



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

"ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE LA OXIDACION
CATALITICA EN FASE HOMOGENA DEL CUMENO"

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 :

RUBEN ALFREDO TOSCANO

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1979

N.º ~~424~~ 417

ASR _____

FECHA _____

PROC. _____

NO _____



Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE: Dr. HELIO FLORES RAMIREZ

VOCAL : Profa. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

SECRETARIO: M. en C. NOE ROSAS ESPINOSA

1^{er} SUPLENTE: Dr. CARLOS GUERRERO RUIZ

2^{do} SUPLENTE: Dr. EDUARDO DIAZ TORRES

Sustentante: RUBEN ALFREDO TOSCANO

Asesor del tema: M. en C. NOE ROSAS ESPINOSA

*El presente trabajo se realizó en
el INSTITUTO DE QUIMICA de la Univer-
sidad Nacional Autónoma de México.*

A mi familia.

A mi madre: Sra. Graciela Toscano Zárate

Con cariño y gratitud por su comprensión y apoyo.

A Yoli.

Con admiración y agradecimiento al:

M. en C. NOE ROSAS ESPINOSA,

por su valiosa dirección y ayuda

para la realización del presente trabajo.

Con profundo respeto al Sr.

Samuel Santiago Espinoza y al Prof.

Luciano Bautista Hernández por su i

napreciable ayuda y gran calidad humana.

INDICE

INTRODUCCION.

PARTE TEORICA.

I. _ 1^a Fase de la Oxidación.

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

II. _ 2^a Fase de la Oxidación.

- a) Descomposición térmica del Hidroperóxido.
- b) Descomposición catalítica del Hidroperóxido.

PARTE EXPERIMENTAL.

- a) Reacciones de Oxidación.
- b) Separación e Identificación de Productos.
- c) Estudio Espectroscópico de los Productos.

RESULTADOS Y DISCUSION.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

Historicamente la oxidación es uno de los primeros procesos químicos de los que tuvo conocimiento el hombre. -- Desde el descubrimiento del Oxígeno por Priestley en 1774 y la posterior explicación de la combustión por Lavoisier, se relacionó el deterioro de muchos materiales orgánicos como el hule y aceites naturales, con la reacción en presencia -- del oxígeno del aire. A principios de este siglo se reconoció que tales procesos involucran la formación de peróxidos orgánicos. Los subsecuentes estudios sobre la interacción -- de hidrocarburos con oxígeno molecular proveyeron los conceptos básicos para desarrollar la teoría de oxidación de compuestos orgánicos.

El propósito inicial de los estudios fué encaminado a encontrar formas de inhibir reacciones como la rancificación de grasas y el deterioro de aceites lubricantes y gasolinas, pero actualmente la oxidación de hidrocarburos en fase líquida por oxígeno molecular forma la base de una amplia variedad de procesos petroquímicos¹, entre los que destacan la manufactura de fenol y acetona a partir de cumeno y la de ácido tereftálico a partir de p-xileno.

La catálisis, tanto homogénea como heterogénea, de

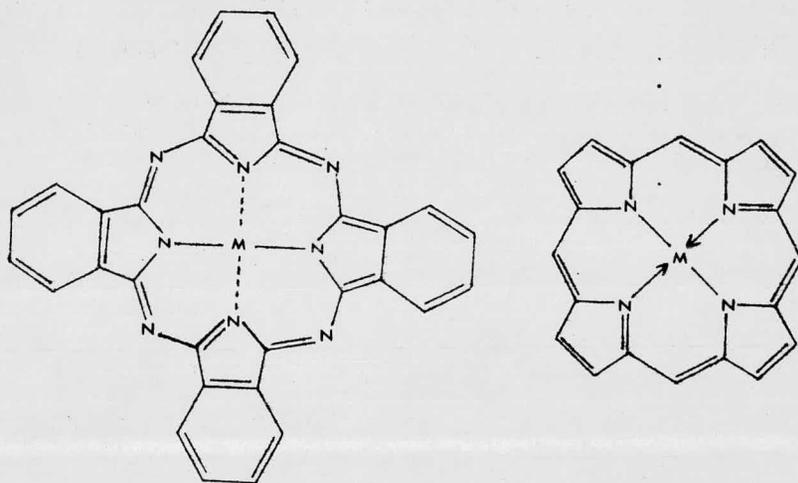
estas reacciones, particularmente por complejos metálicos es de considerable interés científico y tecnológico dentro del presente clima de espiral de precios de los productos petroquímicos. Muchos estudios están siendo realizados para determinar el papel fundamental de los complejos de metales de --transición en las oxidaciones para mejorar su utilidad, ha--ciéndolos más efectivos y aumentando su selectividad.

Actualmente se conoce una variedad de metales de -transición capaces de oxidar compuestos orgánicos. Algunos -de los que han sido estudiados son: manganeso, cromo, cobre, plomo, cerio, plata, cobalto, fierro y vanadio.

Estos metales de transición han sido utilizados como catalizadores tanto en forma de sales,² y como complejos,³ aunque paulatinamente el uso de complejos ha adquirido mayor relevancia, especialmente aquellos que involucran a moléculas orgánicas como ligandos, tales como acetilacetonatos, sales de ácidos carboxílicos - principalmente ácidos grasos de cadena larga - y sales de ácidos nafténicos, por su solubilidad en hidrocarburos.

Los complejos metal de transición-ftalocianinas y otros relacionados, derivan su interés en la oxidación de hidrocarburos por su semejanza con las estructuras metal-porfirina contenidas en muchas enzimas oxidativas, las cuales pue

den coordinar reversiblemente oxígeno molecular, actuando como acarreadores.



Estructuras metal-ftalocianina y metal-porfirina.

Paralelamente se ha investigado la actividad catalítica de compuestos "onium"⁴ de elementos como azufre, fósforo, carbono, nitrógeno, silicio, selenio, telurio y arsénico.

Las oxidaciones catalíticas pueden tener lugar en sistemas homogéneos o heterogéneos. Las condiciones en ambos casos son tan diferentes que pueden ser usadas como base para la clasificación.

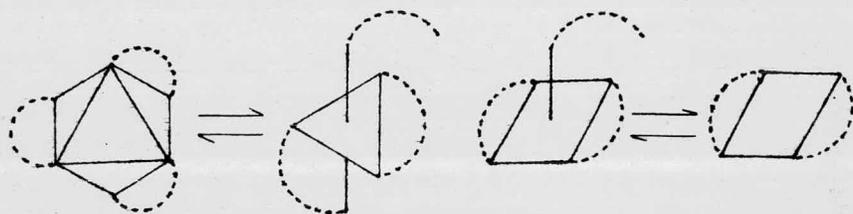
En los sistemas heterogéneos, el catalizador y la

sustancia reaccionante no tienen el mismo estado físico; el catalizador por ejemplo, puede ser un sólido mientras que la sustancia reaccionante es un gas ó un líquido. En una mezcla homogénea, por el contrario, el catalizador y la sustancia no están separados uno del otro, sino que se distribuyen uniformemente en el sistema. El catalizador actúa como molécula simple, teniendo la misma movilidad que las moléculas reaccionantes.

En la catálisis heterogénea la actividad del catalizador depende de la velocidad a la cual los reactivos se adsorben, son activados, reaccionan y se desadsorben de la superficie del catalizador, es decir, el principal factor de la actividad del catalizador es su superficie. En las reacciones homogéneas la concentración es el factor a considerar

La actividad de los catalizadores homogéneos, en principio puede controlarse modificando los ambientes estéricos y electrónicos que rodean al núcleo metálico. Careciendo por lo general de una entidad simple que pueda ser purificada y considerada como componente activo, esto no es posible en los catalizadores heterogéneos cuya actividad solo puede ser cambiada por variación del soporte, pero los factores -- que influyen esa actividad están menos entendidos que en los sistemas homogéneos.

Un sitio vacante en la esfera de coordinación es quizá la propiedad más importante de un catalizador homogéneo⁵. Los sitios de coordinación latentes son necesarios para activar las moléculas del sustrato, los períodos de inducción y los requerimientos de estimulación térmica o fotoquímica son indicaciones de que el catalizador activo se forma por expulsión de un ligando⁶.



La simplicidad y reproductibilidad de los sistemas homogéneos, como también la facilidad de detectar intermedios⁷ y condiciones de reacción relativamente suaves, representan algunos de sus aspectos benéficos. Consecuentemente los mecanismos de los procesos homogéneos están mejor entendidos y pueden diseñarse catalizadores más eficientes.

La particularidad de los metales de transición de poseer varios estados de oxidación les permite la facilidad de sufrir reacciones de oxidación-reducción a sus complejos.

Estas reacciones redox⁸ podría pensarse en primera instancia que tienen lugar mediante la simple interacción de las especies oxidantes y reductoras, con la consiguiente transferencia del electrón. Sin embargo las reacciones de estos complejos en solución se complican por el hecho de que el ión metálico se encuentra rodeado por un escudo de ligandos y/o moléculas del solvente.

Las reacciones redox de complejos usualmente son clasificadas en dos grupos:

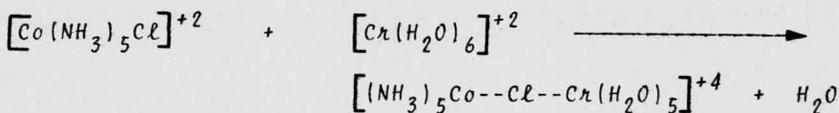
i) Reacciones fuera de la esfera de coordinación.

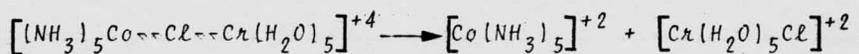
En éstas la transferencia del electrón puede considerarse -- que se realiza vía el simple modelo de colisión expresado anteriormente, sin alteración de la esfera de coordinación del ión metálico, modificando exclusivamente el estado de oxidación del metal.



ii) Reacciones dentro de la esfera de coordinación

Formalmente consiste en la transferencia del electrón utilizando un ligando como acarreador, decreciendo el estado de oxidación y la esfera de coordinación del ión metálico que aporta el electrón.





