

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**



**SINTESIS DEL TITANATO DE**  
**p-METOXI FENILO**

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**TESIS PROFESIONAL**  
**MARIA TERESA CARRANZA ORTIZ**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO**  
**QUÍMICO**

**MEXICO, D. F.**

**1973**

**1956**



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.

J U R A D O

PRESIDENTE	PROF. JOSE LUIS MATEOS GOMEZ
VOCAL	PROF. ELVIRA SANTOS DE FLORES
SECRETARIO	PROF. HELIO FLORES RAMIREZ
1er. SUPLENTE	PROF. LUIS MIRAMONTES CARDENAS
2do. SUPLENTE	PROF. ROCIO POZAS HORCASITAS

SITIO DONDE SE

DESARROLLO EL TEMA:	INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
SUSTENTANTE:	MARIA TERESA CARRANZA ORTIZ
ASESOR:	ING. LUIS MIRAMONTES CARDENAS
SUPERVISOR TECNICO:	DRA. SUSANA CHOW PANGTAY

A MIS PADRES

*Con todo mi cariño y dedicación.*

A NACHO

*Con todo mi amor.*

*Con mi más profundo y sincero agradecimiento a la Dra. Susana Chow P., al Ing. Luis Miramontes C. y a las autoridades del Instituto Mexicano del Petróleo que hicieron posible la realización de este trabajo.*

# I N D I C E

Introducción	1
I. GENERALIDADES TEORICAS	
1.1. Generalidades sobre las reacciones de Transesterificación.	2
1.2. Generalidades sobre las reacciones de Oligomerización.	3
1.1.2. Influencia de los Ligandos so- bre la actividad catalítica.	4
1.3. Mecanismo de reacción en la preparación del Tetra n-Butil Titanato.	9
1.4. Mecanismo de reacción en la preparación del Titanato de p-Metoxi Fenilo.	14
II. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. Generalidades	16
2.1.1. Reactivos.	16
2.1.2. Manipulación de compuestos orga- nometálicos de Titanio.	17
2.2. Síntesis	18
2.2.1. Tetra n-Butil Titanato.	18
2.2.2. Acetato de p-Metoxi Fenilo.	20
2.2.3. Titanato de p-Metoxi Fenilo.	22
2.3. Reacción de Dimerización.	23
III. ESTUDIOS ESPECTROMÉTRICOS	
3.1. Infra Rojo	31
3.1.1. Tetra n-Butil Titanato.	31
3.1.2. Acetato de p-Metoxi Fenilo.	33
3.1.3. Titanato de p-Metoxi Fenilo.	35
3.2. Resonancia Magnética Nuclear	37
3.2.1. Tetra n-Butil Titanato.	37
3.2.2. Titanato de p-Metoxi Fenilo.	37
CONCLUSIONES	41
BIBLIOGRAFIA	43

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

*El interés en la realización de la síntesis del Titanato de p-Metoxi Fenilo, es la de obtener un producto nuevo y su caracterización.*

*Este tipo de compuesto forma parte de un proyecto en donde se estudia la influencia de los ligandos - en los catalizadores del tipo Ziegler-Natta, con el fin - de obtener selectivamente cierto tipo de oligómeros del Etileno.*

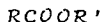
C A P I T U L O    I

G E N E R A L I D A D E S    T E O R I C A S



## 1.1. GENERALIDADES SOBRE LAS REACCIONES DE TRANSESTERIFICACION

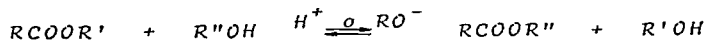
Los Esteres son compuestos orgánicos de fórmula  
la general:



Se pueden preparar a partir de los ácidos carboxílicos o sus derivados como en la esterificación directa, por reacción de un halogenuro de acilo sobre un alcohol, de las sales metálicas de los ácidos carboxílicos - con los halogenuros de alquilo y de otras formas más.

Los Esteres sufren una amplia variedad de --  
transformaciones químicas, siendo una de ellas la llamada Alcoholisis o Transesterificación que es a su vez otro método de obtención de los mismos.

La reacción de transesterificación consiste -  
en hacer reaccionar un ester derivado de un alcohol con otro alcohol en presencia de un catalizador ácido o básico para dar otro ester y otro alcohol por cambio de los radicales alcoholos: (1 - 4)



## 1.2. GENERALIDADES SOBRE LAS REACCIONES DE OLIGOMERIZACION

La esencia de un gran número de procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos, es la reacción que se efectúa entre un ligando R ( grupo alquílico o átomo de hidrógeno ) unido al metal por un enlace sigma y un sustrato ( olefina ) coordinado a la superficie de este mismo átomo central.



Es evidente que la estabilidad de los enlaces M - R y M - Olefina y sobre todo la influencia que los otros ligandos L pueden tener sobre éste, es de gran importancia, por lo que se analizará brevemente y en términos generales, los papeles más importantes que pueden tener los diversos ligandos sobre una esfera de coordinación.

### 1.2.1. INFLUENCIA DE LOS LIGANDOS SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA\*

Han sido utilizados diferentes conceptos para interpretar la influencia de los ligandos L sobre la estabilidad de los enlaces M-R y M-Sustrato.

Entre estos, los más importantes son, la basicidad de los ligandos (5-7) ( donador sigma ), la acidez de los ligandos (8) ( aceptor pi ), el efecto trans (9), - el efecto inductivo (10), el efecto de resonancia (11), - la densidad electrónica del metal (8,6) y la influencia - de las energías de los orbitales (12-14). Aunque estos -- conceptos provienen de diversas teorías de la química del enlace, todos ellos describen lo mismo, esto es, un cambio en la estructura electrónica del complejo. A pesar de numerosos esfuerzos, no existe, salvo raras excepciones - (6,7,10) ninguna correlación bien definida entre las propiedades variables de un ligando en el caso de la reac - ción y la actividad catalítica. Esto es debido a lo complicado del complejo catalítico que acaso necesita diferentes activaciones para cada una de las etapas de la --

\*Tesis de doctorado de la Dra. Susana Chow P.

reacción. Será ilógico, esperar una relación simple para explicar la influencia de un ligando sobre la reactividad. Es posible, sin embargo, analizar ciertos factores separadamente.

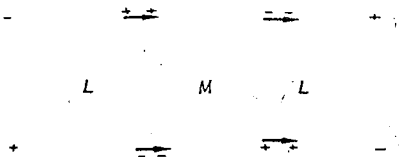
Un efecto, muy importante es el electrónico a través de un sistema de electrones sigma. Si se representa de una manera simplificada todos los ligandos con el metal central como polares:



Se puede considerar que reemplazando un ligando  $L_1$  por otro  $L_2$  teniendo un carácter más básico (donador de electrones sigma) disminuye la carga positiva del metal y debilita los otros enlaces M-L. Este debilitamiento será sin duda más marcado para la ligadura relativamente menos estable, lo que ha sido observado experimentalmente.

Igualmente importante es el efecto electrónico a través de un sistema de electrones pi. Este efecto es observado en el caso de ligandos que teniendo la simetría deseada son buenos donadores o aceptores de electrones pi. Así, la estabilidad de un ligando -

L' que sea buen aceptor de electrones pi, el metal central juega el papel de conductor de electrones.



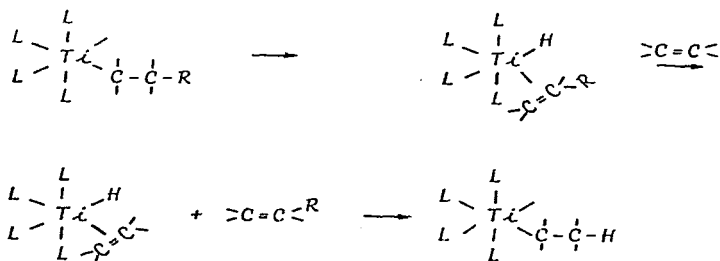
Teniendo los ligandos exigencias estéricas - importantes estas pueden influenciar un procedimiento catalítico obligando por ejemplo, a hacerse la coordinación de una manera bien definida resultando un catalizador específico.

