).
- 7.- COTTON A.F., WILKINSON G., BASIC INORGANIC CHEMISTRY, JOHN WILEY AND SONS,
INC. (1976).
- 8.- HUHEEY J. E., INORGANIC CHEMISTRY: PRINCIPLES OF STRUCTURE AND REACTIVITY.
HARPER AND ROW, PUBLISHERS (1972).
- 9.- TOLMAN C. A.; CHEM. SOC. REVIEWS., 1 , 337-353 (1972)
- 10.- COLLMAN J. P.:ACC. CHEM. RESEARCH., 1 ,136-143 (1968)
- 11.- AMIET R.G., REEVES P.C. AND PETTIT R.: CHEM. COMMUN., 1028 (1967).
- 12.- BAIKIE P.E., FISHER E. O. AND MILLS O.S.: CHEM. COMMUN., 1199(1967).
- 13.- MEHROTRA R.C., BOHRA R. Y GAUR D. P.: METAL B-DIKETONATES AND ALLIED DERIVA-
TIVES, ED. ACADEMIC PRESS., 2(1978).
- 14.- BRYANT B. E. AND FERNELIUS W.C.: INORG. SYNTH., 5 , 188,130,113 (1957).
- 15.- YOUNG R.C. Y COLABORADORES.: INORG. SYNTH. 2 ,119,17 (1945).
- 16.- COLLMAN J.P.: ADV. CHEM. SER., 37 , 78 (1963).
- 17.- MIKAMI M., NIKAGAWA I. AND SHIMANOUCI T.: SPECT. ACT. 23A, 1037(1967).
- 18.- LINGAFELTER E. C. AND BRAUN R.C.: J. AM. CHEM. SOC., 88, 2951 (1966).
- 19.- BANCROFT G.M., REICHERT C.: INORG. CHEM., 7 , 870 (1963).
- 20.- AMIRTHALINGAM V., PADMANABHAN V.M.: ACT. CRYST., 13 , 201 (1960).
- 21.- BULLEN G.J.: ACT. CRYST., 12,703 (1959).
- 22.- ROOF R. B. UR.: ACT. CRYST., 9 , 781 (1956).

- 23.- BARNUM D.M.: J. INORG. NUCL. CHEM., 21,221 (1961).
- 24.- BARNUM D. M.: IBID. 22, 183 (1961).
- 25.- FACKLER J.P. JR., COTTON F. A.: INORG. CHEM., 2, 97 (1963).
- 26.- BELFORD R. L., MARTELL A. E.: J. INORG. NUCL. CHEM. 2, 11 (1956).
- 27.- CHATT J. AND COFFER R. S.: J. CHEM. SOC. A, 35 (1969).
- 28.- SITTING M.: CHEM. PROCESS REV. No. 11
- 29.- TAMEZ G.: OXIDACION CATALITICA EN FASE HOMOGENEA DEL MESITILENO, TESIS DE LIC. EN ING, QUIMICA, U.N.A.M., FAC. QUIM. (1977).
- 30.- TOSCANO R. A.: ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE LA OXIDACION CATALITICA EN FASE HOMOGENEA DEL CUMENO. TESIS DE LIC. EN QUIMICA, U.N.A.M., FAC. QUIM. (1978).
- 31.- ROSAS N., MENDEZ S. Y JACOBO GOMEZ LARA.: REV. SOC. QUIM. MEX., 22, 32 (1978).
- 32.- ROSAS N., MENDEZ S. Y JACOBO GOMEZ LARA.: REV. LAT. QUIM., 10, 125 (1979).
- 33.- BUDNIK R. A. AND KOCHI J.K.: J. ORG. CHEM., 41, 1384 (1976).
- 34.- HELMUNT BONNEMANN, NUÑEZ W.: HELV. CHEM. ACT., 66, 177 (1983).
- 35.- FURHOP J. H.: J. MOL. CATAL., 7, 257 (1980).
- 36.- BÄCKSTROM H.L.J.: J. AM. CHEM. SOC. 49,1460 (1927).
- 37.- GRIEYEE R., PLILZ H.: CHEM. BER., 72, 1799 (1939).
- 38.- MIMOUN H., CHARPENTIER R.: J. AM. CHEM. SOC., 102, 1047 (1980).
- 39.- ARAKAWA H. AND OZAKI A.: CHEM. LETT., 1245 (1975).
- 40.- SHELDON R. A.: J. MOL. CATAL. 7, 107 (1980).
- 41.- WU C. Y. AND SWIFT H.E.: J. CATAL., 43, 380 (1976).
- 42.- SHELDON R. A. AND DOORN J.A.: J. CATAL., 31, 427,438 (1973).
- 43.- SHELDON R. A.: RED. TRAV. CHIM. PAYS-BAS, 92,253 (1973).
- 44.- CHONG A. O. AND SHARPLESS K.B.: J. ORG. CHEM., 42, 1587 (1977).
- 45.- MIMOUN H.: J. MOL. CATAL., 7, 1 (1980).
- 46.- N.M.R., SADTLER, RESEARCH LABORATORIES INC., 3409,10208,21066,6228,7 y 9880.
- 47.- HENDRY D. G.: ADVAN. CHEM. SER., 75,24, (1968).
- 48.- WALLING C.: J. AMER. CHEM. SOC., 91, 7590, (1969)