Las reacciones dentro de la esfera de coordinación demandan una máxima participación del ligando, en contraste con las reacciones fuera de la esfera, donde las contribuciones del solvente y ligandos son indirectas exclusivamente.

Complejos Metal-Dioxígeno

Como se mencionó anteriormente, algunos complejos son capaces de coordinar al oxígeno molecular. De acuerdo con la teoría de Orbitales moleculares, los dos átomos de oxígeno ($1s^2 2s^2 2p^4$) se combinan para dar orbitales moleculares cuyas energías relativas se muestran en la figura 1. El estado basal del oxígeno molecular se predice y observa que es un estado de triplete ($^3\Sigma$) con dos electrones desapareados ocupando un par de orbitales degenerados de antiunión π^* .

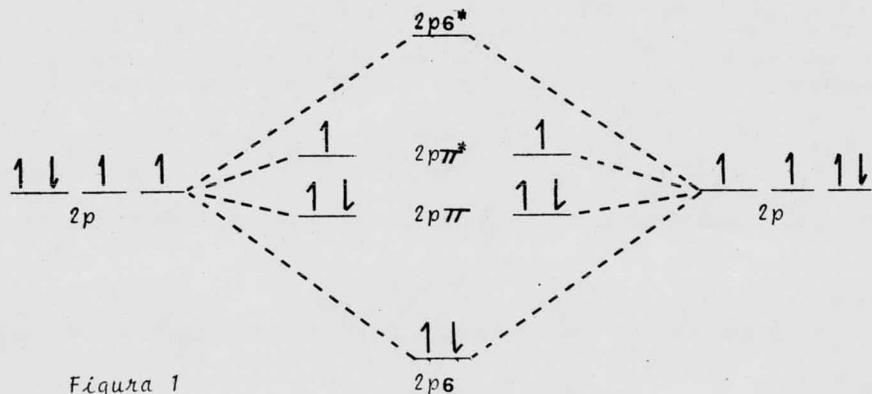
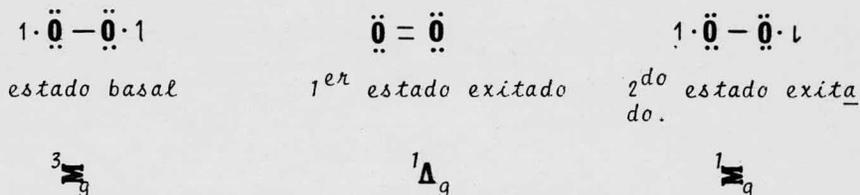
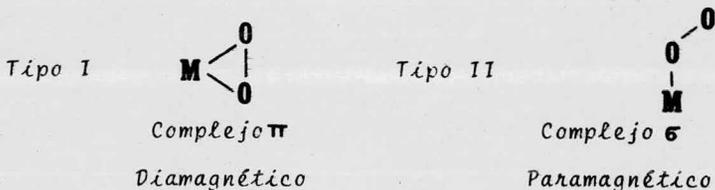


Figura 1

La redistribución de los dos electrones desapareados da lugar a la formación de dos estados excitados:



Esta dualidad en el estado excitado del oxígeno predice la formación de dos tipos de complejos metal-dioxígeno⁹.



Para la formación de los complejos π debe existir un orbital vacío con la energía y orientación correctas para formar un enlace σ ; y un orbital "d" lleno para retrounirse con los orbitales de antiunión del oxígeno. Los complejos σ se forman por metales con alto estado de oxidación en los -- cuales los orbitales "d" están menos disponibles para la retrounión. Las diferentes geometrías de unión del dioxígeno a los complejos de metales de transición puede ser causada por diferencias en la energía relativa de los niveles en los or-

bitales de valencia del metal y el dióxígeno ($\pi \pi^*$), y los orbitales de no-unión.

La unión del oxígeno y los metales es como sigue:

Tipo I;

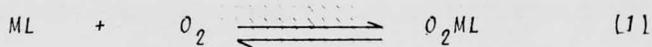
Complejo π : Ti, V, Nb, Cr, Mo, W, U, Co,
Ir, Pt.

Tipo II;

Complejo σ : Fe(III), Co(III), Rh(III).

Existe un tercer tipo de complejos con propiedades similares a las del tipo I, pero que tienen un número de --- coordinación poco usual δ que son paramagnéticos. Los más importantes son la oxihemoglobina, la oximioglobina y algunos de Ru y Rh.

Finalmente, a pesar de que existen noticias de que han sido aislados complejos conteniendo O_2 "neutro", la evidencia es insuficiente hasta la fecha. Todos los datos experimentales muestran que la formación de enlaces covalentes - $M-O_2$ en la adición de oxígeno a los complejos se acompaña -- por una extensiva redistribución de electrones y la direc--- ción de la transferencia del electrón es claramente del me-- tal hacia el dióxígeno.



M = átomo central metálico.

L = ligando.

La existencia de numerosas oxigenasas que catalizan la oxigenación "directa" de sustratos orgánicos continúa estimulando la investigación de la oxidación de hidrocarburos mediante transferencia de átomos por complejos metal-dioxígeno.

Se ha visto que recurrir a temas como reacciones de transferencia del electrón, activación por coordinación, etc. es fundamental para la presentación unificada de las oxidaciones catalíticas. Estos conceptos son importantes para entender el papel que juegan los iones metálicos y sus complejos en las reacciones.

La catálisis de reacciones de oxidación continuará adquiriendo mayor importancia en el futuro. La aplicación de estos métodos a escala industrial requiere de mayor atención, y en la medida que esto se logre, la ciencia química ayudará a resolver la crisis de energía y hará la producción infinitamente más eficiente.

PARTE TEORICA

La oxidación de hidrocarburos en fase líquida consta de dos distintas secuencias de reacciones. La primera de ellas, con muy pocas excepciones, procede v_la un mecanismo - en cadena de radicales libres que resulta en la formación de un hidropéroxido. Algunos hidropéroxidos son tan estables -- que la oxidación puede detenerse en esta etapa y aislarse el péroxido con buen rendimiento. Sin embargo comunmente el hidropéroxido es inestable y pasa rápidamente a la segunda etapa de la oxidación; la descomposición del hidropéroxido.

I.- Primera fase de la oxidación.

La secuencia general del ataque oxidativo como en otras cadenas de reacciones puede ser descrito mediante el siguiente esquema.

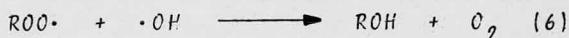
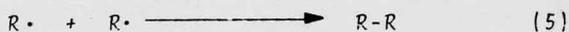
Iniciación.



Propagación.



Terminación.

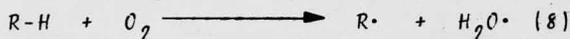


etc.

1.- Reacciones de iniciación.

La activación en la Ec. 2 se puede lograr mediante el uso de luz, calor, iones metálicos ó por la adición de -- compuestos que producen radicales libres bajo descomposición térmica denominados iniciadores. El uso de estas técnicas reduce total ó considerablemente los periodos de inducción.

La iniciación mediante reacción directa del sustrato orgánico con oxígeno molecular,



es termodinámica y cinéticamente desfavorable para la mayo-ría de los hidrocarburos.

La reacción de carbaniones con oxígeno molecular - tampoco constituye un método de iniciación común y es casi-exclusivo para hidrocarburos altamente ácidos.



La descomposición térmica de iniciadores tales como compuestos azoalifáticos, dialquil y diacil peróxidos ó perésteres, representa una de las mayores fuentes de radicales libres en las reacciones de oxidación.



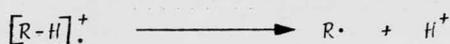
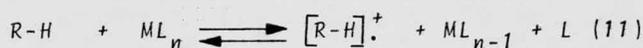
Como se mencionó anteriormente los complejos solubles de metales de transición son los mejores catalizadores conocidos para la oxidación en fase líquida. Estos catalizadores realizan un doble papel en la oxidación de hidrocarburos, que es la iniciación y la descomposición del hidropéroxido. Debe tenerse en cuenta que esta última reacción promueve la generación de radicales, los cuales en su oportunidad pueden iniciar también el ataque al hidrocarburo.

Se pueden distinguir tres mecanismos para la etapa de iniciación por complejos metálicos.

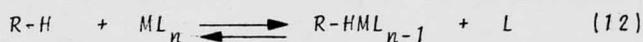
a) Reacciones directas del Complejo Metálico con el sustrato.

Se han visualizado dos posibles vías para la producción de radicales libres por interacción directa de los metales con los hidrocarburos.

Transferencia del electrón.¹⁰



Sustitución electrofílica.¹¹



El resultado neto es la reducción del metal oxidante en un electrón con la formación del radical del sustrato en ambos casos.

Resultados cinéticos y estudios de ESR, concuerdan con el mecanismo de transferencia del electrón con el radical catión como intermedario, sin competencia del patrón clásico de radicales libres. No obstante, con hidrocarburos poco reactivos se ha observado un mecanismo de sustitución electrofílica.

Sheldon y Kochi¹², sugieren que la importancia del radical catión como intermedario depende de su reactividad. Con radicales catión muy reactivos puede ocurrir una rápida transferencia de protón y el radical catión nunca se formará como tal.

En general la transferencia del electrón y la sustitución electrofílica son procesos competitivos en la oxidación de arenos.

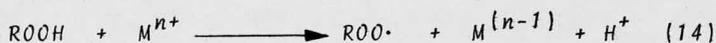
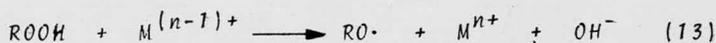
La formación del radical libre a partir del radical catión (transferencia del electrón) o a partir de especies aril-complejo metálico (sustitución electrofílica) depende de la naturaleza del metal y del sustrato aromático. Con metales como Co(III), Mn(III) y Ce(IV), se favorece la reacción vía transferencia del electrón, debido a la baja estabilidad de la unión aril-metal. Con iones metálicos como Pb(IV), Tl(III), o Pd(II), la reacción vía un intermediario aril-metal es predominante (es más estable la unión entre el sustrato aromático y el metal). Para este grupo de oxidantes la transferencia del electrón solo adquiere importancia con sustratos ricos en electrones.

b) Reacciones con Peróxidos.

