

49
2020



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



CATALISIS HETEROGENEA

“ HALOGENACION DEL BENCENO CATALIZADA
POR ARCILLA ”

INFORME DE SERVICIO SOCIAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO

P R E S E N T A

RAMIREZ MURCIA ALBERTO

ASESORES: M. EN C. ENRIQUE RAMON ANGELES ANGUIANO

DR. ROBERTO MARTINEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

DICIEMBRE 1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

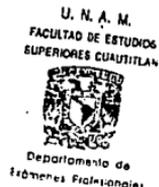
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLÁN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo

Informe de Servicio Social: "Catálisis Heterogénea",
"Halogenación del benceno catalizada por Arcilla".

que presenta el pasante: Alberto Ramírez Murcia
con número de cuenta: 8958842-4 para obtener el TÍTULO de:
Químico Farmacéutico Biólogo

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 5 de Septiembre de 197 4

PRESIDENTE M. en C. René Miranda Huvalcaba
VOCAL M. en C. Enrique Angeles Anguiano
SECRETARIO M. en C. Guillermo Penieres Carrillo
1er. SUPLENTE M. en C. José Luis Arias Tellez
2do. SUPLENTE Q.F.B. Brígida del Carmen Camacho Enríquez

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Investigación L-121 de la Sección de Química Orgánica en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM), en colaboración con el Instituto de Química (UNAM), bajo la asesoría del M. en C. Enrique Angeles Anguiano y del Dr. Roberto Martínez.

Se agradece a la DGAPA por el apoyo brindado a este trabajo el cual se realizó bajo el proyecto IN-300293.

Parte de este trabajo se publicó en el *Journal Chemical Education* (E. Angeles, A. Ramírez, I. Martínez, E. Moreno, *J. Chem. Educ.* 1994, 6, 533.)

A mi padre....

Manuel Ramirez Ortega

a quién ya no pude darle la satisfacción de verme titulado

gracias en donde quiera que estes....

A mi madre

Carolina Murcia Espinoza

gracias por tu cariño y apoyo, por soportarme y por haber tenido confianza en mí.

gracias mama.....

A mis hermanos

Tere, Hortencia, Silvia, Irma, Mari, Manuel, Mario, Flor y

Monica

A....

Maurito

Gracias.....

Agradezco de manera especial al Maestro en Ciencias Enrique Angeles Angulano por haberme brindado su apoyo y confianza en la consecución de este trabajo.

A todos los profesores y compañeros de la Sección de Química Orgánica.

A los cuates: *Enrique, Nacho, Checo, Toto, Gabg, Alma, Julio, Mien, Lulu.*

Y a mis amigos: *Martha, Paulina, Sergio, Nalo, Vero, Bernardo, y los que me faltan....*

Gracias.....

INDICE

| | Pag. |
|---|------|
| 1.-Introducción | 1 |
| 2.-Objetivos | 2 |
| 3.-Generalidades | 3 |
| 3.1.-Catálisis | 3 |
| 3.2.1.-Arcillas | 7 |
| 3.2.2.-Bentonita | 9 |
| 3.2.3.-Montmorillonita | 12 |
| 3.2.4.-Usos de las bentonitas | 14 |
| 3.3.-Sustitución electrofílica aromática (SEA) | 16 |
| 3.4.1.-Métodos de obtención del clorobenceno y bromobenceno | 19 |
| 3.4.2.-Usos del clorobenceno y bromobenceno | 26 |
| 4.-Parte experimental | 28 |
| 4.1.-Síntesis del clorobenceno | 29 |
| 4.2.-Síntesis del bromobenceno | 30 |
| 5.-Resultados | 31 |
| 6.-Espectrometría de masas | 32 |
| 7.-Discusión | 34 |
| 8.-Conclusiones | 35 |
| 9.-Referencias | 36 |
| 10.-Anexos | 40 |
| 10.1.-Espectro de masas del clorobenceno | 40 |
| 10.2.-Espectro de masas del bromobenceno | 41 |
| 10.3.-Espectro de masas del dibromobenceno | 42 |



INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los procesos de catálisis han tenido una gran influencia en el desarrollo de la industria química en las últimas décadas. Especialmente, los catalizadores heterogéneos han irrumpido en numerosos procesos que van desde la obtención de polímeros hasta la preparación de compuestos con centros asimétricos a partir de compuestos aquirales, entre otros procesos.

En ellos se emplean como catalizadores una serie de sistemas complejos, constituidos por uno o varios componentes activos depositados sobre soportes inertes en mayor o menor grado. El empleo de catalizadores o reactivos soportados resulta generalmente, ventajoso, en cuanto a que los componentes activos pueden manifestar nuevas propiedades catalíticas, que favorezcan tanto a la selectividad como a la velocidad de reacción.

Por ello, una de las tareas fundamentales de los grupos de investigación que trabajan en el área de catálisis, es la de disminuir el costo de los procesos catalíticos para la producción de los diversos productos químicos que tengan un impacto en el mercado.

En procesos catalíticos en fase heterogénea se han usado diversos tipos de arcillas en transformaciones orgánicas. Una de ellas es la bentonita, la cual se ha empleado en la síntesis de diferentes compuestos orgánicos, ya sea como catalizador o como soporte de compuestos inorgánicos u orgánicos obteniéndose una disminución en el tiempo de reacción, un aumento en el rendimiento y mayor selectividad.



OBJETIVO

OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es proponer el empleo de una arcilla bentonítica de origen nacional (**Tonsil Optimum Extra**)⁽²⁷⁾, como catalizador en la síntesis de clorobenceno y bromobenceno, a partir de benceno y cloro o bromo molecular.



GENERALIDADES

CATÁLISIS

El término catálisis es introducido por primera vez en 1836 por Berzelius, al tratar de describir una "fuerza" que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no tomaban parte de ella^(1,2). En la actualidad se distinguen en general dos tipos de catálisis⁽³⁾.

Catálisis Homogénea, en la que reactivos y catalizadores están en la misma fase.

Catálisis Heterogénea, en la que reactivos y catalizadores se hallan en diferentes fases.

La de mayor uso en procesos catalíticos industriales es la catálisis heterogénea, en la que las moléculas reaccionantes son adsorbidas sobre la superficie del catalizador y la reacción se verifica sobre esa superficie; la catálisis en este caso se da por adsorción química o "quimisorción", lo que eventualmente permite que los reactivos reaccionen con una energía de activación menor⁽⁴⁾; por lo tanto un catalizador es un compuesto que acelera la velocidad de una reacción química pero no modifica la posición de equilibrio⁽³⁾.

La mayoría de los catalizadores empleados en la catálisis heterogénea están formados por compuestos catalíticos activos, soportados o mezclados con óxidos refractarios y carbono. Con algunas excepciones todas poseen estructuras porosas a través de las cuales las moléculas del reactivo deben

pasar para alcanzar la mayoría de los sitios activos⁽⁵⁾. Estas moléculas varían en tamaño y estructura química; por ello son necesarios diferentes catalizadores para los diversos procesos de reacción. En un proceso catalítico los reactivos deben de interactuar con "el sitio activo" del catalizador, conociéndose como sitio activo a aquellos lugares sobre la superficie del catalizador en la cual ocurre una quimisorción y subsecuentemente la reacción misma.

Los catalizadores heterogéneos se clasifican de acuerdo a las características de las fases activas que los componen (TABLA 1). En el primer grupo se encuentran elementos o compuestos con propiedades de conductores electrónicos (metales y semiconductores) que, en general, dan lugar durante el proceso catalítico a la formación de especies de tipo radical; mientras que en el segundo se localizan los compuestos carentes de electrones libres que originan especies del tipo iónico⁽⁶⁾.

