

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

**CINETICA DE LA DESPROPORCION
CATALITICA DE DIHIDRONAFTALENDIOLES**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO
ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN FISICO - QUIMICA**

P R E S E N T A E L :

INGENIERO QUIMICO

LILIANA DONOSO ARCE



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**CINETICA DE LA DESPROPORCION
CATALITICA DE DIHIDRONAFTALENDIOLES**

TESIS DE MAESTRIA

LILIANA DONOSO ARCE

MEXICO, D. F.

1972

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO

BAJO LA DIRECCION

DEL

DR. JORGE CORREA P.

diversas posiciones: 6-metil, 5,8-dimetil y 6,7-dimetil, es lo que constituye el objetivo - del presente trabajo, así como relacionar la estructura con la velocidad y el mecanismo del cambio químico.

GENERALIDADES Y TEORÍA

La cinética química está relacionada fundamentalmente con dos aspectos de una reacción química²:

- 1) Con la rapidez o velocidad de la reacción en términos de la variación de concentración de reactivos y productos con el tiempo.
- 2) Con el mecanismo de la reacción, que considera detalladamente todos los aspectos (movimiento de átomos y electrones, cambios de energía, etc.) en cada paso de la misma. Cada paso de la reacción debe cumplir con los principios de la conservación de la simetría de los orbitales moleculares^{3,4}.

De la interpretación de los datos experimentales se puede determinar el mecanismo de reacción, sin embargo, tratándose de una interpretación estará siempre abierta a una revisión, a la luz de nuevas ideas y de informaciones experimentales posteriores.

Hay muchos tipos de reacciones químicas; inclusive un mismo reactivo da diferentes productos bajo diferentes condiciones. También existe una amplia gama de técnicas experimentales usadas para el estudio de las diferentes reacciones químicas, que permite seguir el cambio de concentración de los reactivos o productos con el tiempo, entre dichas técnicas se cuentan por ejemplo: Análisis volumétrico, cambios de presión, índice de refrac-

ción, volumen específico, rotación óptica, etc.

Durante los últimos años, se han desarrollado técnicas espectroscópicas tales como US IR, RMN, etc., que dan en algunos casos, resultados satisfactorios en la determinación de velocidad de reacción en donde aquellos métodos convencionales no son adecuados.

Al determinar la velocidad de una reacción química deben hacerse investigaciones preliminares para establecer si existen "reacciones laterales", cuál es la posición de equilibrio y cuáles las condiciones para que la velocidad de la reacción sea medible con la suficiente exactitud.

Muchos factores afectan la velocidad de la reacción química, éstos son la concentración de reactivos y productos, el estado físico de las especies reaccionantes, la temperatura, la presión, la acción de la radiación y la presencia de catalizadores. En general un aumento en la cantidad de reactivos y en la temperatura y un adecuado catalizador aumentará la velocidad de una reacción. La velocidad de una reacción² está expresada como la variación en concentración ya sea de los reactivos o de los productos con el tiempo. Dicha velocidad varía directamente con la concentración activa de los reactivos.

Para la reacción $m\text{A} + n\text{B} \rightarrow p\text{P}$, la velocidad puede representarse matemáticamente, de acuerdo con la ley de acción de masas, por la siguiente expresión:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^m [B]^n$$

en la cual [A] y [B] son las concentraciones reales del sistema reaccionante, k es la constante de velocidad específica, representa la velocidad de la reacción cuando los reactivos están en la concentración unitaria y permanece invariable a lo largo de toda la reacción, proporcionando una medida más conveniente de la velocidad de la reacción que lo hace la velocidad medida experimentalmente, ya que por ejemplo es difícil estimar el tiempo exacto al que una reacción empieza.

Se conoce como orden de la reacción a la suma de los exponentes de las potencias a las que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la expresión diferencial de la velocidad; cada exponente representa el orden parcial. Por ejemplo en la reacción dada, $m + n$ es el orden total, m el orden parcial con respecto a A y n el orden parcial con respecto a B.

El orden es determinado experimentalmente, o diferencia de la molecularidad que es un concepto teórico y que representa el número de especies químicas presentes durante un proceso elemental de la reacción. El más importante de dichos procesos, el más lento, es el paso determinante de la velocidad de la reacción.