A menos que los hidrocarburos sean purificados antes de usarse, es posible encontrar trazas de hidropéroxidos formados por autooxidación*; en otros casos los hidropéroxidos

* El término autooxidación se usa aquí refiriéndose a oxidaciones que pueden ser llevadas a cabo por oxígeno atmosférico a temperatura ambiente.

dos son adicionados a la reacción ó generados en el transcurso de ella. Así, un ión metálico puede producir radicales --
vía las reacciones:

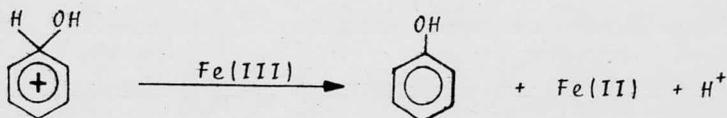
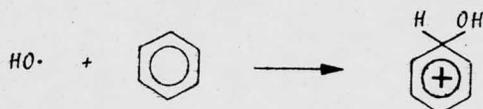


Cuando el complejo metálico es un oxidante fuerte la reacción 14 predomina; por el contrario si el ión metálico es un agente reductor fuerte predomina la reacción 13. --
Cuando el metal posee dos estados de oxidación de comparable estabilidad ocurren ambas reacciones simultáneamente.

Debe tenerse en cuenta que si el metal solo es capaz de realizar una de las reacciones, el proceso no es catalítico sino estequiométrico. Los compuestos de cobalto y manganeso son considerados como los mejores catalizadores de este tipo, puesto que son capaces de inducir eficientemente la descomposición de hidropéroxidos.

Además de los hidropéroxidos pueden utilizarse perácidos o agua oxigenada. La descomposición de éstos viá reacciones redox con el complejo, procede de manera análoga a la de los hidropéroxidos. En el caso del agua oxigenada su suave poder oxidante se ve aumentado en presencia de ciertos catalizadores, el uso del Reactivo de Fenton (Fe II y H₂O₂)

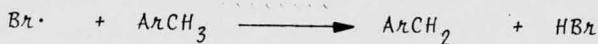
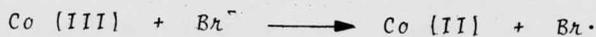
para la hidroxilación de hidrocarburos aromáticos¹³ es un ejemplo.



c) Efecto de iones haluro.

Las velocidades de oxidación de hidrocarburos aromáticos son aumentadas con frecuencia drásticamente por la presencia de iones haluro. Los iones bromuro poseen un pronunciado efecto sinérgico sobre las oxidaciones catalizadas por metales de transición de hidrocarburos alquil aromáticos.¹⁴

El efecto del ión bromuro puede ser explicado mediante un esquema que involucra la formación de átomos de bromo vía transferencia del electrón.

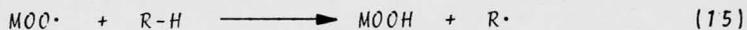


En presencia de iones bromuro aparentemente no hay reacción directa entre el metal y el sustrato, y la reacción de iniciación procede vía un mecanismo clásico por radicales libres, demostrado por el hecho de que los átomos de bromo reaccionan selectivamente sólo en la posición benzílica de hidrocarburos alquil-aromáticos.

Los iones cloruro también presentan este efecto en las oxidaciones catalíticas de hidrocarburos aromáticos, aunque con menor selectividad.

d) Activación del oxígeno molecular por los Complejos Metálicos.

Otra ruta que puede ser posible para la iniciación de la cadena de oxidación, involucra la activación directa del oxígeno por medio de la complejación por un metal de transición con lo cual disminuye la energía de activación. Es de esperarse que el oxígeno coordinado al metal tenga propiedades similares a los radicales alquilperoxi y sufra transferencia de hidrógeno con el hidrocarburo.



Kropf y colaboradores¹⁵, utilizando complejos metal-ftalocianina (Fc) concluyeron que la etapa inicial de la oxidación ocurre por un mecanismo de activación del oxígeno,

cuando se mantiene baja la concentración de hidropéroxido. Sin embargo cuando esta concentración aumenta, el complejo metal-ftalocianina-dioxígeno reacciona con el hidropéroxido. Una situación similar¹⁶ se encontró en la oxidación por sales "onium" de elementos representativos.

Por lo anterior puede concluirse que, aunque tales procesos son eventualmente factibles, hasta la fecha no existe evidencia contundente para la iniciación de las oxidaciones por transferencia directa de hidrógeno entre complejos metal-dioxígeno y el sustrato hidrocarburo.

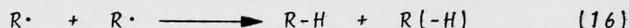
2.- Reacciones de Propagación.

La adición del radical R· al oxígeno (Eq. 3) es extremadamente rápida. En cambio los radicales alquilperóxido ROO· siendo relativamente estables son más selectivos y extraen preferentemente el hidrógeno más débilmente unido. La reactividad de los radicales peróxido depende fuertemente de su estructura y se ve influenciada tanto por efectos estéricos como polares, y en general se incrementa con la capacidad electroatrayente de los sustituyentes en la posición alfa.

3.- Reacciones de Terminación.

La cadena de terminación de una oxidación puede -- ser por cualesquiera de las posibilidades ejemplificadas por las ecuaciones 5, 6 ó 7.

La Ec. 6 representa el principal facto de terminación en la etapa final de la oxidación; mientras que la desproporción:



es la principal causa en la fase inicial de la oxidación.

La importancia de reacciones como la Ec. 5 en la cadena de terminación varía con la estructura del hidrocarburo y las condiciones de reacción, pero en general puede esperarse que un radical estabilizado por resonancia produzca -- más dímero (R-R).

A presiones parciales de oxígeno, superiores a 100 mm Hg, la cadena de terminación ocurre exclusivamente por mutua destrucción de dos radicales alquilperóxido.



II.- Segunda fase de la oxidación.

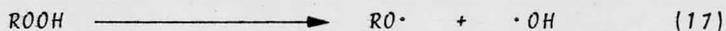
El mecanismo de descomposición del hidropéroxido -

depende en gran medida de las condiciones de oxidación. La evidencia señala que la descomposición puede proceder por radicales libres ó por mecanismos iónicos.

En las condiciones de oxidación catalítica en fase homogénea, la descomposición térmica y catalizada por los metales son las más importantes. La descomposición catalizada por ácido ó por bases completan el esquema.¹⁷

a) Descomposición térmica del Hidroperóxido.

La energía de disociación del enlace O-O en hidroperóxidos orgánicos es de 30-40 Kcal/mol aproximadamente y a temperaturas superiores a 80°C Estos sufren homólisis a velocidades apreciables produciendo radicales libres alcoxi e hidroxilo.



En hidroperóxidos terciarios, subsecuentemente sobreviene la escisión de la ligadura C-C más débil en el átomo de carbono alfa. Cuando la aptitud migratoria nucleofílica es considerable en los grupos alquilo de la posición alfa el mecanismo heterolítico puede competir.

Tratándose de hidroperóxidos primarios y secundarios, los radicales RO· y ·OH permanecen cerca el tiempo su-

ficiente para interaccionar produciendo una cetona ó aldehído y agua.

Debe tenerse en cuenta también, que la descomposición del hidropéroxido puede ocurrir antes de que el radical peroxi extraiga un átomo de hidrógeno.

b) Descomposición catalizada por metales.

Como se mencionó anteriormente, (Reacciones de iniciación) las Ecs. 13 y 14 representan el ciclo catalítico -- de la descomposición del hidropéroxido. La reacción total -- constituye una descomposición catalítica del hidropéroxido -- en radicales alcoxi y alquilperoxi.



Debe considerarse que la descomposición del hidropéroxido catalizada por metales está siempre en competencia con la descomposición inducida por radicales libres. Esta -- competencia es influenciada por varios factores. Primero, la competencia es influenciada por las concentraciones relativas del complejo metálico y del hidropéroxido, los radicales alcoxi competirán efectivamente con el complejo metálico por el hidropéroxido. La contribución por el metal en la descomposición es de esperarse que predomine a bajas concentraciones de hidropéroxido y en disolventes reactivos.

Las velocidades relativas de las reacciones 13 y 14 son marcadamente dependientes del solvente. Se ha sugerido que en solventes acuosos la reacción 14 tiene lugar solo entre especies iónicas (M^{n+} y ROO^-) y es muy rápida. En un medio no polar, en el cual el hidropéroxido no se disocia apreciablemente, esta reacción se espera que sea muy lenta.

La reacción 13 por otro lado puede proceder vía -- una reacción dentro de la esfera de coordinación con un complejo unido covalentemente, siendo facilitada en solventes no polares y pobremente coordinantes, en los cuales la formación del complejo es más favorable.

PARTE EXPERIMENTAL*

Reacciones de Oxidación del Cumeno.

En las reacciones de oxidación del cumeno en fase líquida se utilizaron como catalizadores homogéneos, complejos de Co(III) derivados de β -Dicetonas¹⁸, cuya fórmula general se muestra en la figura 2.

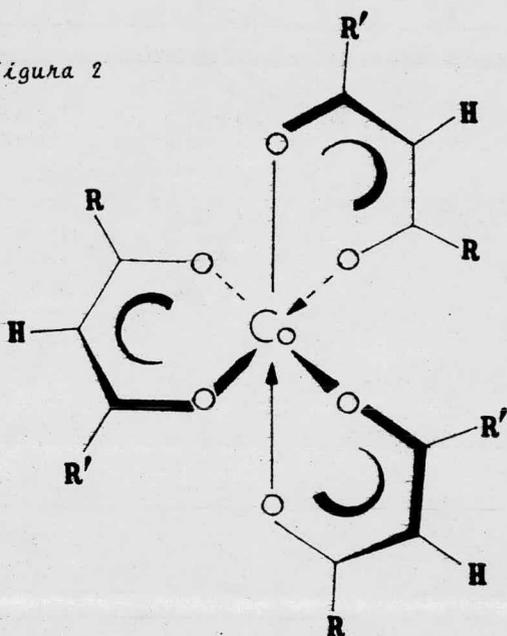
*Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos.

Los espectros de IR se determinaron en un Espectrofotómetro Perkin-Elmer Mod. 567.

Los espectros de UV se determinaron en un Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Perkin-Elmer Mod. 450.