De acuerdo a esta clasificación y a la característica de la arcilla de origen nacional, **Tonsil Optimum Extra**⁽²⁷⁾ empleada en este estudio, consideramos que ésta puede estar en el grupo de los óxidos metálicos aisladores. En este grupo se integran los catalizadores que están constituidos por óxidos metálicos en cantidades estequiométricas, de gran utilidad en procesos de isomerización, hidratación, desintegración, etc. Estos compuestos, dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos de tipo carbanión o carbocatión⁽⁶⁾.

TABLA 1 Clasificación de los catalizadores heterogéneos⁽⁶⁾

| <i>Tipos de fase activa</i> | <i>Procesos</i> | <i>Ejemplos</i> |
|---|--|--|
| Metales | Hidrogenación Deshidrogenación Combustión total Metanación Oxidación | Ni, Pd, Pt, Ag |
| Óxidos metálicos semiconductores | (Oxidación) Deshidrogenación Deshidrociclización Hidrodesalquilación Desproporción de olefinas Polimerización (Hidrogenación) | Cr₂O₃, V₂O₅, MoO₃ |
| Sales metálicas | Hidrodesulfuración Oxicloración | CoS, NiS, CuCl₂ |
| Óxidos metálicos aisladores (Ácidos y bases) | Isomerización Deshidratación Desintegración catalítica Isomerización Alquilación Hidratación | Al₂O₃, SiO₂, MgO SiO₂-Al₂O₃ |
| Bifuncionales | Reformación | Pt/Al₂O₃ |

Existen centros activos básicos y ácidos en la superficie de estos sólidos, acordes con la definición de Brönsted y de Lowry^(7,8,9). En una superficie iónica (FIG. 1) donde los iones pueden formar enlaces coordinados, los cationes son centros ácidos de Lewis (M^I) y los aniones centros básicos de Lewis (O^{II}). Si los aniones contienen hidrógeno, éste puede disociarse y funcionar como un ácido Brönsted (O^{III})⁽⁶⁾. Por otro lado, el agua coordinada con centros ácidos Lewis puede disociarse, originando nuevos centros ácidos tipo Brönsted (OH^+IV).

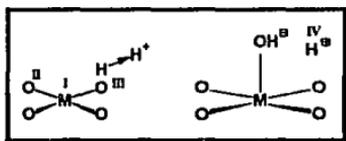


FIG. 1

El tratamiento de estos catalizadores a altas temperaturas, origina pérdidas de grupos oxihidrilo, formándose átomos de aluminio tricoordinados que pueden actuar como centros ácidos tipo Lewis.

ARCILLAS

En general, el termino arcilla se aplica para un material natural, terroso de grano fino que desarrolla plasticidad con el agua. Los análisis químicos demuestran que las arcillas están compuestas por sílice, alúmina y agua, frecuentemente con cantidades apreciables de hierro, álcalis y tierras alcalinas que al cocerlas se endurecen cambiando de color si contienen óxidos de hierro⁽¹⁰⁾.

Las arcillas minerales consisten de paquetes de capas de hidrosilicatos, las cuales constituyen en gran parte la familia de los filosilicatos⁽¹¹⁾. Los cristales de las arcillas están constituidos fundamentalmente por silicio, aluminio o magnesio, además de oxígeno y oxihidrilos (OH), con diversos cationes asociados. Estos iones y grupos OH están organizados en estructuras bidimensionales de dos tipos, llamadas capas.

Las capas tetraédricas cuya composición general es T_2O_5 (T= catión tetraédrico, principalmente silicio con una variación en el contenido de Al^{3+} o Fe^{3+}). El tipo de capa y carga permiten identificar 9 grupos de estrato-silicatos minerales⁽¹²⁾; estos incluyen a las arcillas minerales comunes, a las micas quebradizas y a las llamadas arcillas fibrosas (paligorskita, sepiolita, etc.). Una división de estos grupos, en subgrupos y especies está basada en el tipo de capa octaédrica, la composición química, la geometría del estrato y la superposición del material interlaminar.

TABLA 2 Clasificación general de las arcillas minerales⁽¹²⁾

| Tipo de capa | Grupo | Subgrupo | Especies |
|-------------------|---|---|---|
| 1:1 | Caolín-serpentina | Serpentinas | Crisotila, antigorita, lizardita, amesita, bertierina |
| | | Caolines | Caolinita, dickita, nacrita |
| 2:1 | Talco-pirofillita | Talcos Pirofillitas | Talco Pirofillita |
| | Smectita | Montmorillonitas dioctaédricas | Montmorillonita, beidelita, nontronita |
| | | Saponitas trioctaédricas | Saponita, hectorita, saunonita, stevensita |
| | Vermiculita | Vermiculitas dioctaédricas Vermiculitas trioctaédricas | Vermiculita dioctaédrica Vermiculita trioctaédrica |
| | Mica | Micas dioctaédricas | Muscovita, paragonita, illita, glauconita, |
| | | Micas trioctaédricas | Flogotita, biotita, lepidolita, (illita) |
| Mica Quebradiza | Micas dioctaédricas quebradizas Micas trioctaédricas quebradizas | Margarita Clintonita | |
| 2:1:1 | Clorita | Cloritas dioctaédricas | Donbassita |
| | | Cloritas trioctaédricas | Clorita s.s., clinocloro, chamosita, nimita |
| | | Cloritas di y trioctaédricas | Cookeita, sudoita |
| 2:1 | Faligorskita-sepiolita | Faligorskitas | Faligorskita |
| Cintas-invertidas | Sepiolita (arcillas fibrosas) | Sepiolitas | Sepiolita, xilotila |

Una clasificación de las arcillas (TABLA 2) y de los principales grupos y subgrupos, fue propuesto por Bailey⁽¹²⁾ en 1980 de acuerdo a las recomendaciones de la AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles).

BENTONITA

El termino bentonita (Taylorita, Tierra de Fuller, Tonsil, etc.) fue primeramente aplicado por Knight (13,14) para una arcilla plástica altamente coloidal hallada en los lechos Cretácicos de Benton, Wyoming, la cual posee la característica de expanderse en presencia de agua, formándose geles tixotrópicos. Su descubrimiento data de abril de 1905 en la proximidad de Moosburg, Alta Baviera (Alemania).

Ross y Shannon⁽¹⁵⁾ estudiaron un amplio número de arcillas que fueron formadas por alteración volcánica, redefiniendo el término bentonita para delimitar arcillas producidas por la alteración de cenizas volcánicas *in situ* de acuerdo con el concepto de Hewet⁽¹⁶⁾.

La bentonita varía en color⁽¹⁷⁾ que va desde el blanco al gris, amarillo, verde, azul y negro, siendo más abundante la de color amarillo o amarillo verdoso, teniendo además la característica muy frecuente de tener apariencia encerada.

Se sabe que para la formación⁽¹⁷⁾ de la bentonita, es necesario que la ceniza volcánica entre en contacto con agua y a presión de las capas terrestres. Este tratamiento determina la composición de la bentonita⁽¹⁸⁾. La composición de la ceniza volcánica es también un factor importante para la formación de la bentonita, puesto que debe de tener un moderado contenido de óxido de magnesio⁽¹⁸⁾.