Esta influencia puede también traducirse en - un impedimento de coordinación de un cierto sustrato teniendo por sí mismo exigencias estéricas, siendo entonces la selectividad de la reacción catalítica muy elevada.

Un ejemplo sorprendente de la influencia de - los ligandos sobre la actividad catalítica es dado en un estudio de Henrici-Olivé y Olivé (6,15-18) sobre la polimerización de etileno con catalizadores del tipo Ziegler-Natta (  $L_4Ti/AlCl_2$  ). Se puede considerar que la reacción catalítica se hace sobre la esfera de coordinación del Titanio en dos etapas principales: la coordinación del --



- por otra parte, la transferencia de un hidrógeno en beta del grupo alquílico puede dar por resultado, después, el desplazamiento de la alfa olefina así obtenida por una molécula de etileno, a la producción de oligómeros de bajo peso molecular -

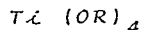


Henrici-Olivé y Olivé (19) han mostrado que aumentando la carga positiva sobre el átomo de titanio (con ligandos más electronegativos) la transferencia del hidrógeno en beta se hace cada vez más importante y el porcentaje de oligómeros de bajo peso molecular aumenta.

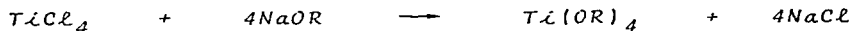
Este ejemplo simplificado, de las reacciones secundarias que acompañan el cambio de los ligandos, demuestran que el papel desempeñado por los ligandos en un catalizador es tan importante como el del metal.

1.3 MECANISMO DE REACCIÓN EN LA PREPARACION DEL  
TETRA n-BUTIL TITANATO

El grupo más ampliamente estudiado de los --  
compuestos organo-titánicos es el de los tetra alquil y -  
tetra aril titanatos de fórmula general:



Va en el siglo pasado Demarcay (20) reportó -  
la preparación del tetraetil titanato por la reacción del  
tetracloruro de Titanio y el etóxido de sodio. Años des -  
pués Levy (21) describe la preparación y propiedades del  
tetrafenil titanato y otros titanatos; pero no fue sino  
hasta 1924 que Bischoff y Adkins (22) producen un método-  
general para la preparación de tetra alquil titanatos por  
una forma modificada del método de Demarcay, con buenos -  
rendimientos de la reacción entre el tetracloruro de Tita-  
nio y alcóxidos de sodio.

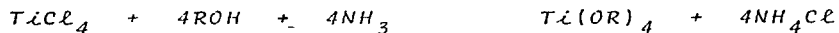


En principio los Esteres fueron recuperados -  
de la mezcla reaccionante por destilación, pero luego se  
encontró que los rendimientos mejoraban removiendo por -  
centrifugación (23) la sal formada durante la reacción.



Speer (24) sugirió que los rendimientos podían ser mejorados adicionando sodio metálico a una mezcla de reacción entre el tetracloruro de titanio y un alcohol; Andreev y Nikol'sky (25) mostraron que enfriando la mezcla de reacción entre 13°C a -20°C aumentaba el rendimiento. Este método, usando alcóxidos de sodio es confiable pero en general el rendimiento es bajo, solo los alcoholes forman alcóxidos fácilmente con el sodio que puede ser usado, la reacción es lenta y la separación del cloruro de sodio es generalmente difícil.

La investigación de este tipo de compuestos fue estimulada cuando Kraitzer, Mc Taggart y Winter (26, 27) dieron a conocer el uso del tetrabutyl titanato en una pintura resistente al calor preparada por un método anteriormente preparado por Nelles (28) el cual es usado industrialmente y hace uso de amoníaco anhidro en lugar de sodio como aceptor del ácido clorhídrico desprendido.



También se han usado como aceptores del ácido clorhídrico, además del amoníaco anhidro y del amoníaco líquido (29), materiales como formamida y dimetil formamida (30) o piridina (31). En ausencia de dichos aceptores del ácido, las reacciones no llegan hasta el final siendo

obtenidos los dicloruros dialcoxi titanatos, no todas las aminas son satisfactorias pues existen reportes de intentos infructuosos usando anilina y dimetil anilina (37) y en algunos casos inclusive la piridina demostró ser inefectiva (24, 33). Cuando el amoniaco líquido, formamida o dimetil formamida son usados, es frecuente que estén en exceso, la razón es que actúan como solventes para el cloruro de amonio formado durante la reacción pero no para los ésteres, los cuales forma una capa separada. Los solventes tales como hidrocarburos o tri y tetracloro etile no ayudan a suprimir la ligera solubilidad del cloruro de amonio en los ésteres y pueden ser usados pero no son esenciales.

Este método puede ser utilizado en forma general para la obtención de alcoxi titanatos utilizando amoniaco anhidro como aceptor del ácido clorhídrico pero aun que da altos rendimientos no es muy adecuado para la preparación de titanatos de los alcoholes más reactivos como el ter-butílico o alílicos ya que éstos reaccionan con el ácido clorhídrico siendo llevados a la formación de sus cloruros correspondientes y agua hidrolizando parte del éster que haya sido formado. Un método adecuado para la formación de titanatos de dicho alcoholes consiste en la

reversión del procedimiento normal, el exceso de amoníaco es pasado por una solución de tetracloruro de titanio en un solvente y la amina sólida es precipitada ( $TiCl_4 \cdot 8NH_3$ ). La mezcla es entonces calentada con el alcohol para dar el producto con buen rendimiento (34,35).

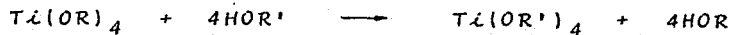
Otro método consiste en hacer reaccionar el alcohol con el tetracloruro de titanio en presencia de piperidina seguida por un tratamiento con exceso de amoníaco (36,37).

Para disminuir la cantidad de amoníaco requerida para la neutralización se puede dejar barbotear una corriente de aire, nitrógeno o cualquier gas inerte a través de la mezcla solvente-alcohol cuando se está goteando tetracloruro de titanio, para desalojar el ácido clorhídrico desprendido por la reacción hasta cerca de un 50% antes de pasarle el amoníaco (38).

Hill (39) ha descrito un método para la preparación de tetra alquil titanatos con buen rendimiento utilizando un lingote calcio-sodio para remover el ácido.

Los compuestos obtenidos de esta manera se pueden considerar ésteres del hipotético ácido orto titanico,  $Ti(OH)_4$  en que los grupos éster son fácilmente intercambiados por una reacción de transesterificación por

otro alcohol y esta propiedad proporciona otro método para la preparación de los ésteres de los alcoholes más reactivos (40, 41) y de los alcoholes superiores (42-45).



El mecanismo de reacción ha sido sugerido por D. C. Bradley (46) de la siguiente manera para reacciones de sustitución del tipo:



M = Si, Ti o Zr

Inicialmente es la coordinación de una molécula de alcohol a través de un "par libre" de electrones sobre el átomo de oxígeno, facilitando la repulsión del ión cloruro de un enlace metal-cloruro (M - Cl) y la liberación del protón del enlace oxígeno-hidrógeno (O-H).



La reactividad de los tetracloruros está así

relacionada con tendencia del complejo de coordinación - bajo el subsecuente rearreglo electrónico el cual lleva a la eliminación del ácido clorhídrico. Esta tendencia es es tad influenciada por la carga positiva fraccional ( $\delta^+$ ) del metal, el radio atómico y la máxima covalencia del me tal. Donde  $M = Si, Ti, Zr, Th$ .

El titanato de tetra n-butilo es ampliamente utilizado en la síntesis de titanatos del tipo  $Ti(OAr)_4$  - por reacción de intercambio.