Los espectros de RMN los determinó el M. en C. Raymundo Saucedo en un aparato Varian HA 100.

Figura 2



Fórmula	PM	Sustituyentes
$(Acac)_3 Co$ III	359	$R = R' = CH_3$
$(Bzac)_3 Co$ III	545	$R = CH_3; R' = \phi$
$(Bzbz)_3 Co$ III	731	$R = R' = \phi$
$(p-MeO-Bzac)_3 Co$ III	635	$R = CH_3; R' = p-MeO-\phi$
$(p-NO_2-Bzac)_3 Co$ III	680	$R = CH_3; R' = p-NO_2-\phi$

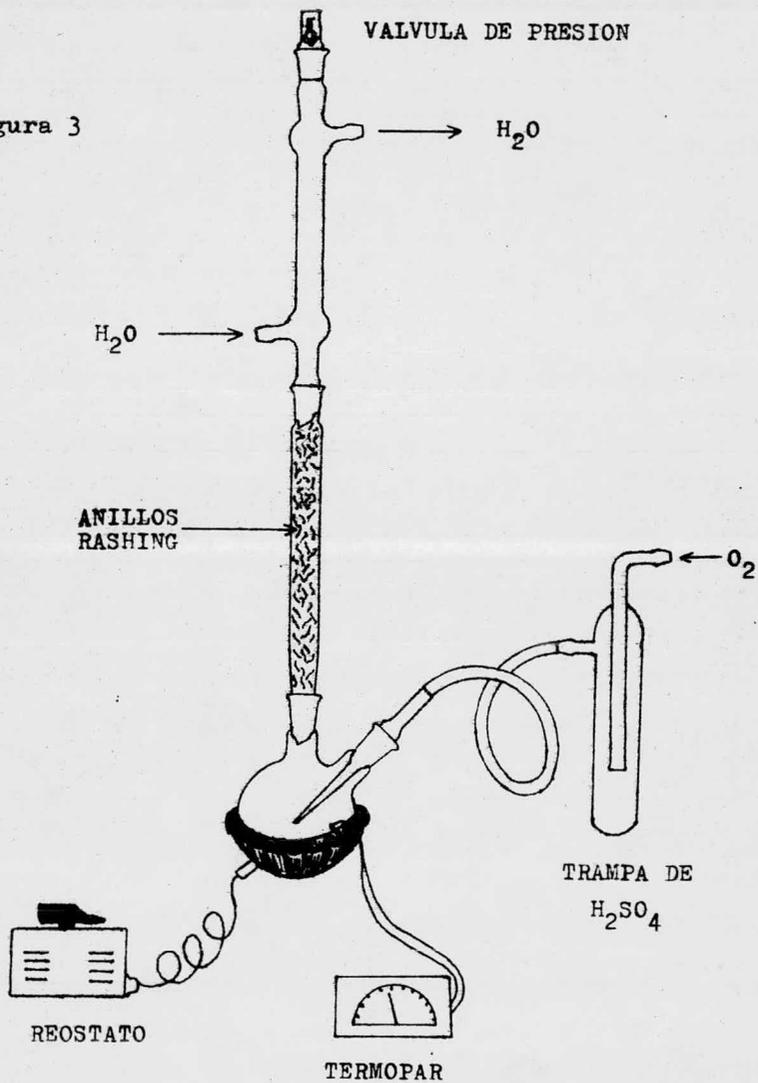
Procedimiento:

En un matraz como el que se muestra en la figura 3 (equipado con una columna empacada con anillos Rashing y una entrada adicional para barboteo de oxígeno), se colocaron 50 ml (0.3577 moles de cumeno* y 128 mg (0.3577×10^{-3} moles) - de $(Acac)_3 Co$ III, disueltos en el propio cumeno. La mezcla se calentó a presión atmosférica con barboteo constante de oxígeno a una temperatura de 145°C por 30 Hrs. Estas condiciones de reacción fueron consideradas las óptimas después de una serie de reacciones modificando concentración del catalizador, concentración del sustrato, tiempo de reacción y temperatura.

Siguiendo este procedimiento general se probó la actividad catalítica de los demás complejos de Co (III) en función de los porcentajes de conversión del cumeno a productos oxidados.

*El cumeno (isopropilbenceno), P. eb. 152°C, -----
 $n_D^{20} = 1.4916$, se obtuvo por destilación del reactivo grado comercial (Aldrich Chemical Co. Inc.) a través de una columna Vigreux a presión reducida.

Figura 3



Separación e Identificación de los Productos.

Al final de cada reacción se analizó la mezcla mediante cromatografía en placa fina, utilizando como eluyente una mezcla de benceno-acetato de etilo (80:20 % en volumen), y como revelador una solución de sulfato cérico (12g) disuelto en 350g de agua y 25 ml de H_2SO_4 (98.4%) observándose en cada caso tres productos de reacción.

En la separación de los productos de oxidación, se destiló el producto crudo. El concentrado se pasó a través de una columna cromatográfica de sílica gel 60 de 0.2-0.5 mm (30-70 mallas ASTM) de 35 cm de altura por 5 cm de diámetro. Inicialmente se utilizó una mezcla benceno-hexano (70:30 % en volumen) hasta que se hubo extraído todo el producto de menor polaridad (Producto 1). Después se utilizó una mezcla de mayor polaridad (benceno-acetato de etilo; 80:20 % en volumen), con la cual se extrajeron los productos restantes -- (Productos 2 y 3).

Análisis Cualitativo y Cuantitativo de los Productos de Oxidación.

El producto 1, recristalizado de acetona-metanol, con P. f. $115^{\circ}C$ se caracterizó por espectroscopía IR, RMN y análisis elemental como el dímero del cumeno: 2,3-Dimetil-2,3-difenil butano ($C_{18}H_{22}$). Espectros 1 y 2.

El producto 2, líquido con olor característico, -- P. eb. 83-85°C/12 mm, $n_D^{20} = 1.5341$, se caracterizó por espectroscopías IR y UV como Acetofenona (C_8H_8O). Espectros 3 y 4

El producto 3, líquido incoloro, P. eb. 62-64°C/2 mm, se caracterizó por espectroscopía IR y RMN como el Dimetilfenilcarbinol ($C_9H_{12}O$). Espectros 5 y 6.

Análisis de los datos espectrográficos.

Los espectros en el IR y RMN del Producto 1 (Espectros 1 y 2), y en particular las bandas finas a 3050, 1600, 1498, 774 y 700 cm^{-1} , indican que se trata de un compuesto aromático. Las señales a 7.0-7.7 δ en el espectro de RMN apoyan la aromaticidad. El singulete a 1.29 δ (6H) corresponde a dos metilos equivalentes unidos a un carbono cuaternario, aunado a la acusada escisión de la banda a 1380 cm^{-1} en el IR señalan la presencia de un grupo gem-dimetilo.

IR.-

3020 ν 3090 cm^{-1}	ν C-H insaturado.
2980, 2870 cm^{-1}	ν C-H saturado.
2000 ν 1660 cm^{-1}	sobretonos. Patrón característico para bencenos monosustituídos.

1600, 1580, 1498 cm^{-1} ν C=C del fenilo.

1472 cm^{-1} δ_{as} CH₃

1443 cm^{-1} vibración del esqueleto del fenilo.

1380, 1374 cm^{-1} δ_{sim} CH₃. Doblete característico para el grupo gem-dimetilo, confirmado por la vibración del esqueleto de este grupo en 1220 y 1160 cm^{-1} .

1150, 1090, 1070 y 1035 cm^{-1} δ C-H en el plano del fenilo.

774 y 700 cm^{-1} δ C-H fuera del plano de fenilo monosustituído.

RMN.-

La señal compleja centrada en 7.1 δ corresponde a los protones aromáticos de un benceno monosustituído, en el cual los protones presentan un sistema AB₂C₂.

El singulete en 1.29 δ corresponde a dos metilos equivalentes.

En el espectro de IR del producto 2 (Espectro 3), sobresale la banda carbonílica por su intensidad así como -

por su posición ligeramente a menor número de onda, lo que -
hace pensar que el carbonilo se encuentra conjugado.

IR.-

3000, 3060 cm^{-1} ∇ C-H insaturado.

2920, 2860 cm^{-1} ∇ C-H saturado.

2000 ~~u~~ 1660 cm^{-1} sobretonos. El patrón
característico para bencenos monosustituídos puede apreciar-
se en la región en que no se sobrepone la intensa absorción
carbonílica.

1600, 1580, 1448 cm^{-1} C = C; 758 y 690
 cm^{-1} . Benceno monosustituído.

1435, 1356 cm^{-1} δ CH₃. La posición e
intensidad de la última banda es típica de metil cetonas.

1680 cm^{-1} ∇ C = O. La baja po-
sición de la banda carbonílica y la relativamente intensa --
banda aromática a 1580 cm^{-1} que puede considerarse caracte-
rística del grupo benzóilo, así como la fuerte absorción en
1265 causada por las vibraciones de alargamiento de la es---
tructura C-C-C y las vibraciones de flexión de la estructura
C-(CO)-C, y todo esto aunado a la absorción en el ultraviole
ta (Espectro 4) confirman que se trata de una cetona aromáti
ca.

UV.-

El grupo benzóilo se comporta como cromóforo - característico, absorbiendo fuertemente hacia 245 nm, además de dar la débil absorción carbonílica hacia 280 nm.

Banda K	λ_{240}	transición $\Pi \rightarrow \Pi^*$ $\epsilon = 13\ 000$
Banda B	λ_{278}	transición $\Pi \rightarrow \Pi^*$ $\epsilon = 7\ 100$
Banda R	λ_{319}	transición $n \rightarrow \Pi^*$ $\epsilon = 50$

La débil intensidad de la banda R se debe a -- que se trata de una transición prohibida.

La presencia de los grupos hidroxilo y fenilo mono sustituido es evidente en el espectro de IR del producto 3 - (Espectro 5). La presencia del grupo gem-dimetilo se ve oscurecida por el solapamiento de la banda escindida de éste con la vibración δ O-H en el plano del grupo hidroxilo. Sin embargo en el espectro de RMN se aprecia un singulete en --- 1.54 δ (6H) que corresponde a dos metilos equivalente unidos a un carbono cuaternario.