La definición más aceptada en la actualidad para la bentonita es la proporcionada por Wright⁽¹⁹⁾, que se aplica para todos aquellos suelos que contienen más del 50% de minerales del grupo de las montmorillonitas, estando presentes otros minerales como la illita, la beidelita y la caolinita. Algunas bentonitas son substancialmente montmorillonita y otras en que predomina altamente la caolinita, conocidas como pseudobentonitas⁽²⁰⁾. La cristobalita (arcilla no mineral)⁽¹⁰⁾ está frecuentemente presente en cantidades que varían en más del 30% del total de la roca⁽²¹⁾.

La composición y cantidad de montmorillonita varía notablemente en las diferentes bentonitas, lo cual fue demostrado por Ross y col.⁽²²⁾. Esta variación puede ser dentro de la estructura de la montmorillonita o en el tipo de cationes intercambiables que posee dentro de su estructura. De esta manera se ha descrito que existen bentonitas que contienen calcio en gran abundancia; solo en pocos casos se conoce que presentan sodio como ión predominante, tal es el caso de la bentonita de Wyoming. De forma similar se han descrito pocos casos de bentonitas que posean hidrógeno o potasio como iones predominantes⁽¹⁷⁾. El magnesio está presente en pocos casos como ión intercambiable.

El exceso de álcalis y tierras alcalinas son probablemente llevadas en solución por el agua que entra en contacto con la ceniza volcánica. La población de cationes intercambiables es una consecuencia de la composición del agua original, los álcalis y tierras alcalinas de la ceniza que se disuelve en ella⁽¹⁷⁾.

La bentonita posee importantes y únicas propiedades que le dan gran valor comercial para la decoloración de aceites, manufactura de catalizadores, moldeo de arenas y muchos otros usos. Las propiedades individuales de las bentonitas varían de manera significativa y no todas tienen todos los usos comerciales, de manera que algunas suelen tener usos muy específicos; así las bentonitas con montmorillonita baja en hierro son requeridas para la manufactura de catalizadores; las bentonitas que son usadas como decolorantes son aquellas que usualmente contienen calcio y/o magnesio como cationes intercambiables⁽¹⁷⁾.

La bentonita mexicana, **Tonsil Optimum Extra**, presenta algunas de las características fisicoquímicas^(27, 28) que se muestran en la TABLA 3.

TABLA 3 Características del Tonsil Optimum Extra

| <i>Compuesto</i> | <i>% En peso, base seca</i> |
|------------------------------------|-----------------------------|
| SiO₂ | 66 |
| Al₂O₃ | 10 |
| MgO | 4 |
| CaO | 5 |
| H₂O | 2 |
| Na₂O | 1 |
| Pérdida por calcinación | 9 |
| Humedad libre | 10 |
| pH (suspensión 10%) | 2.5 |
| Superficie específica | 55.3 m²/g |
| Distancia intercapa | 15 Å |

MONTMORILLONITA

El término montmorillonita es usado para definir minerales arcillosos con estructura expansiva, además de ser el nombre de un mineral específico⁽¹⁷⁾.

La montmorillonita es un hidroxialuminosilicato $[Al_1Si_4(OH)_2]^{(23,24)}$ de varias capas tetraédricas de silicio unidas a oxígeno y una capa de aluminio octaédrica también unida a oxígeno, quedando intercaladas entre cada capa de aluminosilicato algunas moléculas de agua (FIG. 2).

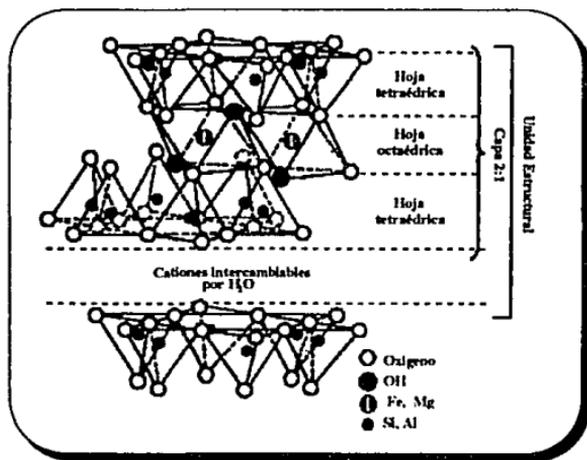


FIG. 2 Estructura parcial de la montmorillonita.

Tomando en consideración la sustitución isomórfica de silicio, en coordinación tetraédrica, por aluminio o que átomos de magnesio, hierro, zinc,

níquel o litio pueden llegar a sustituir al aluminio en coordinación octaédrica debe esperarse una capa carga superficial negativa (FIG. 2), la cual se encuentra neutralizada por cationes que generalmente suelen ser de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, los cuales están entre las cargas negativas de las diferentes capas dando por consecuencia la conexión entre estas últimas. Un cristal normalmente contiene 9 capas de hidroxialuminosilicato.

Para evitar confusiones en la designación de este grupo de minerales y el mineral específico, MacEwan⁽²⁵⁾ sugiere el término "montmorillonóide" para nombrar el grupo de minerales y de igual manera, Correns⁽²⁶⁾ sugiere el término "montmorín" para nombrar a este mismo grupo.

USOS DE LAS BENTONITAS

En 1943 se reporta que ciertas arcillas, como la bentonita, son usadas como catalizadores en el "cracking" del petróleo⁽²⁹⁾. Posteriormente, se publica que existe relación entre el grado y la forma de activación de la bentonita y su actividad catalítica en reacciones orgánicas, por ejemplo: en la oxidación del tolueno, encontrándose que una activación ácida débil da como producto principal al fenol y que una activación ácida fuerte incrementa el rendimiento de ácido maléico, bióxido de carbono y agua^(30,31).

En 1967 se describe un método de preparación de compuestos hidroxiaromáticos alquilsustituídos, en donde se usó bentonita como catalizador⁽³²⁾. En 1976 se realiza un estudio en relación con la activación y no activación de la bentonita, observándose que en reacciones de deshidratación de alcoholes, la activación de la bentonita proporciona mayores rendimientos⁽³³⁾.

En nuestro país, el uso en algunas transformaciones químicas del Tensil Optimum Extra⁽²⁷⁾ (nombre comercial), se ha venido diversificando, tanto como soporte de reactivos inorgánicos o como agente catalítico. Como ejemplo de lo anterior se menciona la acción de la bentonita en: transposición de epóxidos de germanacranólidas⁽³⁴⁾, sobre epóxidos naturales⁽³⁵⁾, en la ruptura oxidativa de aldo y cetoximas con cloruro de cromilo adsorbido sobre bentonita⁽³⁶⁾, en la regeneración de compuestos carbonílicos de aldo y cetoximas⁽³⁷⁾, y de

diferentes semicarbazonas⁽³⁸⁾, en síntesis de feniltolilmetano⁽³⁹⁾, en la apertura solvática de oxiranos⁽⁴⁰⁾, entre otras.

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (SEA)

La mayoría de las reacciones de los sistemas aromáticos benzenoides involucran la sustitución más que la adición. Esto se atribuye a la estabilidad debida al "sexteto mágico" que conduce al concepto de aromaticidad y que sería destruido en reacciones de adición.

La sustitución electrofílica aromática es diferente a la sustitución nucleofílica aromática, en cuanto a que la primera procede por un solo mecanismo con respecto al sustrato⁽⁴¹⁾. En este mecanismo de reacción propuesto, conocido como el *mecanismo del ión arenio*, el electrófilo puede ser un ión positivo o un dipolo. Si es un ión positivo este es atacado por la nube de electrones π del anillo, removiendo un par de electrones del sexteto, para dar un carbocatión cíclico, el cual es un híbrido de resonancia, como se muestra en I (FIG. 3), y que es frecuentemente representado como en II.