#### 1.4 MECANISMO DE REACCIÓN EN LA PREPARACIÓN DEL TITANATO DE p-METOXI FENILO

Los titanatos de arilo son difíciles de sinte tizar por el conocido método para la preparación de los - titanatos de alquilo, pero aprovechando la propiedad de - intercambio del grupo ester de estos últimos ya anteriorme nte mencionada y en particular del tetra n-butil titana to con el fenol y con ésteres de los ácidos orgánicos de la variedad del fenol se han podido sintetizar bien y con buenos rendimientos.

La Compañía Americana Du Pont (47) ha patenta



C A P I T U L O    I I

P A R T E    E X P E R I M E N T A L

## 2.1 GENERALIDADES

### 2.1.1. REACTIVOS

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron los siguientes:

Tetracloruro de Titanio " Alfa Inorganics " - grado reactivo.

Alcohol n-Butílico " Monterrey " grado reactivo.

p-Metoxi Fenol " Aldrich Chem. Co. " grado reactivo.

Anhidrido Acético "Monterrey " grado reactivo.

Sulfato de Magnesio " Monterrey " reactivo.

Tolueno " Eastman "

Habiéndoles tratado como a continuación se describe:

Alcohol n-Butílico.- Se le agregó sulfato de magnesio anhidro como desecante y se destiló en un equipo provisto con columna de rectificación con la finalidad de arrastrar en la cabeza de la destilación el agua. Se le puede dar el tratamiento recomendado por Vogel (51) para obtener alcoholes "Supersecos ".

Amoníaco.- Se le sometió a un enfriamiento --



con hielo seco para que la posible agua contenida en él quedara congelada en las paredes de la bala que lo contenía.

Tolueno.- No obstante de tratarse de un reactivo puro y de buena calidad se procedió a destilarlo como medida de precaución también con columna de rectificación habiéndose puesto a reflujo con sodio metálico; se separó también la cabeza de la destilación y se recogió también sobre sodio para preservarlo de la humedad.

Sulfato de Magnesio.- Este reactivo tenía un contenido de siete moléculas de agua de cristalización; se procedió a fundirlo en una cápsula de porcelana a fuego directo para deshidratarlo hasta que quedó un polvillo fino opaco y se utilizó como desecante.

## 2.1.2. MANIPULACION DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE TITANIO

Los compuestos organometálicos que han sido preparados son productos fácilmente hidrolizables por lo que se utilizó atmósfera de nitrógeno seco durante todas las operaciones de su manipulación, como la filtración,

recristalización y en todas las reacciones en general.

El material de vidrio fue lavado con todo cuidado con solución de etanolato de potasio y ácido clorhídrico diluido y una vez montados los equipos fueron flameados con el mechero bajo corriente de nitrógeno también para eliminar toda traza de humedad antes de introducir los reactivos.

## 2.2. SINTESIS

### 2.2.1. TETRA n-BUTIL TITANATO

Esta reacción se efectúa por acción directa del tetracloruro de Titanio sobre el alcohol n-butílico (52) en cantidades estequiométricas.

A un reactor de 500 ml. se le adapta un agitador mecánico, un termómetro, una entrada para gases y un cactus en el cual se coloca una trampa de cloruro de calcio y un embudo de adición ( Figura 1 ). Se introducen en el reactor 225 ml. de Tolueno y 39 g. de alcohol n-butílico; se baja la temperatura hasta 10°C y una vez alcanzada ésta se dejan gotear 25 g. de tetracloruro de Titanio; con un tiempo de adición de cinco minutos, agitando y manteniendo la temperatura entre 10 y 15°C. Una vez termina

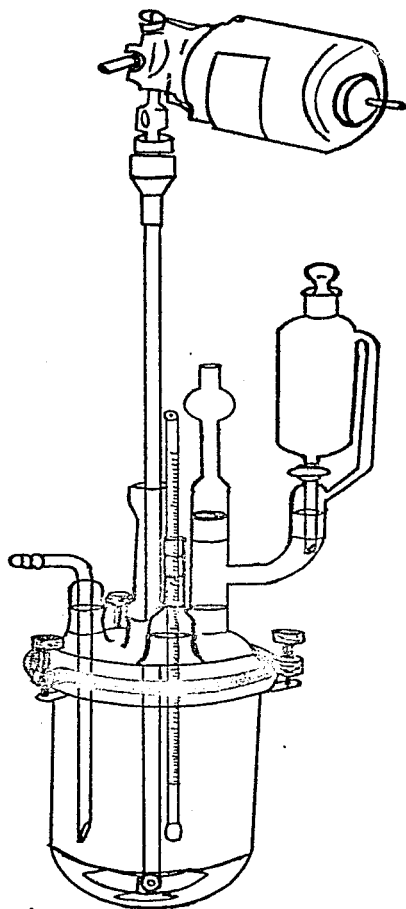


FIGURA 1

da la adición se deja la agitación durante una hora después de la cual se le agrega el amoníaco líquido para alcanzar una solución ligeramente alcalina, apareciendo en la mezcla de reacción un denso precipitado blanco de cloruro de amonio. La mezcla de reacción conteniendo el cloruro de amonio, fue filtrada bajo atmósfera de nitrógeno en una caja de guantes y el precipitado fue lavado varias veces con tolueno. El solvente fue después eliminado por medio de vacío y el producto destiló a presión reducida a una temperatura de 157 - 159°C con una presión de 0.5 mm Hg. El producto es un líquido viscoso amarillo pálido; con Índice de Refracción  $n_d^{20} = 1.4925$ ; obteniéndose un rendimiento de 67% con respecto al tetracloruro de Titanio.

### 2.2.2. ACETATO DE p-METOXI FENILO

Para obtener los acetatos derivados de los fenoles se puede utilizar el método de Chattaway (51) al añadir anhídrido acético a una solución del fenol disuelto en hidróxido de sodio y agitando vigorosamente; o bien, poniendo directamente el fenol y el anhídrido acético a reflujo (51) durante treinta minutos, transcurridos los -

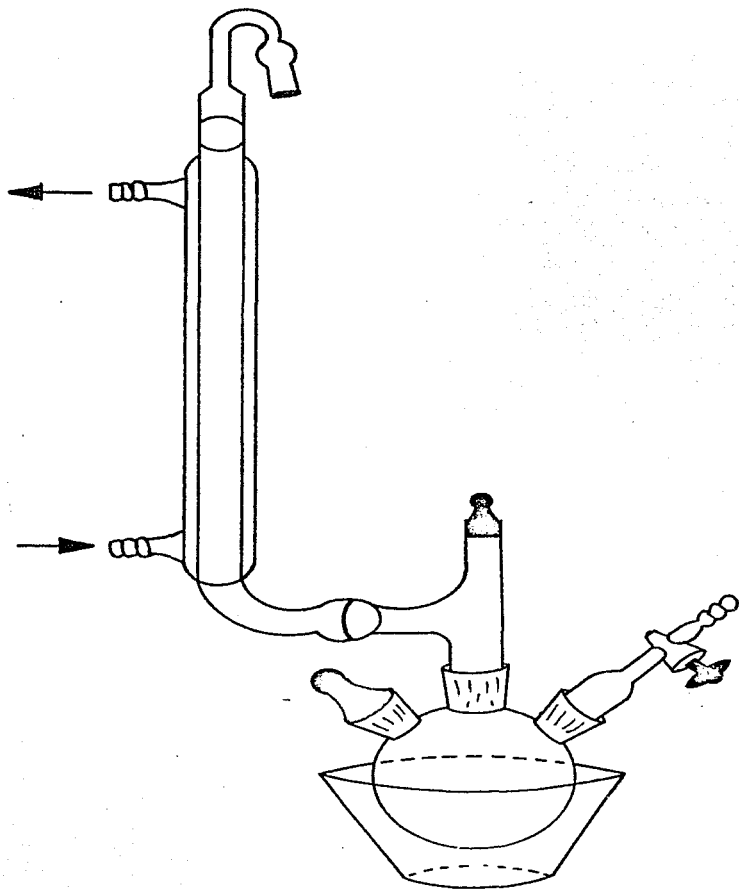


FIGURA 2

cuales, la mezcla reaccionante se vierte en hielo apareciendo en ambos casos cristales blancos que se recristalizan en alcohol diluido.