IR.-

3380 cm^{-1}	ν O-H
3080 ν 3040 cm^{-1}	ν C-H insaturado.

2970 cm^{-1}	v C-H saturado.
2000 \approx 1660 cm^{-1}	sobretonos. Patrón característico de benceno monosustituido.
1604, 1497, 1450 cm^{-1}	C = C de fenilo.
1460 cm^{-1}	δ CH ₃
1380, 1370 cm^{-1}	δ CH ₃ , gem-dimetilo.
1174 cm^{-1}	v C-O alcohol 3 ^o .
860 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$
762, 698 cm^{-1}	C-H fuera del plano de fenilo monosustituido.

RMN.-

1.54 δ (6H)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2.27 δ (1H)	-O-H
7.5 7.2 δ (5H)	ϕ

Finalmente el espectro 7 representa al cumeno utilizado como sustrato en las oxidaciones llevadas a cabo. Es digno de hacer notar que la nitidez del espectro en las re-

giones de 3400 y 835 cm^{-1} aseguran la ausencia de trazas de hidropéroxido en el hidrocarburo.

IR. -

3090 ~~en~~ 3030 cm^{-1} **v** C-H insaturado.

2960 ~~en~~ 2870 cm^{-1} **v** C-H saturado.

2000 ~~en~~ 1660 cm^{-1} sobretonos. Patrón característico de monosustitución bencénica.

1605, 1495, 1452 cm^{-1} C = C de fenilo.

1467 cm^{-1} **δ** CH₃

1385, 1365 cm^{-1} **δ** CH₃. Doblete característico para el grupo gem-dimetilo.

1056 cm^{-1} Esta banda se ha relacionado con el grupo isopropilo, aunque han sido asignadas vibraciones a mayor número de onda para este grupo^{19,20}.

762, 702 cm^{-1} C-H fuera del plano de fenilo monosustituido.

Para la determinación de los porcentajes de cada uno de los productos de reacción, así como del cumeno sin reaccionar en la serie de oxidaciones antes mencionadas se utilizó el método espectrofotométrico de Wygleda y Kulicki²¹.

La relación teórica entre la cantidad de luz absorbida de un haz monocromático que pasa a través de un medio absorbente y la cantidad de material responsable de la absorción, está dada por la Ley de Lambert-Beer; $A = \epsilon bc$. Con esta ecuación puede ser calculada la concentración de material absorbente (c), si se conoce su coeficiente de extinción molar (ϵ) y la fracción de luz absorbida (A). Como la concentración y la distancia que recorre la luz a través del medio absorbente tienen el mismo efecto sobre la absorción, la longitud de la celda debe conocerse para poder calcular la concentración. El intervalo más sensitivo para la absorción es entre 0.20 y 0.55. La selección de las longitudes de onda analíticas para la aplicación de la Ley de Lambert-Beer son usualmente aquellas en las cuales cada componente en turno -- tiene una fuerte absorción mientras que los componentes restantes absorben debilmente.

Sin embargo otros factores deben ser tomados en cuenta. Se pueden encontrar longitudes de onda para las cuales todos los componentes excepto uno, tengan coeficientes de extinción similares mientras que el otro posee un coeficiente de extinción apreciablemente diferente. En este caso uno tiene esencialmente una mezcla de dos componentes. La simplicidad - y de ahí la precisión - de tal situación puede hacer preferible la selección de esta longitud de onda sobre

aquella donde la diferencia en coeficientes de extinción es mayor

Para la medición de la absorción se utilizó el método de la "absorción de la línea base"²². Aquí el espectro de la mezcla se corre a través de la banda analítica, dibujando una "línea base" entre dos longitudes de onda cuidadosamente seleccionadas a ambos lados de máxima absorción. Espectros 8, 9 y 10.

Determinación del Cumeno (C).- El cumeno sin reaccionar se determinó por espectroscopía IR mediante la banda de absorción en 1056 cm^{-1} (Espectros 7 y 8), utilizando una solución estandar de cumeno (50 mg/5 ml CS_2), contra la cual fueron comparadas las muestras de cada reacción (50 mg en 5 ml de CS_2).

Determinación de Acetofenona (AF) .- La acetofenona producida en la reacción se determinó por espectroscopía en el UV mediante la banda de absorción en 277.5 nm (Banda B, transición $\pi \rightarrow \pi^*$) utilizando una solución estandar (2.333×10^{-4} moles/l, en etanol). Las muestras fueron comparadas contra esta solución. Las determinaciones se hicieron en celdas de cuarzo de 1 cm.

Determinación del Dimetilfenilcarbinol (DMFC).-

Para la determinación del DMFC por medio de la espectroscopía IR se utilizó la banda de absorción común que presentan en 958 cm^{-1} tanto la Acetofenona ($\epsilon = 71.2821$), como el --- DMFC ($\epsilon = 77.5899$). Espectros 9 y 10.

Las muestras se corrieron en CS_2 (concentración: 10 mg/ml) y el cálculo de la concentración de alcohol se -- realizó tomando en cuenta la propiedad aditiva de la absorción y la Ley de Lambert-Beer. Así tenemos que:

$$A_{958} = A_{AF} + A_{DMFC}$$

Por lo tanto:

$$A_{DMFC} = A_{958} - A_{AF}$$

y puesto que $A = \epsilon bc$, tenemos:

$$A_{DMFC} = A_{958} - (\epsilon bc)_{AF}$$

y finalmente:

$$c_{DMFC} = \frac{A_{DMFC}}{(\epsilon bc)_{DMFC}}$$

Donde:

$A = \log \frac{I_0}{I} = \log T =$ absorción observada en el espectro.

ϵ = coeficiente de absorción molar.

c = concentración en moles/l

b = longitud de la celda*

Determinación del Dímero (D). - La determinación -- del dímero del cumeno se realizó por diferencia del 100 % me nos la suma de los porcentajes de las demás especies ya calculadas.

*La longitud de la celda sellada de NaCl se determinó mediante la técnica de interferencia.²³

RESULTADOS Y DISCUSION

Los experimentos fueron llevados a cabo a concentraciones con relación molar de sustrado/catalizador de $10^4:1$ y $10^3:1$; y tiempos de reacción de 6 y 30 horas respectivamente. Las tablas I y II indican los porcentajes de conversión del cumeno.

T A B L A I

Catalizador	% cumeno	% DMFC	% AF	% D
(Acac) ₃ Co III	93.19	4.71	1.93	---
(Bzac) ₃ Co III	83.65	9.93	4.86	1.57
(Bzbz) ₃ Co III	79.80	12.02	3.93	4.48
(p-NO ₂ -Bzac) ₃ Co III	78.84	10.34	1.93	8.89
(p-MeC-Bzac) ₃ Co III	66.34	16.63	6.70	10.33

T A B L A II

Catalizador	% cumeno	% DMFC	% AF	% D
(Acac) ₃ Co III	44.23	36.70	8.67	10.40
(Bzac) ₃ Co III	34.61	32.81	21.02	11.56
(Bz bz) ₃ Co III	27.88	38.05	18.01	16.06
(p-NO ₂ -Bzac) ₃ Co III	22.11	39.29	28.09	10.51
(p-MeO-Bzac) ₃ Co III	23.07	43.15	19.34	14.44

En la figura 4 se muestra la curva cinética de la oxidación del cumeno con tres de los catalizadores utilizados.

En todos los casos se observó un período de inducción relativamente corto, seguido por visibles cambios de coloración en la mezcla de reacción. Sin embargo cuando el sistema fué privado del suministro de oxígeno no se observó ningún cambio en la solución. Se sugiere que estos cambios se deben a la formación de un complejo entre el catalizador y el oxígeno.

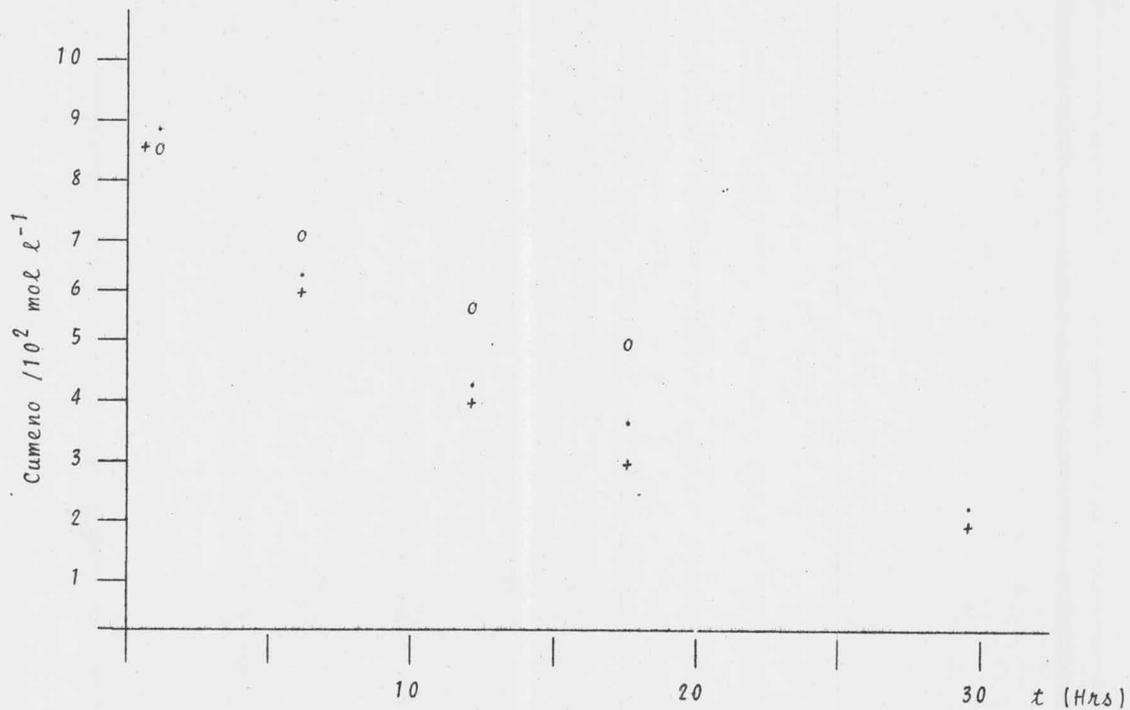


Figura 4 .- Curva cinética de la oxidación de cumeno a 145°C con -----
(Bzac)₃Co III, (o); (Bzbz)₃Co III, (.) y (p-MeO-Bzac)₃Co III
(+).