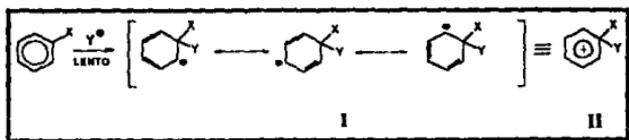


FIG. 3

A los iones de este tipo se les conoce como *ión arenio*, *intermediario de Wheland* o *complejo σ* ⁽⁴¹⁾. Se puede observar que la gran estabilidad asociada con el

sexeto aromático no se encuentra presente en I, aunque el ión sea estabilizado por resonancia. El ión arenio es pues un intermediario altamente reactivo.

En SEA, las especies electrófilas pueden ser frecuentemente producidas de diversas formas para la misma reacción, y una misma reacción puede llevarse a cabo con diferentes especies electrófilas bajo diferentes condiciones de reacción. Las reacciones SEA, típicas del benceno⁽⁷⁸⁾ se esquematizan en la

FIG. 4.

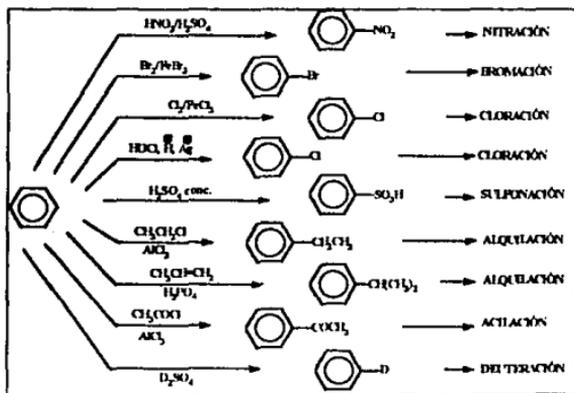


FIG. 4

La síntesis de halobencenos generalmente se lleva a cabo por procesos SEA, en los que se requieren catalizadores tipo ácido de Lewis como el tricloruro de aluminio, el tricloruro férrico etc. los cuales son en su mayoría costosos⁽⁷⁵⁾, deben manipularse con cuidado y bajo condiciones anhidras, pues son altamente higroscópicos.

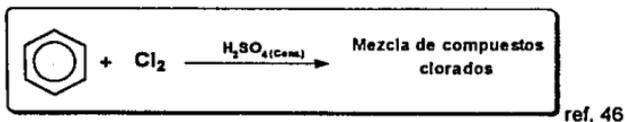
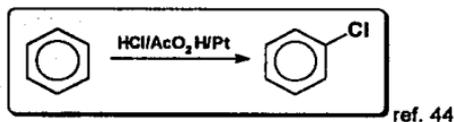
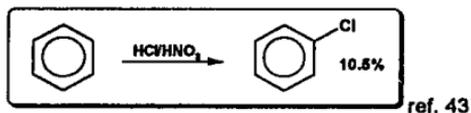
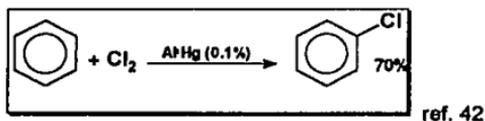
La bentonita de origen nacional, **Tonsil Optimum Extra**⁽²⁷⁾ con un costo mas bajo que otros catalizadores tipo ácido de Lewis (TABLA 4), de fácil disponibilidad en el mercado, manipulación y condiciones de trabajo sencillas, es una alternativa económica en la síntesis del clorobenceno y bromobenceno.

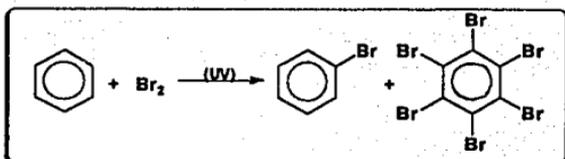
TABLA 4 Costo de algunos catalizadores tipo ácido de Lewis

| <i>Reactivo</i> | <i>Cantidad</i> | <i>Costo (Dólares)</i> |
|-----------------------------|-----------------|------------------------|
| Tonsil Optimum Extra | 1 Kg | 0.95 |
| AlCl₃ | 1 Kg | 17.80 |
| FeCl₃ | 1 Kg | 17.80 |
| PCl₃ | 100 ml | 12.30 |
| BF₃ | 100 ml | 25.50 |
| ICl₃ | 50 g | 18.00 |
| GaCl₃ | 5 g | 32.50 |
| SnCl₄ | 25 g | 39.90 |
| TiCl₄ | 100 ml | 12.20 |

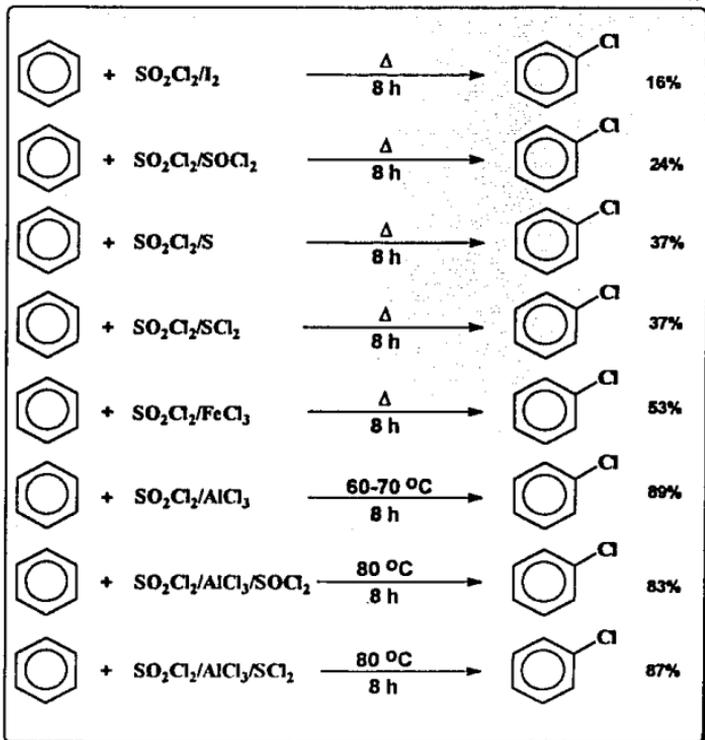
MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL CLOROBENCENO Y BROMOBENCENO

A continuación se esquematizan algunos de los diferentes métodos de obtención del clorobenceno y el bromobenceno que se han reportado hasta la fecha.