Por necesitar un producto completamente seco, se destiló a presión reducida para eliminar en la cabeza la humedad contenida en él habiendo destilado a 82 - 83°C con una presión de 0.5 mm Hg, obteniéndose 90% de rendimiento y una Temperatura de Fusión de 32°C.

### 2.2.3. TITANATO DE p-METOXI FENILO

La síntesis se efectuó en un equipo de vidrio como el que se muestra en la Figura 2, habiéndose colocado un tubo de cloruro de calcio en el lugar donde los reactivos entran en contacto directo con el aire.

En el matraz se colocan 8.5 g. ( 0.025 moles ) de Tetra n-Butil Titanato con 16.6 g. ( 0.1 moles ) de p-Metoxi Fenil Acetato y se dejan a reflujo durante una hora (49), habiéndose observado un cambio de colores del amarillo intenso al entrar en contacto los reactivos, al anaranjado y de este al rojo para llegar finalmente a un color rojo oscuro conforme iba aumentando la temperatura. Transcurrido este tiempo se procedió a eliminar el aceta

to de butilo producido por la reacción de intercambio -- ( subproducto ) por medio de vacio a una presión de 0.5 - mm Hg; obteniéndose un producto rojo obscuro intenso que recristalizado de tolueno-heptano en relación 1:1 produce cristales con temperatura de fusión de 104 - 106 °C, con un rendimiento de 83% con respecto al tetra n-butil tita\_ nato.

En el Cuadro 1, se reportan las propiedades - físicas de los productos sintetizados.

### 2.3. REACCION DE DIMERIZACION

El titanato de p-metoxi fenilo fue utilizado - junto con el trietil aluminio como agente catalítico en - la dimerización de etileno.

El compuesto organometálico es agregado a un solvente que se enc\_uentra en un reactor de vidrio el cual ha sido previamente flameado con el mechero y bajo co - rriente de nitrógeno para eliminar toda traza de humedad; una vez disuelto se procede a formar el complejo catalít\_ co adicionando el trietil aluminio dejando transcurrir un tiempo de maduración para el complejo a una temperatura -

PROPIEDADES FISICAS

COMPUESTO	ESTADO FISICO	COLOR	P. DE EBULLICION °C		P. DE FUSION °C		I. DE REFRACCION		DENSIDAD	
			OBSERVADO	REPORTADO	OBS.	REP.	OBS.	REP.		
Ti(O Bu) <sub>4</sub>	líquido viscoso	amarillo pálido	157 - 159°/0.5	142 /0.1 (45) 34-36°/0.5-1 (24) 160° /0.8 (40) 155-156°/1 (42) 310-314°/760 (42) 160-162°/2 (54) 179-180 /8 (54) 166°/6.5 (55) 185-188°/11(28,56) 174°/5 (57)		-40° (53)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4925	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4925(55) n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4929	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4863(24) n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4864 (57)	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> 0.998 (22)
CH <sub>3</sub> COOArOCH <sub>3</sub>	sólido cristalino	blanco	82-83°/0.5		32°	32° (51)				
Ti(OArOCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	sólido cristalino	rojo oscuro			104-106°					
CH <sub>3</sub> COOBu (subproducto)	líquido	incoloro	116-117°/585	126°/760 (58)			n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.394	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.394 (58)	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> 0.882 (58)	

CUADRO 1



determinada antes de pasarle la corriente de etileno del sistema que es un circuito cerrado en el cual se recircula el gas que pasa a través de la solución sin reaccionar y que está conectado directamente a un cromatógrafo lo -- que permite seguir la secuencia de la reacción y del que -- también forma parte una trampa que enfriada con hielo seco y acetona permite atrapar el buteno formado.

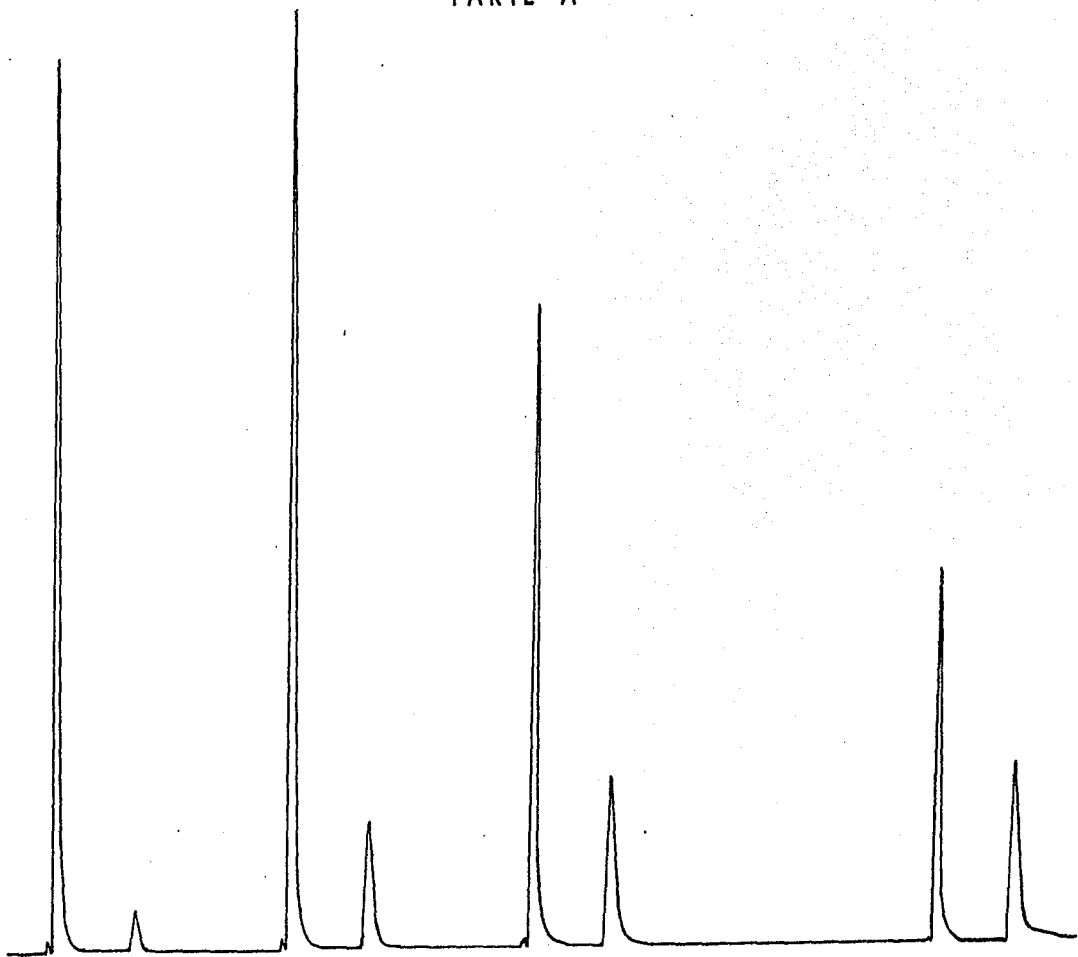
Como solventes se han utilizado hidrocarburos alifáticos como pentano, heptano, octano e hidrocarburos aromáticos como benceno y tolueno; la relación molar del compuesto organometálico-trietil aluminio puede ser de -- 0.5/1 a 1/4; los tiempos de maduración del complejo catalítico pueden ser de 10 a 40 minutos con temperaturas que pueden partir de 20 a 60°C.