El complejo así formado es el responsable de la formación de radicales al interaccionar con el sustrato, iniciando la cadena de oxidación.



A medida que el proceso avanza y aumenta la concentración del hidroperóxido y la temperatura, el hidroperóxido compite por el catalizador mediante el siguiente proceso factible.



Esto está de acuerdo con el decaimiento gradual de la coloración de la mezcla y con el efecto inhibitor del oxígeno en la descomposición del hidroperóxido catalizada por metales reportada en la literatura.²⁴

Por otro lado, la relación en la acumulación de productos DMFC/AF que es de 3 cuando la relación cumeno/cat. es de $10^4:1$, disminuye a 2,2 al aumentar la concentración de catalizador (relación cumeno/cat. = $10^3:1$), sugiere que los radicales $\text{RO}\cdot$ formados en la descomposición del hi-

droperóxido compiten desfavorablemente con el complejo $[\text{Cat.}^+ \text{O}_2^-]$ por el hidrocarburo, lo que les permite sufrir un rearrreglo para producir la Acetofenona.

La reacción:



es exotérmica²⁵ aún en ausencia de catalizador, y en nuestro sistema se advierten periodos de efervescencia acompañados por la formación de emulsión en la columna empacada con anillos Rashing.

La formación del dímero del cumeno solo se observó que tuvo lugar bajo las condiciones de oxidación (en ausencia de catalizador ó bajo atmósfera de nitrógeno no se detectó su presencia).

CONCLUSIONES

1.- Se demostró la diferente actividad catalítica de los complejos de Co(III) derivados de β -Dicetonas utilizados en la oxidación del cumeno en fase líquida.

2.- Se observó que la actividad catalítica se incrementa con la introducción de sustituyentes electrodonadores.

3.- Se propone un mecanismo en el cual la iniciación de la cadena de oxidación ocurre por la interacción del hidrocarburo con un complejo formado por el catalizador y el oxígeno molecular de la siguiente forma $[\text{Cat.}^+ \text{---} \text{O}_2^-]$, -- con una transferencia de carga del metal hacia el oxígeno.

4.- Se observó que la acumulación de los productos oxidados, alcohol y cetona, se ve influenciada por la concentración del catalizador.

5.- La formación del dímero del cumeno demostró -- que el proceso sigue una secuencia de radicales libres, siendo la formación de este producto una reacción competitiva a la reacción principal del radical libre cumilo que es la adición al oxígeno.

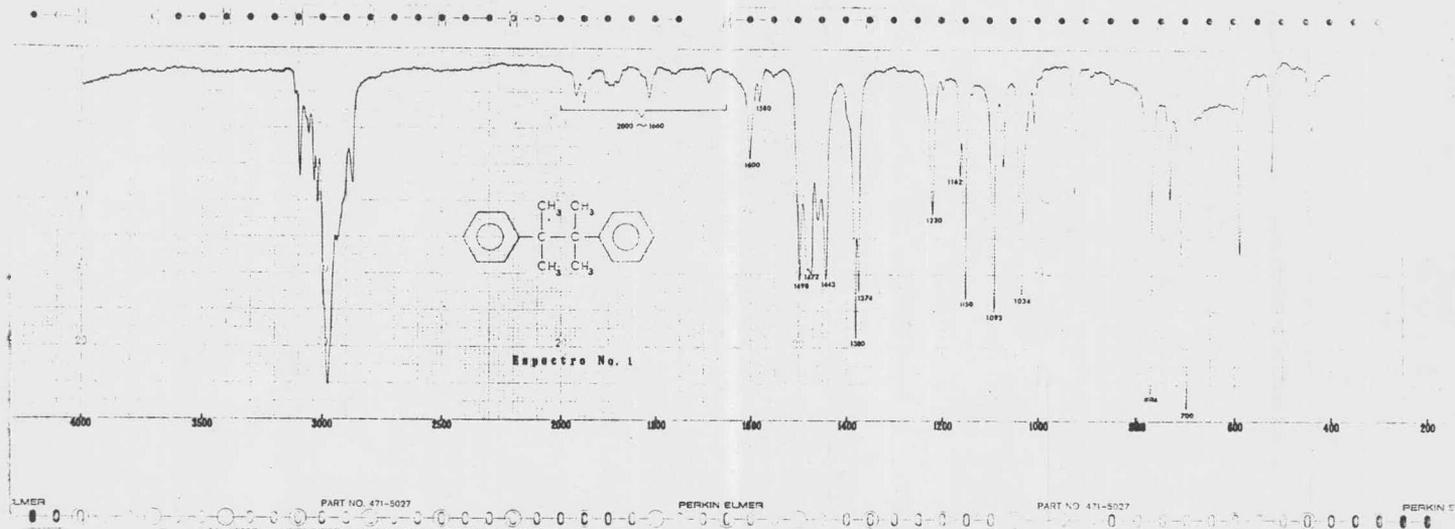
BIBLIOGRAFIA

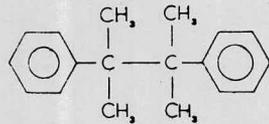
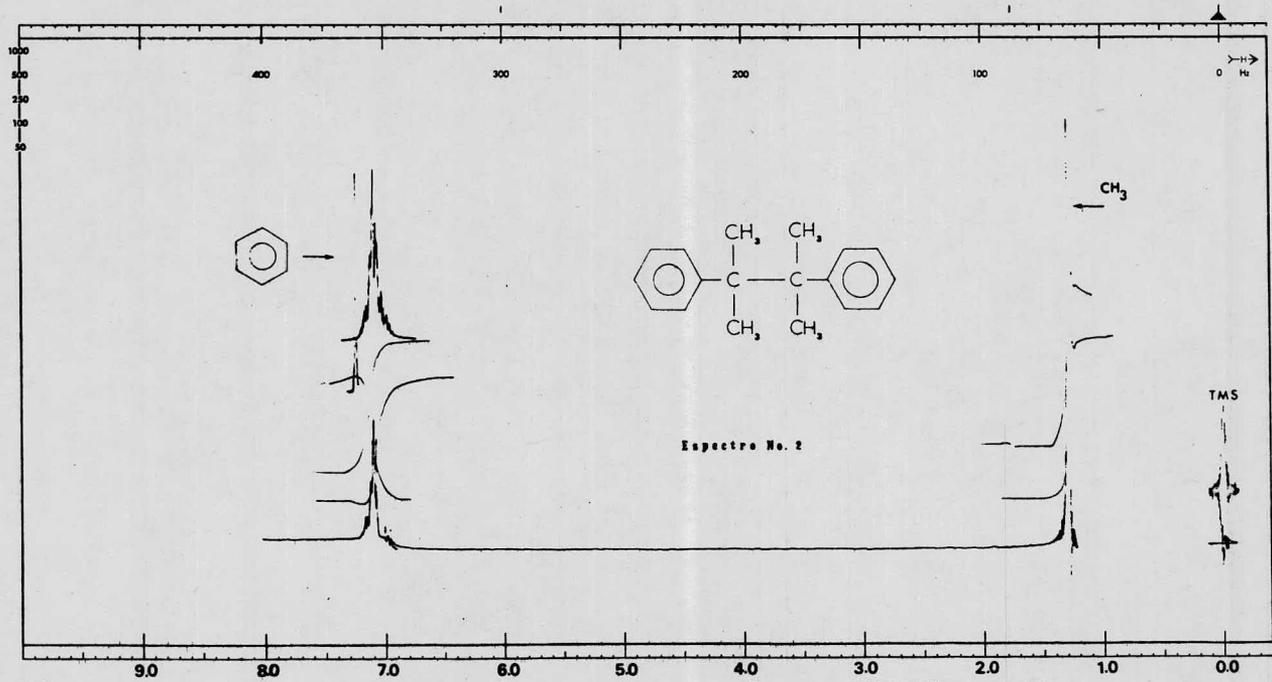
- 1.- Dumas, T. and Bulani, W.
"Oxidation of Petrochemicals: Chemistry
and Technology"
Appl. Sci. Publ.
London 1974
- 2.- a) Brill, F.
Ind. Eng. Chem., 52 837 (1960).
b) Toland, W.G.
Ibid., 50 1386 (1958).
- 3.- a) Voght, L.H.
Chem. Rev., 63 269 (1963).
b) Vaska, L.
Science, 140 809 (1963).
- 4.- Ohkubo, K. and Kaneda, H.
Bull. Chem. Soc. Japan, 45 11 (1972).
- 5.- Collman, J.P.
Accounts Chem. Res., 1 136 (1968).

- 6.- Vásvári, G., et al.
J. Chem. Soc. Dalton, 1974 465.
- 7.- Kochi, J.K.
Record of Chem. Progress, 27 207 (1966).
- 8.- Reynolds, W. and Lumry, R.
"Mechanisms of Electron Transfer!"
Ronald Edit.
New York 1966.
- 9.- Vaska, L.
Accounts Chem. Res., 9 175 (1976).
- 10.- a) Cooper, T.A. and Waters, W.A.
J. Chem. Soc. (B), 1967 867.
b) Heiba, E.I., et al.
J. Amer. Chem. Soc., 91 6830 (1969).
- 11.- Kooyman, E.C., et al.
J. Catal., 10 52 (1968).
- 12.- Sheldon, R.A. and Kochi, J.K.
"Advances in Catalysis"
Vol. 25, pag. 315.
Academic Press,
New York 1976.