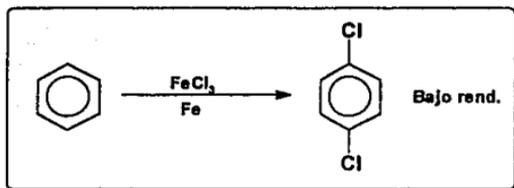




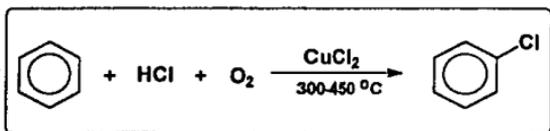
ref. 47



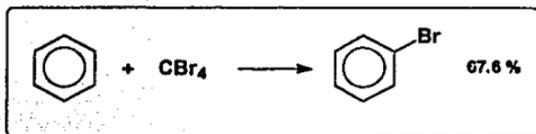
ref. 45



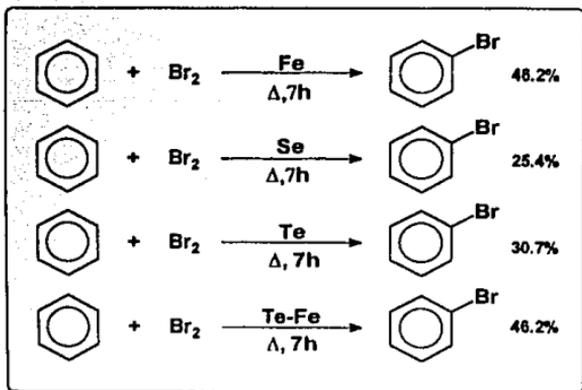
ref. 48



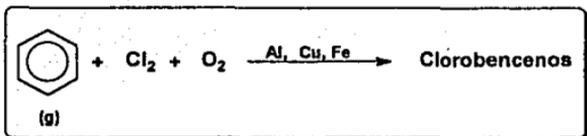
ref. 49



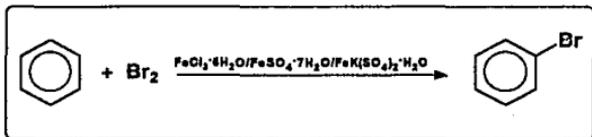
ref. 50



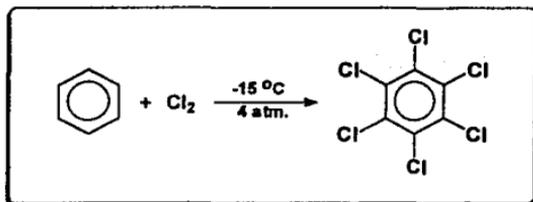
ref. 51



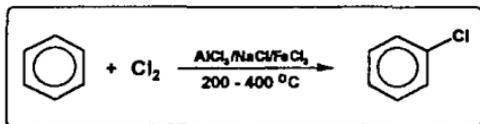
ref. 52



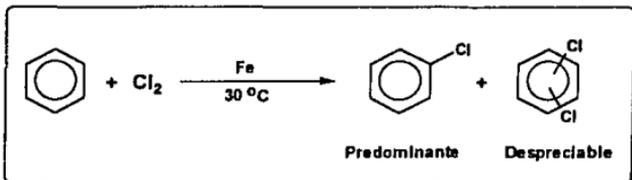
ref. 53



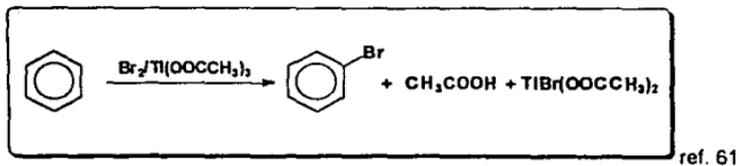
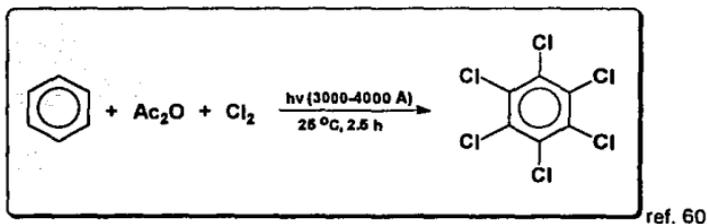
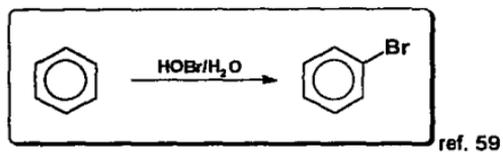
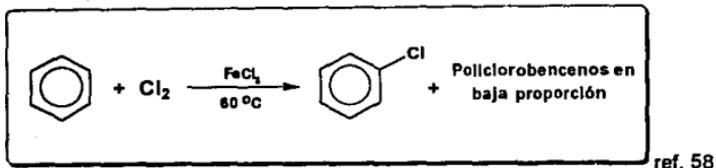
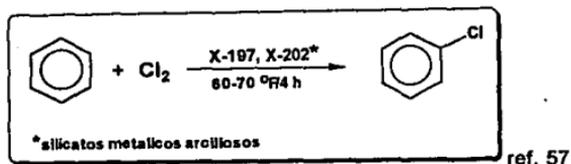
ref. 54

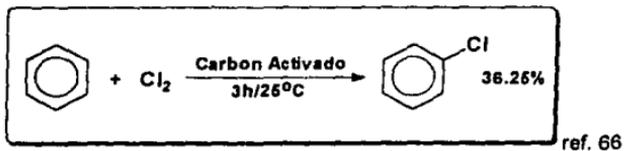
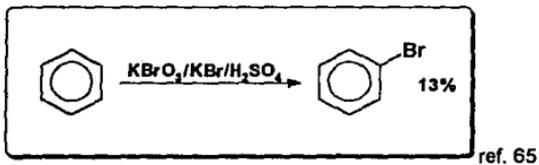
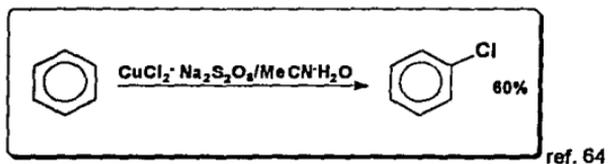
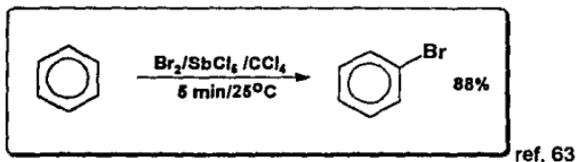
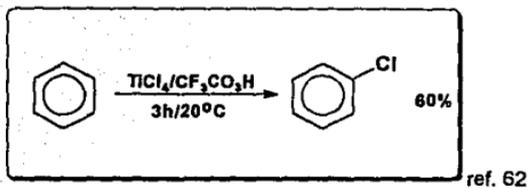


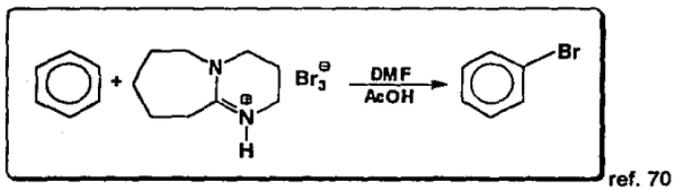
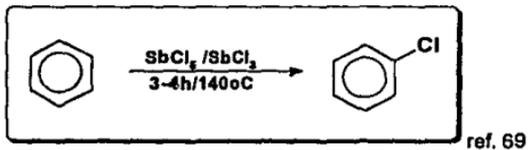
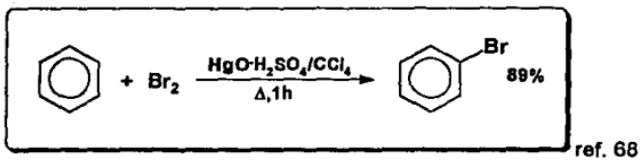
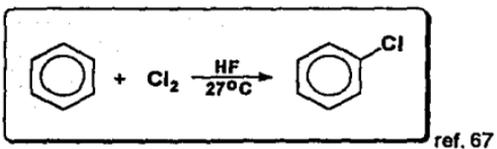
ref. 55



ref. 56







USOS DEL CLOROBENCENO Y BROMOBENCENO

El clorobenceno se sintetizó por primera vez a mediados del siglo XIX; reportándose la primera cloración directa del benceno en 1905⁽⁷¹⁾; en 1909 se inicia en Inglaterra su manufactura comercial por la United Alkali Co.⁽⁷²⁾, posteriormente, la Dow Chemical Company inició la producción de clorobencenos en 1915⁽⁷²⁾. El clorobenceno permaneció como el primer producto comercial predominante por los siguientes 50 años, además de ser la materia prima para producir el ácido pícrico que se empleó como explosivo en la primera guerra mundial.