Como resultado de esta reacción se ha llegado a obtener olefinas, donde el producto principal ha sido el buteno 1. La secuencia de la reacción se ha seguido a través de un cromatograma como el reportado en las hojas siguientes, en cuya Parte A pueden observarse las cuatro primeras inyecciones al cromatógrafo efectuadas en lapsos de diez minutos una de la otra y en los cuales se ve claramente el aumento en el pico del buteno y la disminución en el pico correspondiente al etileno. En la Parte B puede

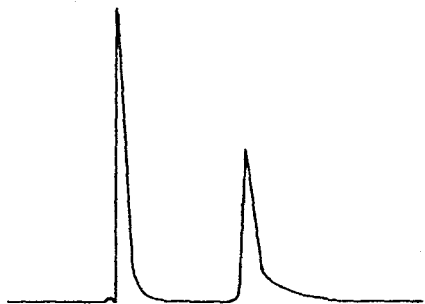
mos hacer notar que el tamaño de los picos del buteno per  
 manece más o menos constante en los análisis efectuados a  
 una, dos, tres y cuatro horas de iniciada la reacción pu\_  
 diéndose ver una disminución ligera en el pico del buteno  
 y un aumento en el pico del etileno, hasta que finalmente  
 observamos en la Parte C del cromatograma las tres últi\_  
 mas inyecciones efectuadas a cinco horas de iniciada la -  
 reacción donde el aumento en el pico del etileno es bas\_  
 tante notorio. En la Parte D, presentamos el análisis del  
 producto recuperado, correspondiendo el primer pico al e\_  
 tileno, el segundo al buteno y el resto a hexenos con el  
 siguiente rendimiento:

O L E F I N A	% E N M O L
Etileno	3.65
1-Buteno	79.32
Hexenos	17.03

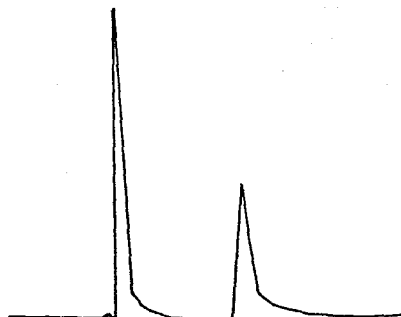
CROMATOGRAMA  
PARTE A



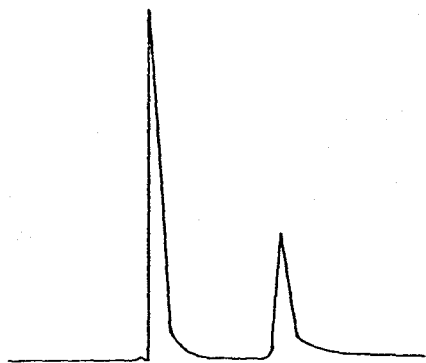
CROMATOGRAMA  
PARTE B



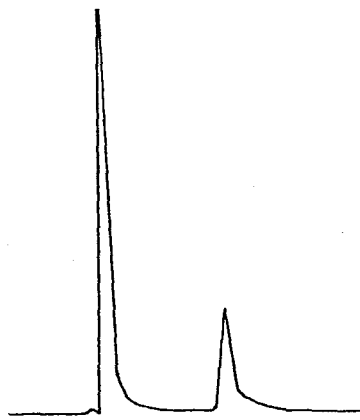
1 HORA



2 HORAS

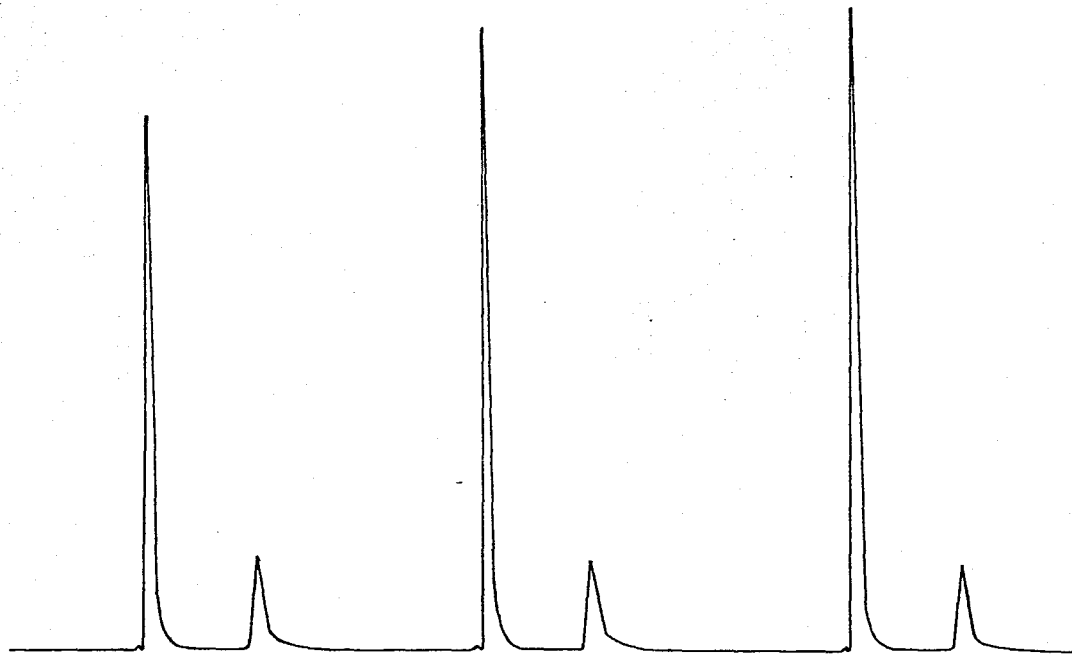


3 HORAS

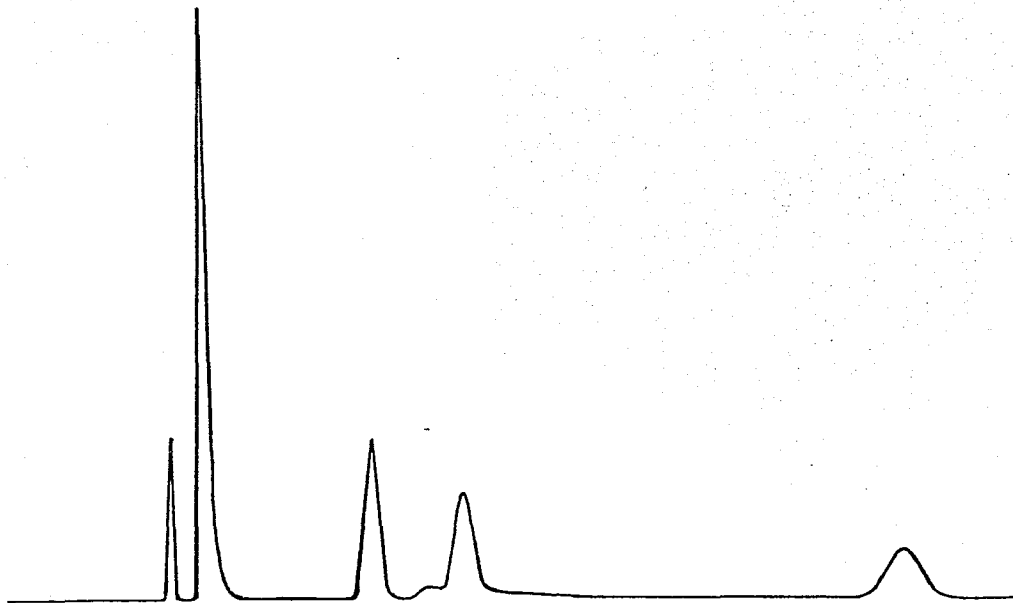


4 HORAS

CROMATOGRAMA  
PARTE C



CROMATOGRAMA  
PARTE D



C A P I T U L O . I I I

E S T U D I O S   E S P E C T R O M E T R I C O S

### 3.1. INFRA ROJO

Los espectros fueron corridos en un Espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 451, de doble haz.