- 13.- Sangster, D.F.
"The Chemistry of the Hydroxyl Group"
Wiley Edit.
New York 1971.
- 14.- Holtz, H.D.
J. Org. Chem., 37 2069 (1972).
- 15.- Kropf, H. and Knaak, K.
Tetrahedron, 28 7143 (1972).
- 16.- van Tiborg, W.J.M.
Ibid., 31 2841 (1975).
- 17.- Tobolsky, A.V. and Mesrubian, R.B.
"Organic Peroxides"
Interscience Publishers, Inc.
New York 1954.
- 18.- Rosas, N., Mendez, S. y Gómez Lara, J.
Rev. Soc. Quím. Mex., 22 32 (1978).
- 19.- Barnes, R.B. et al.
Anal. Chem., 20 402 (1948).
- 20.- Thompson, H.W.
J. Chem. Soc., 1948 328.

- 21.- Wygleda, R. and Kulicki, Z.
Chem. Anal. (Warsaw), 15 567 (1970).
- 22.- Heigl, J.J. et al.
Anal. Chem., 19 293 (1947).
- 23.- Hannah, R.W. and Swinhart, J.S.
"Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy"
Perkin-Elmer Corporation,
Norwalk Conn. 1974.
- 24.- Vászari, G. and Gal, D.
J. Chem. Soc. Trans. Faraday I, 1977 399.
- 25.- Swern, D.
"Organic Peroxides"
Vol. 1, cap. 2, pag. 121.
Wiley.
New York 1970.

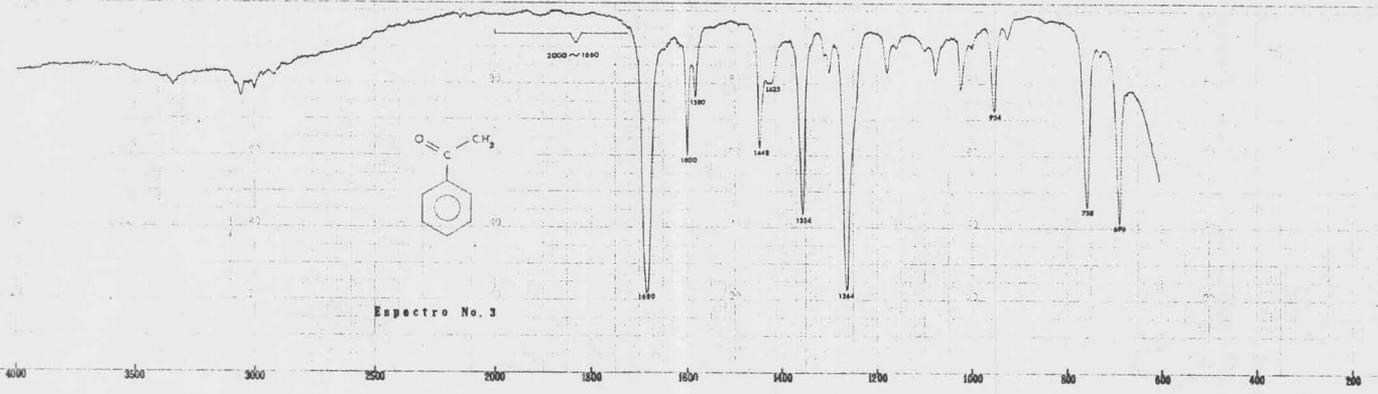




Espectro No. 2

MA-100 SPECTRU
 100 MHZ NMR
 SPECTRUM NO. 1
 OPERATOR: R. L. Koe
 SAMPLE: Koe

SOLVENT	<u>Bcl₃</u>
TEMPERATURE	<u>7</u>
FREQ. RESPONSE	
R.F. ATTENUATOR	
SWEEP TIME	<u>80</u>
SWEEP WIDTH	<u>400</u>
SWEEP OFFSET	<u>3000</u>
SPECTRUM AMP.	
LOCK SIGNAL	<u>TMS</u>
FIELD MILLIGAUSS	
MAN. OSC. FREQ.	
FIELD MILLIGAUSS	
SWEEP FREQ.	
FIELD SWEEP	
	FREQ.



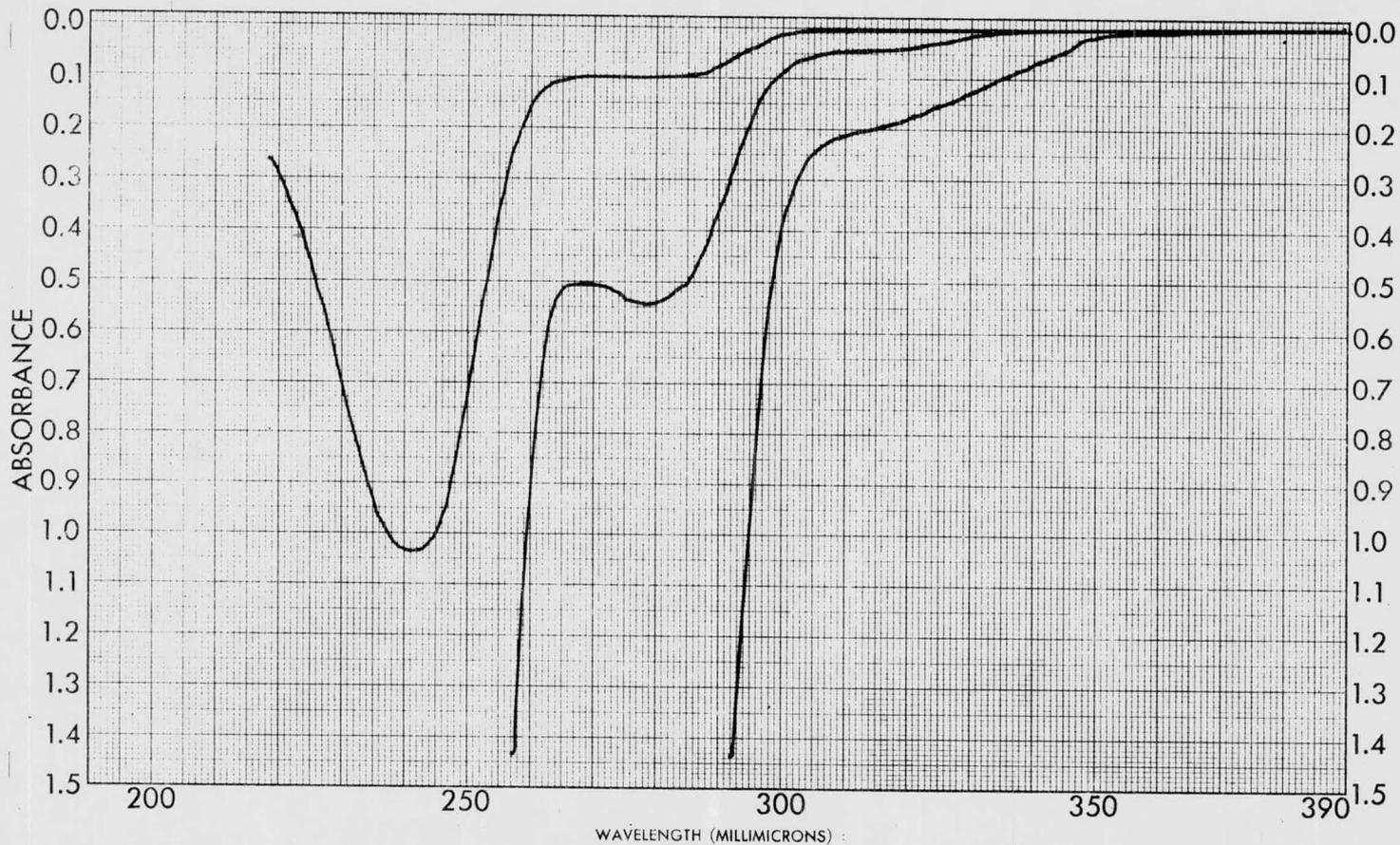
Espectro No. 3

PERKIN ELMER

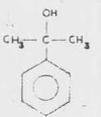
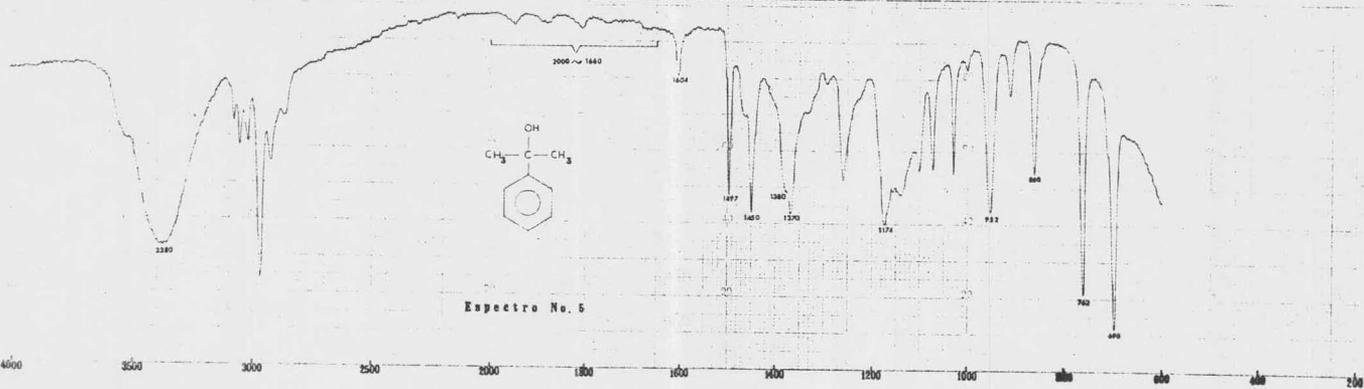
PART NO. 471-5027

PERKIN ELMER

PART NO. 471-5027



SAMPLE Acetofenona	CURVE NO. Espectro No. 4	SCAN SPEED Slow	OPERATOR ALFREDO
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT 25 mμ	DATE _____
SOLVENT Etanol	CELL PATH Cuarzo	REMARKS _____	
	REFERENCE Etanol		