La producción de clorobencenos en las tres principales regiones productoras del mundo, ascendió a 400 toneladas métricas en 1988, de las cuales 200 toneladas correspondieron al monoclorobenceno. En Estados Unidos se produjo el 46%, en Europa Occidental el 34% y en Japón el resto⁽⁷²⁾.

En Estados Unidos las operaciones de manufactura del clorobenceno fueron dirigidas originalmente hacia la obtención de fenol, anilina y D.D.T.⁽⁷¹⁾, sin embargo al surgir procesos de producción de fenol y anilina más económicos, aunado al retiro como insecticida del D.D.T. por razones ecológicas, así como las variaciones en el mercado de solventes y herbicidas, han provocado que la producción estadounidense de monoclorobenceno haya descendido de 263 toneladas en 1966 hasta 101 toneladas en 1986, con incrementos del 11% al 9% en 1988 y 1989, respectivamente⁽⁷²⁾.

Hacia 1988, en E.U. el consumo de monoclorobenceno fue de 120 millones de kilogramos; 42% del monoclorobenceno se empleó en la producción de *orto*- y *para*- nitroclorobencenos, que a su vez se destinaron por separado a la manufactura de intermediarios en la síntesis de tintas y pigmentos, en el procesamiento de químicos para el caucho, en la producción de pesticidas y en la síntesis de productos farmacéuticos, 28% del monoclorobenceno se empleó como solvente en la producción de diisocianato de difenilmetano y en la manufactura de herbicidas, el 30% del monoclorobenceno remanente tuvo otras aplicaciones, entre las cuales se incluye su uso en la síntesis de reactivos de Grignard, dinitroclorobenceno, 4,4'-diclorodifenilsulfona, éter difenílico, *orto*- y *para*- fenilfenoles, etc.(72).

El bromobenceno se usa principalmente en la síntesis de bromuro de fenilmagnesio, como solvente especialmente en cristalizaciones a gran escala en donde un líquido pesado es adecuado y como aditivo en aceite para motores(73).

PARTE EXPERIMENTAL

La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones se siguió por medio de cromatoplasas de sílica gel (DC-Alufolien Kieselgel 60) utilizando como eluyente diferentes proporciones del sistema hexano-acetato de etilo. Como reveladores se emplearon sulfato cérico al 1% en H_2SO_4 2N, vapores de Iodo y luz U.V.

Los productos de reacción fueron caracterizados por espectrometría de masas, en un espectrómetro Shimadzu GCMS-QP 2000A y en un espectrómetro Hewlett-Packard 5995 a 70 eV.

SÍNTESIS DEL CLOROBENCENO

En un matraz redondo de tres bocas de 100 ml, se colocan 50 ml (560 mmol) de benceno anhidro y 0.5 g de bentonita previamente activada a 150 °C, la mezcla se mantiene a una temperatura de 90 °C y agitación magnética por 2 horas. Durante el periodo de agitación se hace pasar una corriente de cloro gaseoso en la mezcla, en este lapso se detecta con tiras reactivas de papel pH (pHydrión) el desprendimiento de vapores ácidos (HCl), la reacción es monitoreada por cromatografía en capa fina.

La mezcla de reacción se filtra sobre celita y se evapora el exceso de solvente (benceno) a presión reducida. El residuo resultante, se purifica por destilación fraccionada, obteniéndose el producto que es caracterizado por espectrometría de masas (ver pag. 32).

SÍNTESIS DEL BROMOBENCENO

En un matraz redondo de 100 ml, se colocan 50 ml de benceno anhidro (560 mmol), 0.5 g de bentonita activada y 1 g de bromo (6.3 mmol), que se adiciona gota a gota mediante un embudo de adición, la mezcla se agita y se lleva a una temperatura de 110 °C usando una lampara de luz infrarroja de 250W/125V; después de un breve periodo de tiempo se detecta un notorio desprendimiento de vapores ácidos (HBr).

Cuando cesa el desprendimiento de vapores ácidos la mezcla de reacción se filtra sobre celita y se evapora el exceso de disolvente a presión reducida. El residuo se purifica por destilación fraccionada a presión atmosférica, resultando dos fracciones que destilaron a 210°C y 215 °C, las cuales son caracterizados por espectrometría de masas (ver paginas 32 y 33).



RESULTADOS

RESULTADOS

1.- Síntesis del clorobenceno. De esta reacción se aisló un producto mayoritario, el clorobenceno con un rendimiento del 80 % (FIG. 5).

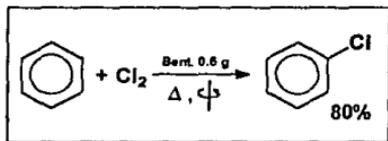


FIG. 5

2.- Síntesis del bromobenceno. De esta reacción se aisló un producto mayoritario, el bromobenceno con un rendimiento del 90 %, y dibromobenceno en baja proporción (FIG. 6).

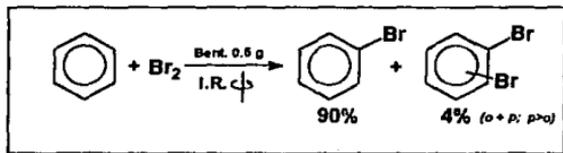


FIG. 6

3.- Rendimientos.

TABLA 5 Rendimientos obtenidos en la halogenación del benceno

| Sustrato | Reacción | Producto | Rendimiento |
|----------|-----------|----------------|-------------|
| Benceno | Cloración | Clorobenceno | 80 % |
| Benceno | Bromación | Bromobenceno | 90 % |
| Benceno | Bromación | Dibromobenceno | 4% |

**ESPECTROMETRÍA
DE MASAS**

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Clorobenceno. Ión molecular que en este caso corresponde al pico base en $m/z = 112$ y se observa la contribución isotópica en $m/z = 114$ debida a un átomo de cloro. La pérdida de un átomo de cloro da como resultado el fragmento $m/z = 77$ (FIG. 7).

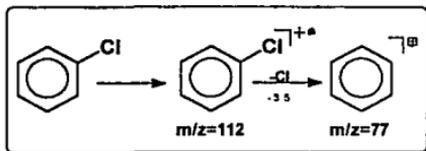


FIG. 7

Bromobenceno. Ión molecular $m/z = 156$ y su correspondiente contribución isotópica en $m/z = 158$. La pérdida de un átomo de bromo corresponde al pico base $m/z = 77$ (FIG. 8).

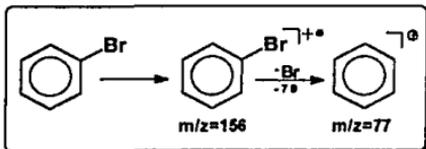


FIG. 8

Dibromobenceno. Ión molecular en $m/z = 234$ con sus correspondientes contribuciones isotópicas $M+2$ y $M+4$. La pérdida de un átomo de bromo que corresponde a $m/z = 155$ y la pérdida del segundo átomo de bromo en $m/z 78$ (FIG. 9).

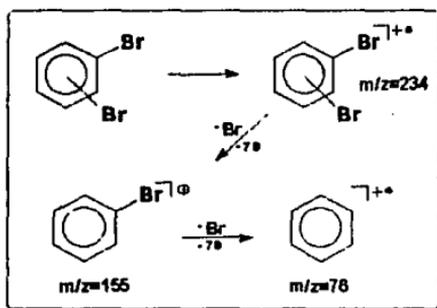


FIG. 9

DISCUSIÓN

DISCUSIÓN

Para la síntesis de los dos derivados halogenados del benceno, se emplearon dos procedimientos que variaron sólo en la forma en cómo se suministró energía a la mezcla de reacción.