#### 3.1.1. TETRA n-BUTIL TITANATO

Este espectro se corrió entre dos placas de bromuro de potasio, con 100% de concentración y con aire como referencia. La Figura 3, nos muestra el espectro del tetra n-butil titanato y las posiciones de las bandas y su interpretación son dadas en la Tabla I.

TABLA I

No. Onda $\text{cm}^{-1}$ Reportadas (59)	Obtenidas	Interpretación
2971	2969	$\text{CH}_3$ Longitudinal Asimétrico
2944	2940	$\text{CH}_2$ Longitudinal Simétrico
2890	2890	$\text{CH}_3$ Longitudinal Simétrico
1460	1470	C-H Deformación Asimétrico
1372	1380	C-H Deformación Simétrico
1295	1300	$\text{CH}_2$ Deformación Simétrica fuera del plano
1222	1230	$\text{CH}_2$ Deformación Simétrica fuera del plano
1124	1130	C-O Longitudinal
1083	1083(62)	C-O Longitudinal
746	750(60)	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{O}$
	598(61)	Ti - O
	633(61)	Ti - O



ESPECTRO IR DE  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

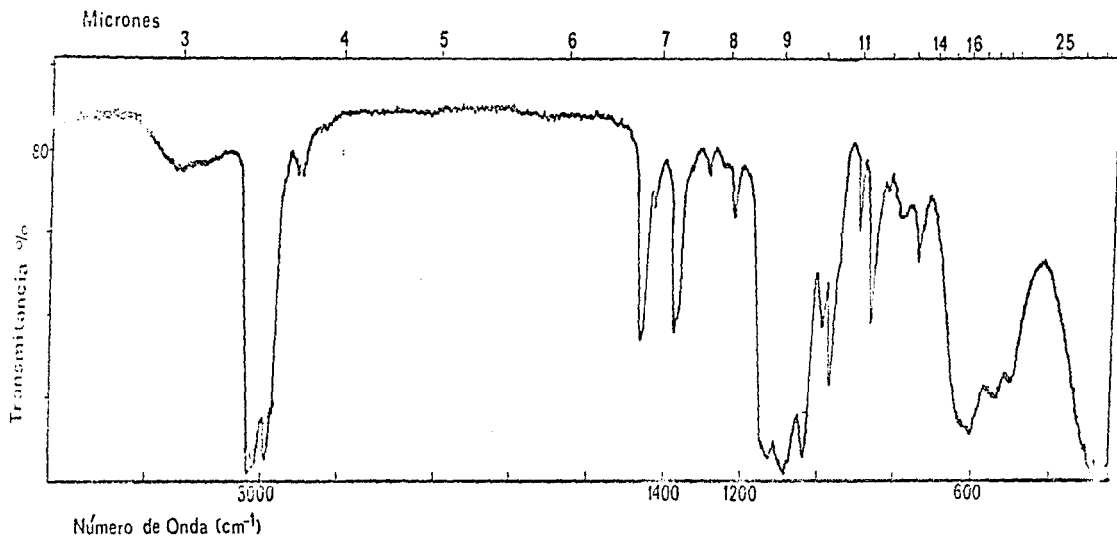


FIGURA 3

### 3.1.2. ACETATO DE p-METOXI FENILO

Este espectro fue obtenido entre dos placas - de yoduro de cesio, con 100% de concentración y con aire como referencia.

El espectro es mostrado en la Figura 4 y la posición de las bandas y su interpretación (63-65) son dadas en la Tabla II.

TABLA II	
No. de Onda $\text{cm}^{-1}$	Interpretación
3010	C-H Aromático Longitudinal
2958	C-H Alifático Longitudinal Asimétrico
2846	C-H Alifático Longitudinal Simétrico
1770	C=O Longitudinal
1510	C=C Longitudinal Simétrico del esqueleto
1470 y 1450	C=C Longitudinal (doblete) del esqueleto
1370	C-H Vibr. de deformación - simétrica
1255	C-O-C Longitudinal Asimétrico
1108	C-O-C Longitudinal Simétrico
845	C-H Vibr. de deformación -- fuera del plano en el anillo aromático

ESPECTRO IR DE  $\text{CH}_3\text{COOArOCH}_3$

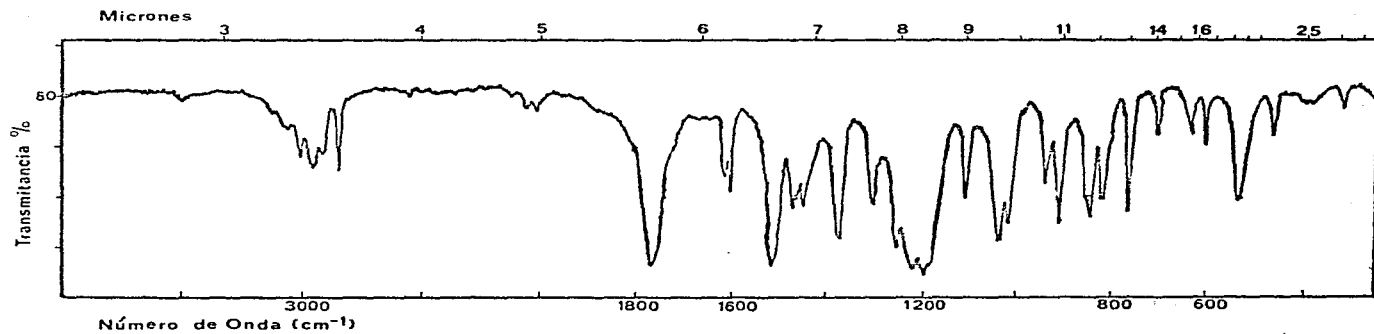


FIGURA 4

### 3.1.3. TITANATO DE p-METOXI FENILO

Este espectro fue corrido entre dos placas de yoduro de cesio, con 100% de concentración utilizando aire como referencia.

Este espectro del Titanato de p-metoxi fenilo es mostrado en la Figura 5 y las posiciones de las bandas y su interpretación (63-65) son dadas en la Tabla III.

TABLA III

No. de Onda $\text{cm}^{-1}$	Interpretación
3005	C-H Aromático Longitudinal
2950	C-H Alifático Longitudinal asimétrico
2840	C-H Alifático Longitudinal simétrico
1505	C=C Longitudinal simétrico del esqueleto
1470 y 1448	C=C Longitudinal (doblete) del esqueleto
1240	C-O-C Longitudinal asimétrico
1105	C-O-C Longitudinal simétrico
835	C-H Vibr. de deformación fuera del plano del anillo aromático
633(61)	Ti-O
598(61)	Ti-O

ESPECTRO IR DE  $Ti(OArOCH_3)_4$

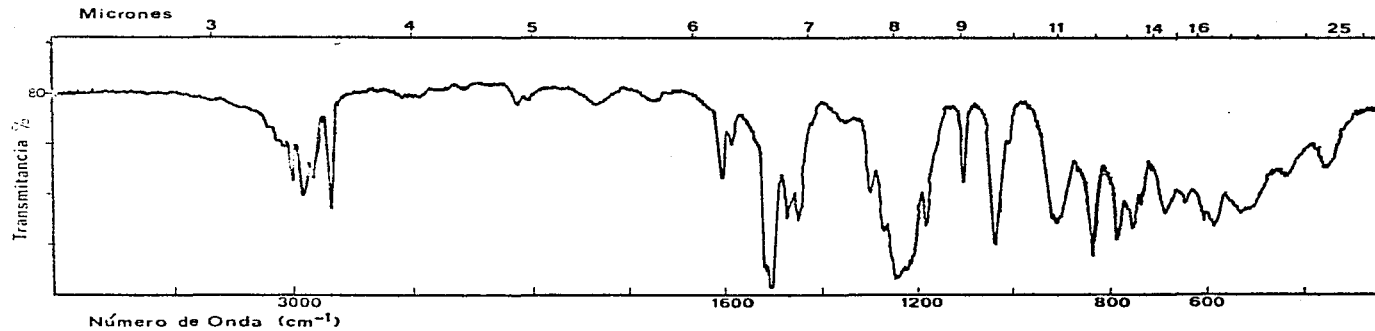


FIGURA 5

### 3.2. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron corridos a 60 MHz en un aparato Varian, modelo -- A-60 A.