Variación de la velocidad de la reacción con la temperatura

Se ha observado que en la mayoría de las reacciones químicas al aumentar la temperatura -

umenta la velocidad.

Arrhenius encontró experimentalmente que la constante de velocidad variaba con la temperatura de la siguiente manera:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

donde A es llamado el factor pre-exponencial o de frecuencia, que según la teoría de colisión para las reacciones unimoleculares representa la frecuencia con que las moléculas caen del complejo activado a productos. Para reacciones bimoleculares, A se interpreta como la frecuencia con que chocan las moléculas de los reactivos para formar el complejo activado.

En una reacción química está cambiando la identidad de la molécula. Los átomos de las moléculas reaccionantes constituyen un mínimo de energía potencial, y se arreglan en forma diferente para dar productos que corresponden a otro mínimo de energía potencial. Entre estos dos mínimos existe un máximo, una barrera de energía que corresponde a la configuración atómica del complejo activado (estado de transición) que deben adquirir los reactivos para que ocurra el cambio químico.

La energía requerida para cruzar dicha barrera es la energía de activación señalada por E_a en la ecuación de Arrhenius. Tanto la reacción directa como la inversa re-

quieren de la correspondiente energía de activación. La diferencia entre estas dos energías corresponde al cambio en el contenido calórico del sistema reaccionante.

Tanto el factor de frecuencia como la energía de activación se determinan experimentalmente. Ambos son independientes, a una primera aproximación, de la temperatura. Ambos son de gran importancia teórica ya que están determinados por la estructura de las moléculas reaccionantes.

Para su tratamiento teórico (en la teoría del estado de transición) se considera que los reactivos están en equilibrio con el complejo activado, donde K es la constante de equilibrio para tal proceso:



También se considera que la molécula AB^{\ddagger} tiene un grado de libertad vibracional equivalente a un traslacional a lo largo de la coordenada de reacción; si este grado de libertad se trata como una vibración clásica, a la temperatura T su frecuencia ν es:

$$\nu = \frac{k_B T}{h}$$

y la velocidad de reacción estará dada por la frecuencia multiplicada por la concentración del complejo activado:

y ya que la velocidad es

$$v = \frac{k_B T}{h} \frac{[A]^\dagger}{[A][B]}$$

y también, velocidad =

$$k [A][B]$$

2)

La constante de velocidad queda expresada así:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad 3)$$

La constante de equilibrio en termodinámica es igual a:

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad 4)$$

Reemplazando el valor de (4) en (3), se obtiene:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad 5)$$

$$\text{pero } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad \text{luego:}$$

Esta es la llamada ecuación de Eyring.

Relacionando la ecuación de Arrhenius con la de Eyring, el factor pre-exponencial queda expresado como:

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta S^\ddagger / R}$$

ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔH^\ddagger son la energía libre de activación, entropía de activación y entalpía de activación respectivamente.

CATALISIS

Un catalizador se define como una sustancia que acelera (o retarda) una reacción y permanece químicamente invariable al final de la misma.

Un catalizador aumenta la velocidad de reacción sin alterar la posición de equilibrio; su acción se debe a que reduce la energía de activación.

Las reacciones catalizadas pueden clasificarse convenientemente en reacciones heterogéneas y homogéneas.

La catálisis homogénea es aquella que se lleva a cabo si el catalizador y los reactivos forman una sola fase y heterogénea si el catalizador constituye una fase diferente.

La velocidad total de una reacción catalítica se representa estrictamente de la siguiente manera:

$$-\frac{dA}{dt} = k[A][B] + k_c[A][B][\text{catalizador}]$$

en que k_c es el coeficiente catalítico, que da una medida de la eficiencia del catalizador en una reacción en particular.

Sin embargo, como las reacciones no catalizadas son mucho más lentas que

las catalizadas, la expresión de la velocidad se reduce a:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k' [A] [B]$$

en que $k' = k_c [\text{catalizador}]$

CATALISIS HETEROGENEA⁵

Muchas reacciones químicas se llevan a cabo más rápidamente cuando se introduce una superficie conveniente sobre la cual procede la reacción; se dice entonces que el material sólido cataliza la reacción. Sin embargo, el problema de catálisis heterogénea, comprende tanto el estudio del comportamiento de los reactivos en la superficie sólida como el estudio del catalizador mismo.