En la síntesis del clorobenceno la energía suministrada por una mantilla eléctrica fue suficiente para llevar a cabo la reacción, mientras que en la síntesis del bromobenceno fue necesario emplear luz infrarroja para efectuar la reacción; en otras palabras incrementar la energía de la mezcla de reacción, esto va de acuerdo con lo reportado en la literatura⁽⁷⁴⁾ en donde se apunta que el calor de formación del clorobenceno es de $\Delta H_f^\circ = 12.2$ Kcal/mol, mientras que el del bromobenceno es de $\Delta H_f^\circ = 25.2$ Kcal/mol, que es aproximadamente el doble de la energía necesaria para la formación del clorobenceno.

Las materias primas en nuestra síntesis son el benceno, que se usó como solvente y reactivo, cloro molecular o bromo molecular y como catalizador la bentonita de origen nacional **Tonsil Optimum Extra**. Los productos obtenidos fueron principalmente los derivados monohalogenados.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- El uso de la bentonita de origen nacional, **Tonsil Optimum Extra**, proporciona buenos rendimientos en la síntesis del clorobenceno y bromobenceno.
- 2.- La síntesis de los derivados se debe de llevar a cabo empleando condiciones de trabajo anhidras que permiten mayores rendimientos en este tipo de reacciones.
- 3.- La remoción de la bentonita de la mezcla por simple filtración, es una razón mas para su empleo en la síntesis del clorobenceno y bromobenceno, dada la difícil remoción de otros catalizadores tipo ácido de Lewis de uso común en la obtención de monohalobencenos.
- 4.- El bajo costo del **Tonsil Optimum Extra**⁽²⁷⁾ en relación a otro tipo de catalizadores tipo ácido de Lewis (TABLA 5, pag. 18), buena disponibilidad, apropiada estabilidad, fácil manipulación, arcilla de origen natural no contaminante, reactivo de uso en transformaciones químicas cada vez más diversificado, lo hace ser un catalizador económico en la síntesis del clorobenceno y bromobenceno.



REFERENCIAS

REFERENCIAS

- 1.-G. Aguilar, "Fundamentos de Catálisis Heterogénea", Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F., 1988, pp 5-8, 33-35.
- 2.-L. P. Williams, "Michael Faraday", Chapman & Hall, Londres, 1965, pp 274.
- 3.-Foros de Consulta Permanente del Programa Universitario de Energía., *Hidrocarburos y Ciencias Básica y Aplicada "La Catálisis en México"*, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 1984, pp 115-125.
- 4.-C. E. Mortimer, "Química", Ed. Iberoamérica, México D.F., 1983, pp 338-338.
- 5.-J.M. Thomas, "Solid Acid Catalyst", Scientific American, Abril 1992, pp 112 118.
- 6.-J. Blanco, R. Linarte, "Catálisis, Fundamentos y Aplicaciones Industriales", Ed. Trillas, México D.F., 1976, pp 14-78.
- 7.-J. N. Brønsted., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, 42, 718.
- 8.-T. M. Lowry, *Chem. Ind*, 1923, 42, 43
- 9.-G.N. Lewis, "Valence and the Structure of Molecules", The Chemical Catalogue Co., Nueva York, 1923.
- 10.- "Enciclopedia Temática", Ed. Argos-Vergara, Barcelona, 1970, pp. 33, 177-78.
- 11.-H. Chamley, "Clay Sedimentology", Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1989, pp 3-21.
- 12.- S.W. Bailey, *Am. Mineral.*, 1980, 65, 1.
- 13.- W.C. Knight, *Eng. Mining J.*, 1898, 66, 491.
- 14.- "Encyclopedia of Geological Sciences", Ed. McGraw-Hill, U.S.A., 1978.
- 15.- C.S. Ross, E.V. Shannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1926, 9, 77.
- 16.- D.F. Hewett, J. Wash, *Acad. Sci.*, 1917, 7, 196.
- 17.- R.E. Grim, "Clay Mineralogy", Ed. McGraw-Hill, U.S.A., 1968.
- 18.- R.S. Roth, Ph.D., Tesis, University of Illinois, 1951.
- 19.- P. C. Wright, *J. Geol. Soc.*, 1968, 15, 347.
- 20.- A. Esme, *Ann. Chim. Anal.*, 1946, 25, 31.

- 21.- J.W. Gruner, *Econ. Geol.*, 1940, 867.
- 22.- C.S. Ross, S.B. Hendricks, *U.S. Geol. Surv. Profess.*, 1945, 23.
- 23.-L.G. Berry, B. Mason, "*Mineralogy Concepts*", Ed. W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1959.
- 24.-J.N. Mukherjee, B. Chatterjee, P.C. Goswami, *J. Indian Chem. Soc.*, 1942, 19, 40.
- 25.- D.M.C. MacEwan, "*Mineralogical Society of Great Britain Monograph*", 1951, pp 86.
- 26.- C.W. Correns, *Clay Minerals Bull.*, 1950, 1(6), 194.
- 27.-Tonsil Optimun Extra, arcilla mexicana, disponible en Tonsil Mexicana S.A. de C.V., Insurgentes Sur 1971; 01020 México D.F.
- 28.-R. Miranda, J. M. Aceves, H. Corona-Cortés, J.M. Domínguez, A. Cabrera, M. Salmón, *Synth. Comm.*, 1994, 24(5), 727.
- 29.- O. Bowles, *Mining and Met.*, 1943, 24, 85.
- 30.- H. Meyer, *Anales Real. Soc. Espan. Fis. y Quim.*, 1957, 53, 785.
- 31.- D.T.B. Tennakoon, *Clay Miner.*, 1933, 18(4), 357.
- 32.-J.M. Walls, L.M. Schenk, U.S. Pat. 3,360,573, 26 Dic(1967).
- 33.-H. Mueller, O.H. Huchler, Ger.Offen. Pat. 2,916,653, 06 Nov(1980).
- 34.-A. Ortega, E. Maldonado, *Heterocycles*, 1989, 29(4), 635.
- 35.-M. Salmon, G. Penieres, R. Miranda, C. Alvarez, *J. Heterocyc. Chem.*, 1981, 18, 1475.
- 36.-M. Salmon, E. Angeles, R. Miranda, *Synth. Comm.*, 1986, 16, 1827.
- 37.-C. Alvarez, A.C. Cano, V. Rivera, C. Márquez, *Synth. Comm.*, 1987, 17, 279.
- 38.-A.C. Cano, F. Delgado, A.A. Córdoba, C. Márquez, C. Alvarez, *Synth. Comm.*, 1988, 18, 2051.
- 39.-M. Salmon, R. Miranda, E. Angeles, *J. Chem. Soc.*, 1990, 1188.
- 40.-A. Cabrera, N. Rosas, E. Angeles, R. Miranda, *Gazz. Chim. Ital.*, 1991, 120, 127.
- 41.-J. March, "*Advanced Organic Chemistry*", Ed. McGraw-Hill, New York 1977.
- 42.-J.B. Cohen, H.D. Dakin, *J. Chem. Soc.*, 1901, 79, 1111.
- 43.-R.L. Datta, F.V. Fernandes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, 36, 1007.