Espectro No. 5

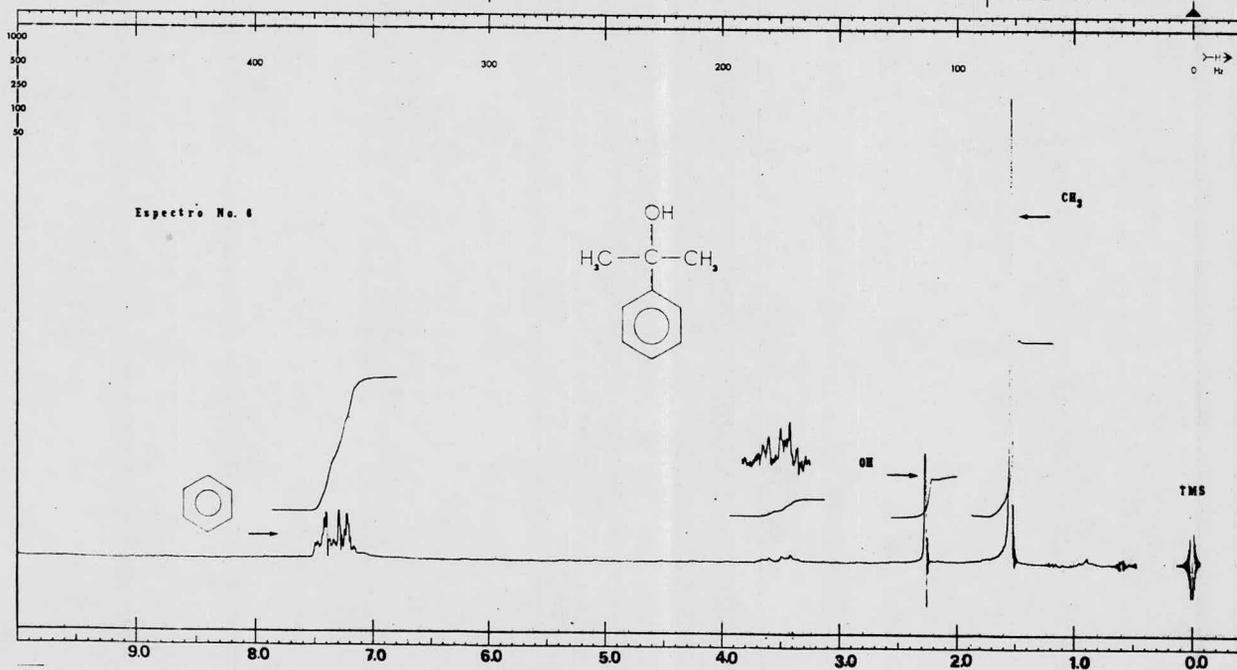
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 200

PERKIN ELMER

PART NO. 471-5027

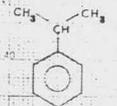
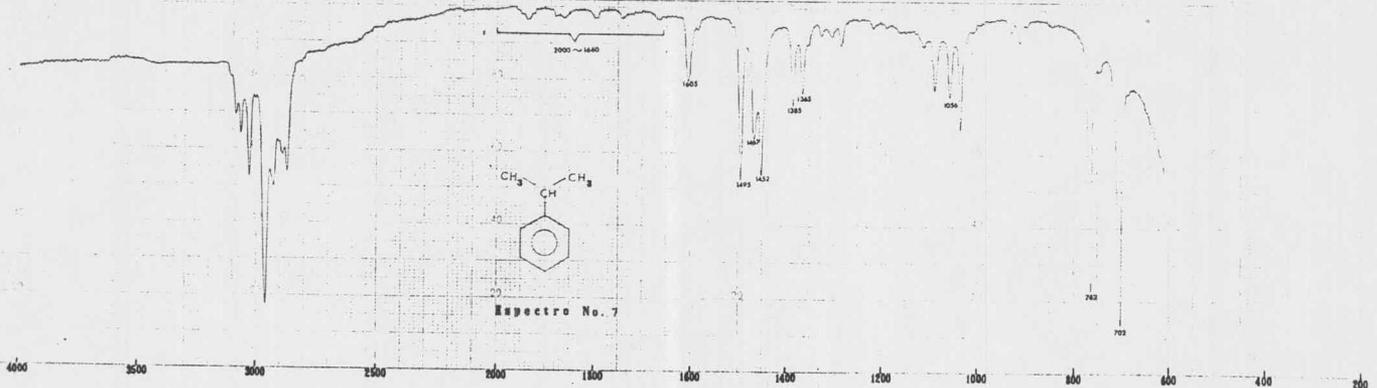
PERKIN ELMER

PART NO. 471-5027

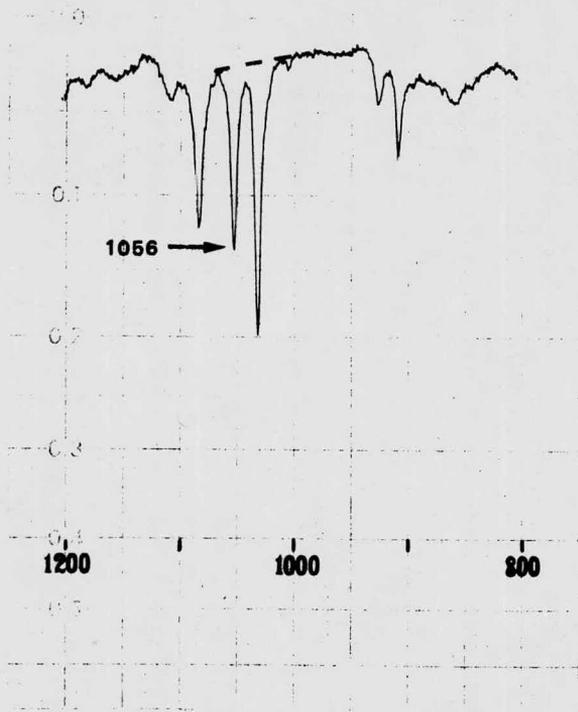


HA-100 SPECTRI
100 MHz NMR
SPECTRUM NO. *16*
OPERATOR: *...*
SAMPLE: *E-192*

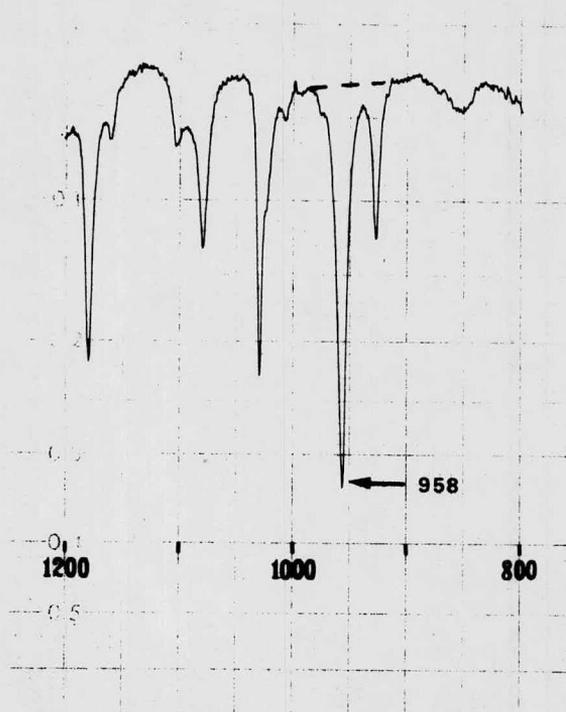
SOLVENT *CDCl₃*
TEMPERATURE *25*
FREQ RESPONSE *---*
R.F. ATTENUATOR *---*
SWEEP TIME *50*
SWEEP WIDTH *100*
SWEEP OFFSET *---*
SPECTRUM AMP. *---*
LOCK SIGNAL *---*
FIELD MILLIGAUSS *---*
(MAN. OSC. FREQ.) *---*
FIELD MILLIGAUSS (SWEEP FREQ.) *---*
FIELD SWEEP *---* FREQ



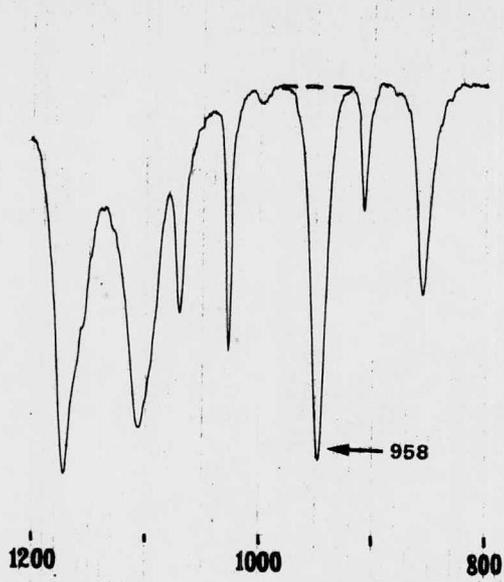
Spectrum No. 7



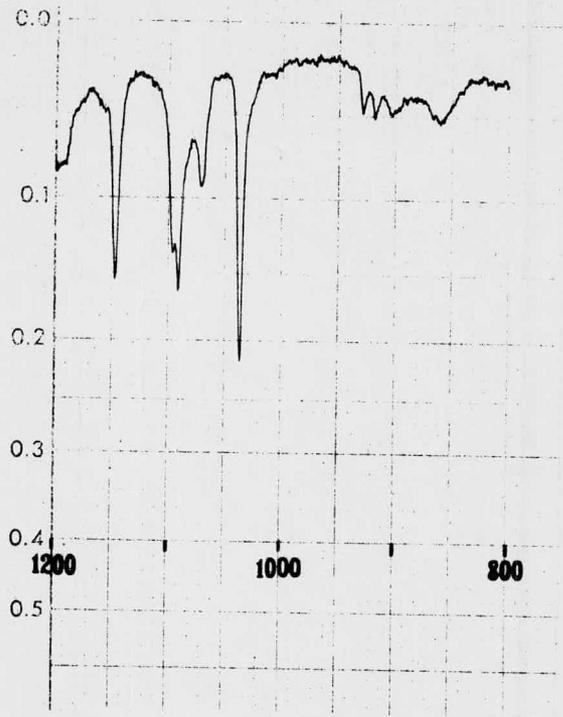
Espectro No. 8 : Estandar de cumeno.



Espectro No. 9 : Estandar de acetofenona.



**Espectro No 10 : Estandar de dimetil-
fenilcarbinol.**



**Espectro No 11: Estandar del dímero
de cumeno.**



Impresiones Lupita

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



FACULTAD DE QUIMIC.

BIBLIOTECA

fecha de dev