#### 3.2.1. TETRA n-BUTIL TITANATO

Este espectro fue obtenido con el Tetra n-butil Titanato disuelto en tetra metil Silano como referencia interna. La Figura 6, muestra el espectro de RMN de dicho compuesto y en la Tabla IV damos su interpretación (63,66).

Compuesto	d. ppm	TABLA IV		
		Multiplicidad	No. de Protones	Grupo
	1,65	Triplete	3	CH <sub>3</sub> -
Ti(OBu) <sub>4</sub>	1,9-2,5	Multiplete	4	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
	3,75	Triplete	2	-O-CH <sub>2</sub> -

#### 3.2.2. TITANATO DE p-METOXI FENILO

El compuesto fue disuelto en Dimetil Sulfoxido deuterado. La Figura 7, muestra el espectro RMN del Titanato de p-metoxi fenilo y en la Tabla V se da su interpreta\_

ción (63,66).

TABLA V

Compuesto	d. ppm	Multiplicidad	No. de Protones	Grupo
	3,6	Singulete	12	CH <sub>3</sub> -O
Ti(OArOCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	6,62	Singulete	16	Ar-

ESPECTRO RMN DE  $Ti(OBu)_4$

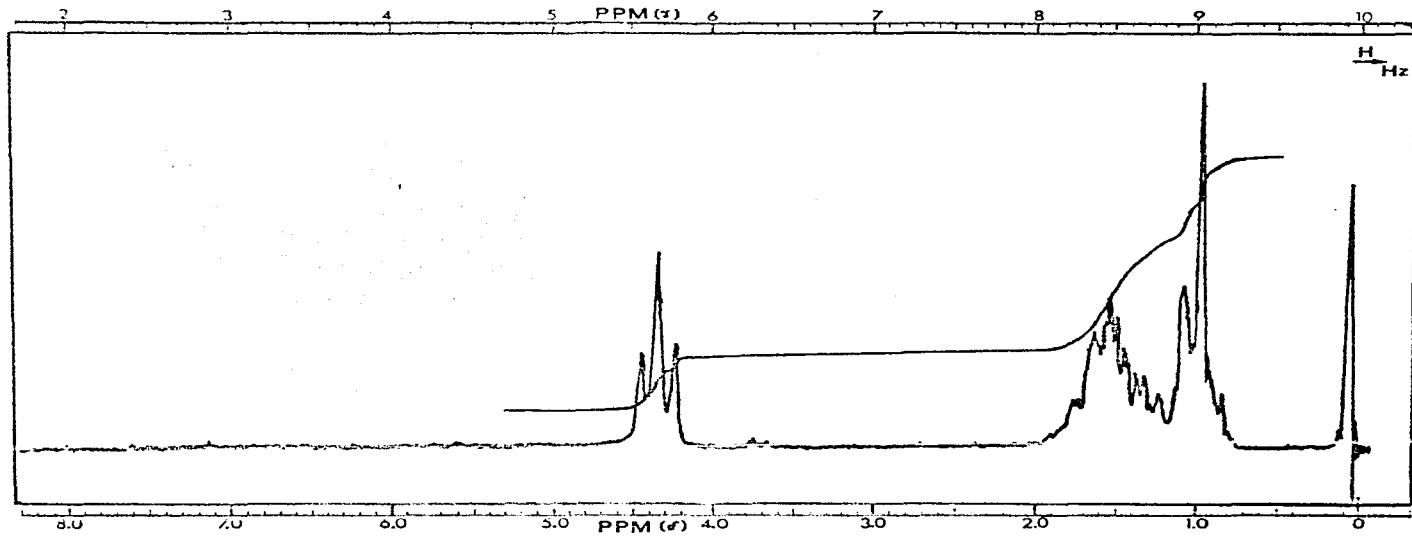


FIGURA 6



ESPECTRO RMN DE  $Ti(OArOCH_3)_4$

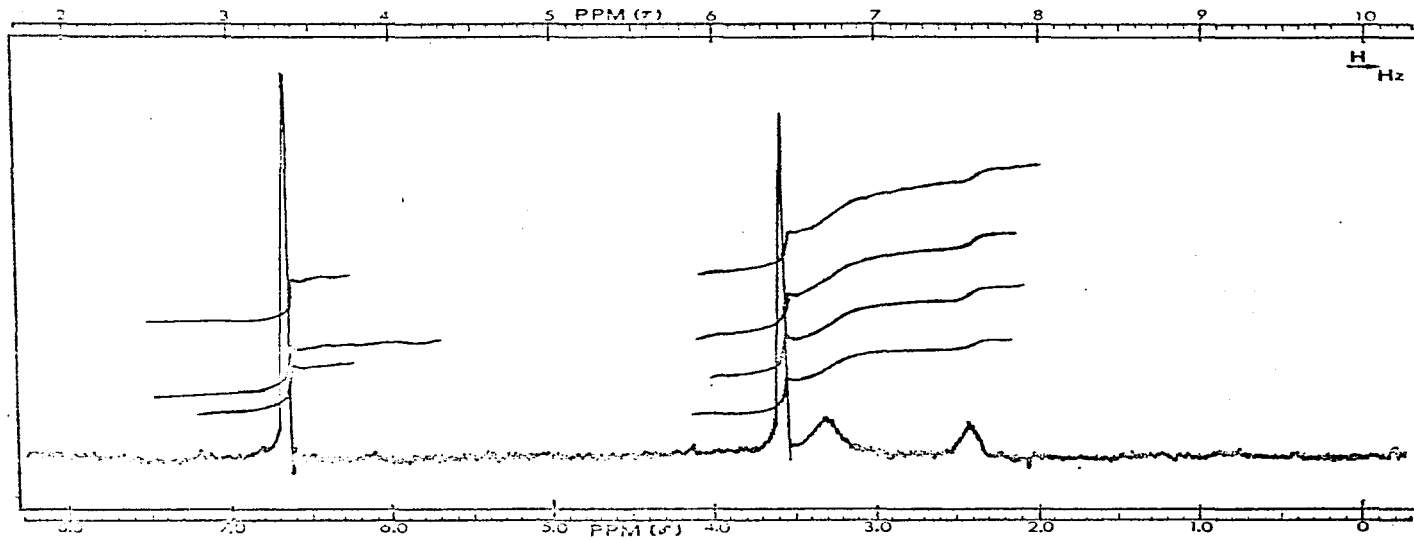


FIGURA 7

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

Del espectro Infra Rojo del Tetra n-butyl Ti\_\_  
tanato donde se identificaron las bandas más característi\_\_  
cas de este compuesto las cuales concuerdan bien con lo -  
reportado por la literatura y habiendo tenido un espectro  
RMN cuyas señales aparecen en las posiciones adecuadas y  
con una integración buena se puede concluir que fue obte\_\_  
nido dicho producto.

El Acetato de p-metoxi fenilo que además de -  
tener una Temperatura de fusión perfectamente bien defini\_\_  
da, coincide con la literatura; en su espectro IR apare\_\_  
cen las bandas características de esta substancia se hu\_\_  
biesen esperado como fueron las correspondientes al enla\_\_  
ce C-H armático, al grupo carbonilo y al enlace tipo éter  
C-O-C; podemos afirmar que este compuesto también fue ob\_\_  
tenido.