- 44.-F. Fichter, L. Glantzstein, *Ber.*, 1916, 49, 2473.
- 45.-O. Silberrad, *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 2029.
- 46.-M. Battegay, Fr. Pat. 641,102; *Chem. Abstr.*, 1929, 23, 1138.
- 47.-W. Meidinger, *Z. physik. Chem.*, 1929, 5, 29; *Chem. Abstr.*, 1930, 24, 298.
- 48.-P.V. Karfash, *Ukrainskii Khem. Zhur.*, 1929, 4, 145; *Chem. Abstr.*, 1930, 24, 1094.
- 49.-O. Ernst, H. Wahl., Ger. Pat. 487,596; *Chem. Abstr.*, 1930, 24, 1869.
- 50.-W.H. Hunter, D.E. Edgar, *J. Am. Chem Soc.*, 1932, 54, 2025.
- 51.-A.A. O' Kelly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2783.
- 52.-J.R. Mares, U.S. Pat. 1,935,648; *Chem. Abstr.*, 1934, 28, 776.
- 53.-J.B. Menke, *Chem. Weekblad*, 1934, 31, 344; *Chem. Abstr.*, 1934, 28, 6121.
- 54.-H. Bender, U.S. Pat. 2,010,841; *Chem. Abstr.*, 1935, 29, 6607.
- 55.-J.H. Reilly, U.S. Pat. 2,140,550; *Chem. Abstr.*, 1939, 33, 2541.
- 56.-U.K. Shukla, M.A. Siddiqui, S.C. Varshney, J. B. Lal, S.N. Kapoor, *J. Proc. Inst. Chemists*, 1948, 18, 169; *Chem. Abstr.*, 1947, 41, 73856.
- 57.-J.L. Darragh, U.S. Pat. 2,473,990; *Chem. Abstr.*, 1949, 43, 7041.
- 58.-*Chem. Abstr.*, 1950, 44, 4940.
- 59.-W.J. Wilson, F.G. Soper, *J. Chem. Soc.*, 1949, 3376; *Chem. Abstr.*, 1950, 44, 5828.
- 60.-A.J. Kolka, H.D. Orloff, U.S. Pat. 2,558,363; *Chem. Abstr.*, 1952, 46, 3073.
- 61.-A. McKillop, D. Bromley, *J. Org. Chem. Soc.*, 1970, 37, 88.
- 62.-G.K. Chip, J.S. Grossert, *Can. J. Chem.*, 1972, 50, 1233.
- 63.-S. Uemura, A. Onoe, M. Okano, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1974, 47(1),148.
- 64.-A. Ledwith, P.J. Russell, *J. Chem. Soc. Perkin II.*, 1975, 1504.
- 65.-A. Banerjee, C.G. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.*, 1979, 56, 518; *Ibid*, 1981, 53, 985.
- 66.-B. R. Puri, D.D. Singh, N.C. Kaura, S.K. Verma, *Indian J. Chem.*, 1980, 18A, 109.
- 67.-M. Desbois, C. Disdier, Eur Pat Appl EP 130,877; *Chem. Abstr.*, 1985, 102, 166446.
- 68.-S A. Khan, M.A. Munawar, M. Siddiq, *J Org Chem*. 1988, 53, 1800.

- 69.-A.I. Morozovskii, A.B. Solomonov, P.P. Gertsen, *Oksitel'nyi Katal. Khim. Tekhnol. Prom. Ekol.*, 1990, 45; *Chem. Abstr.*, 1991, 114, 101214.
- 70.-H.A. Muathen, *J. Org. Chem.*, 1990, 57(9), 2740; *Chem. Abstr.*, 1992, 116, 214113.
- 71.-J.B. Cohen, P. Harley, *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 1360.
- 72.-"Encyclopedia of Chemical Technology", Kiri-OthMer, U.S.A., 1993, Vol. 6, pp 87-89.
- 73.-"The Index Merck", 11th. ed., Merck & Co, N.J., 1989.
- 74.-A. Streitwieser, C.H. Heathcock, "Química Organica", Ed. Mc Graw-Hill, México, 1990. pp 1.246.
- 75.-"Aldrich", Catalogo de Productos Químicos, Milwaukee, 1994.

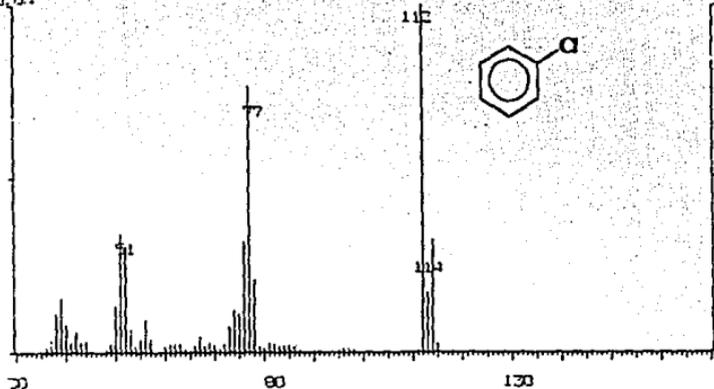
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



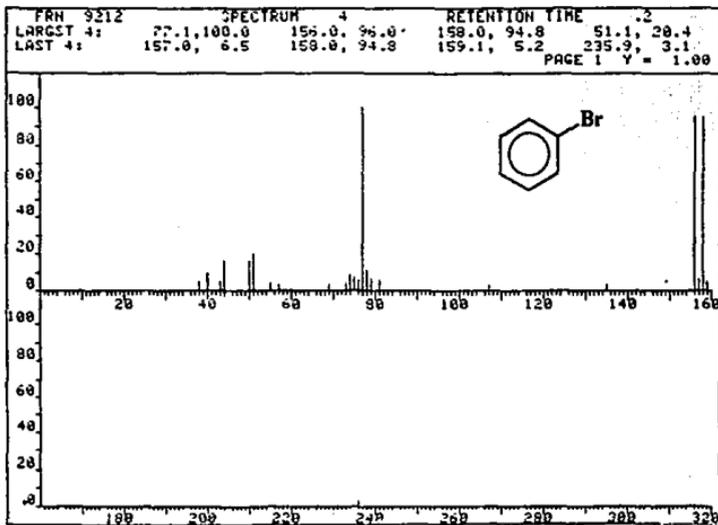
ANEXOS

Mass Spectrum File: 000199.01 93-02-09 21:52
Comment: Clorobenceno

Scan: 160 0-01 P.T.: 2.65min Base Peak: 112.0 Int:290800(=100%)
100.0.



Espectro de masas del clorobenceno



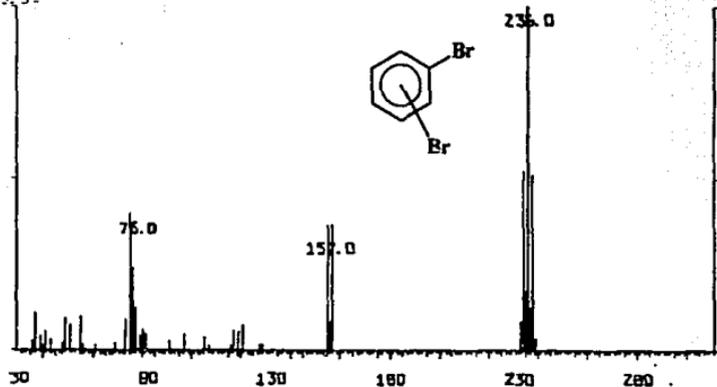
Espectro de masas del bromobenceno

Mass Spectrum
Comment: 29-7.1

File: 000385.D1

30-11-05 21:00

Scan: 150 D- D- R.T.: 0.18min Base Peak: 235.0 Int: 50950=100%
100.0%



Espectro de masas del dibromobenceno