Finalmente y habiendo partido de los compues\_\_  
tos anteriores; del espectro IR que con ser parecido al -  
del compuesto anterior, no presenta la banda del carboni\_\_  
lo del grupo acetato y teniendo un espectro de RMN cuyas  
señales para los protones del grupo fenilo y del grupo me\_\_  
tilo aparecen en las posiciones adecuadas y cuya integra\_\_

ción nos mostró los doce protones correspondientes a los cuatro grupos metilo y los dieciseis correspondientes a los cuatro anillos aromáticos y habiendo recuperado el subproducto - Acetato de Butilo - en un 94%, el cual fue plenamente identificado, podemos pensar que si se efectuó la reacción que se esperaba para llegar al producto deseado, el TITANATO DE p-METOXI FENILO, el que demostró ser efectivo como catalizador en la dimerización del etileno, habiéndose obtenido rendimientos de casi 80% en mol, de 1-Buteno con dicho compuesto organometálico.

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

- 1.- Morrison, R.T. and Boyd, R.N.  
*Organic Chemistry*  
Allyn and Bacon, Inc. (Boston)  
Fifth Ed. (1968)
- 2.- Bonner, W.A. and Castro, A.J.  
*Química Orgánica Básica*  
Ed. Alhambra, S.A. México (1968)
- 3.- Fieser, Louis F.  
*Química Orgánica*  
Ed. Grijalvo, México (1960)
- 4.- Noller, Karl R.  
*Química Orgánica*  
3a. Ed. Edit. Interamericana, México (1968)
- 5.- Wilke, G. et al.  
*Angew. Chem.* 78 (1966) 157
- 6.- Henrici-Olivé and Olivé, S.  
*Advan. Polym. Sci.* 6 (1969) 42
- 7.- O'Connor, C. and Wilkinson, G.  
*Tetrahedron Lett.* (1969) 1375
- 8.- Strohmeier  
*Z. Naturforsch* 23b (1968)
- 9.- Osborn, J.A. et al  
*J. Chem. Soc.* A(1966) 1711
- 10.- Mosek, W.R.  
*J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1135, 1141
- 11.- Claus, K.G. and Rund, J.V.  
*J. Catalysis* 15 (1969) 304
- 12.- Chatt, J. and Shaw, B.L.  
*J. Chem. Soc.* (1959) 705

- 13.- Henrici-Olivé and Olivé, S.  
Angew. Chem. 79 (1967) 764  
Angew. Chem. 80 (1967) 650
- 14.- Cosse, P.  
J. Catalysis 3 (1964) 86
- 15.- Henrici-Olivé and Olivé, S.  
Angew. Chem. (Int. Ed.) 7, 10 (1968) 821
- 16.- Henrici-Olivé, G. and Olivé, S.  
J. Polym. Sci. C22, 2 (1969) 965
- 17.- Henrici-Olivé, G. and Olivé, S.  
Makmol. Chem. 121 (1969) 70
- 18.- Henrici-Olivé and Olivé, S.  
J. Organomet. Chem. 16, 2 (1969) 339
- 19.- Henrici-Olivé and Olivé, S.  
Angew. Chem. (Int. Ed.) 10, 2 (1971) 113
- 20.- Demarcay, C.R.  
Acad. Sci. Paris 80 (1875) 51
- 21.- Levy  
Ann. Chim. (Phys) 6, 25 (1892) 433
- 22.- Bischoff and Adkins  
J. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) 256
- 23.- Mc Corquodale and Adkins  
J. Amer. Chem. Soc. 50 (1928) 1938
- 24.- Speer  
J. Org. Chem. 14 (1949) 655
- 25.- Andreev and Nikolky  
Sbornik Statei pa Obshchei Khim 2 (1953) 1428
- 26.- Kraitzer, Mc Taggart and Winter  
Australian Dept. Munitions, Paint Notes 2 (1947) 304
- 27.- Kraitzer, Mc Taggart and Winter  
J. Coun. Sci. Indust. Res. Aust. 21 (1948) 328

- 28.- Nelles ( I. G. Farbenindustrie A-G )  
U.S. Pat. No. 2,187,821
- 29.- Herman ( National Lead Co. )  
U.S. Pat. No. 2,655,523
- 30.- Herman ( National Lead Co. )  
U.S. Pat. No. 2, 654,770
- 31.- Nesmeyanov, Nogina and Freidlina  
Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Otdel. Khim Nauk (1950) 327
- 32.- Arbuzob and Isogeva  
J. Gen. Chem., Moscow 22 (1952) 566
- 33.- Ghosh, Ghosh-Mazumdar, et al.  
J. Indian Chem. Soc. 31 (1955) 683
- 34.- Haslam ( Du Pont )  
U.S. Pat. No. 2,684,972
- 35.- Haslam ( Du Pont )  
Brit. Pat. No. 787,180
- 36.- Cullinane and Chard  
Nature, Lond. 164 (1949) 710
- 37.- Cullinane, Chard, Price and Millward  
J. Soc. Chem. Ind. London 69, Suppl. 1 (1950) S38
- 38.- Herman  
Ger. Pat. No. 934,352
- 39.- Hill ( Ethyl Corp. )  
U.S. Pat. No. 2,663,720
- 40.- Brandley, Hancock and Wardlaw  
J. Chem. Soc. (1952) 2773
- 41.- Bradley, Mehrotra and Wardlaw  
J. Chem. Soc. (1952) 4204
- 42.- Cullinane, Chard, et al.  
J. Appl. Chem. 1 (1951) 400

- 43.- Bradley, Mehrotra, Wardlaw  
J. Chem. Soc. (1952) 2027
- 44.- Bradley, Mehrotra and Wardlaw  
J. Chem Soc. (1952) 5020
- 45.- Bradley, Mehrotra, Swanwick and Warlaw  
J. Chem. Soc. (1953) 2025
- 46.- Bradley, Abd-el-Halim and Wardlaw  
Chem. and Ind. (1951) 310
- 47.- E. I Du Pont of Nemoura and Co.  
Brit. Pat. No. 798,412
- 48.- Mehrotra, R.C.  
J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 2266
- 49.- Yoshino, Takesi, et al.  
Kogyo Kagaku Zasshi 60 (1957) 1124
- 50.- Bradley.  
Prog. Inorg. Chem. Vol. II., 324  
Interscience, New York (1960)
- 51.- Vogel, A.I.  
A Textbook of Practical Org. Chem.  
3rd. Ed. Ed. Longman (1970)
- 52.- Boyd, T.  
J. Poly. Sci. VII, 6 (1951) 591
- 53.- Du Pont Information Bulletin  
" Dyes and Chemicals "
- 54.- Yoshino and Kizima  
Jap. Pat. No. 4712/57
- 55.- Arbuzov and Sharsha  
C.R. Acad. Sci. U.R.S.S. 68 (1949) 859
- 56.- I.G. FARBENINDUSTRIE A-G  
Fr. Pat. No. 818, 570

- 57.- Yoshino, Kizima, Masuda and Sugiyama  
J. Chem. Soc. Japan 62 (1959) 77
- 58.- Lange, N. Adolph  
Handbook of Chemistry  
10th Ed. Mc Graw-Hill Book Co. (1969)
- 59.- Zeitler, V.A. and Brow, Ch. A.  
J. Phys. Chem. 61 (1957) 1174
- 60.- Wiberley, S.E. and Basset, L.G.  
Analytical Chem. 22 (1950) 841
- 61.- Kriegsmann, H. und Licht, K.  
Zeitschrift für Electrochemie 62, 10 (1958) 1163
- 62.- Yamamoto, Akio and Kambara, Shu  
J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 4344
- 63.- Silverstein, R.M. and Bassler, G.C.  
Spectrometric Identification of Org. Compounds  
Wiley International Ed.  
2nd. Ed. New York (1967)
- 64.- Nakanishi, Koji  
Infrared Absorption Spectroscopy Practical
- 65.- Bellamy, L.J.  
The Infrared Spectra of Complex Molecules  
2nd. Ed. J. Wiley and Sons, Inc. New York (1959)
- 66.- Nathan, J. y Díaz, E.  
Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear  
1a. Ed. Ed. Limusa México (1970)