Para la selección correcta de un catalizador, como de su actividad, se procede de manera empírica, dado que no hay teorías generales ni reglas especiales, excepto en algunos campos.

La catálisis heterogénea involucra una interacción química específica entre la superficie y las moléculas reactivas del fluido, las que llegan a ser adsorbidas sobre ella antes que la reacción ocurra.

Langmuir⁵ en su teoría sobre la adsorción química postuló que una vez que la superficie sólida ha llegado a cubrirse con una capa de moléculas adsorbidas, está esencialmente saturada; una nueva adsorción sobre esta capa tendría lugar muy difícilmente.

Además sugirió que el proceso de adsorción (para reacciones de gases sobre superficies) consta de dos acciones opuestas: una condensación de las moléculas de la fase gaseosa sobre la superficie y una evaporación de estas desde la superficie al seno del gas.

Cuando estas dos velocidades, tanto la de condensación como la de evaporación, llegan a igualarse se establece un equilibrio de adsorción.

Lo anterior puede expresarse matemáticamente de la siguiente manera:

Sea Θ la fracción del total de la superficie cubierta por moléculas adsorbidas en cualquier instante entonces, la superficie disponible para la adsorción es $(1 - \Theta)$. De acuerdo a la teoría cinética, la velocidad con que las moléculas tocan la superficie es proporcional a la presión p del gas.

Luego la velocidad de condensación o adsorción está dada por $ap(1 - \Theta)$ y la velocidad de evaporación, o de desorción, es igual a: $d\Theta$ en que a y d son las constantes de proporcionalidad para la adsorción y desorción respectivamente.

En el equilibrio ambas velocidades se igualan:

$$ap(1 - \Theta) = d\Theta$$

de donde:

$$\Theta = \frac{ap}{d+ap}$$

Si consideramos una reacción del tipo:



La velocidad de desaparición de uno de los reactivos es proporcional al área

cubierta por las moléculas adsorbidas, la cual nos da una medida de la concentración activa de los reactivos:

$$-\frac{d(A)}{dt} = -\frac{dP_A}{dt} = k \Theta$$

Sin embargo tanto la velocidad de la reacción (medida como la variación de la presión de A con el tiempo), como el orden y molecularidad dependen de la fuerza con que estén adsorbidas las moléculas de los reactivos sobre la superficie del catalizador.

De donde podemos concluir que: Si los reactivos están débilmente adsorbidos, orden y molecularidad son idénticos.

Si están moderadamente adsorbidos, el orden varía con la temperatura ya que d aumenta con la misma. A altas temperaturas el orden se aproxima a la molecularidad, como podría esperarse para una adsorción débil.

Si están fuertemente adsorbidos, es imposible conocer la molecularidad, y la reacción es de orden cero.

Podemos considerar que un proceso heterogéneo es una reacción homogénea que tiene lugar sobre una superficie bidimensional, y la secuencia de eventos es la siguiente:

- 1) Los reactivos son adsorbidos.
- 2) Una vez adsorbidos son activados.
- 3) Los reactivos activados forman productos.
- 4) Estos se desorben inmediatamente.

Por último conviene recordar que un aumento en la temperatura de la reacción, y por lo tanto en la temperatura de la superficie del catalizador, aumentará la velocidad a la cual reaccionan las moléculas adsorbidas, pero también reducirá el número de moléculas adsorbidas.

Se ha encontrado que, si la adsorción es débil, para una reacción unimolecular la energía de activación observada (E') es igual a la energía de activación verdadera (E) menos el calor de adsorción (Q).

Por otra parte, si los reactivos están fuertemente adsorbidos, la concentración activa de los mismos es independiente de la temperatura y las energías de activación observada y verdadera para esas reacciones (de orden cero), son iguales.

PARTE EXPERIMENTAL

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

Los espectros de resonancia magnética nuclear (nm), fueron determinados en solución de deuterio cloroformo (CDCl_3) (con gotas de DMS), excepto el del compuesto I que fue determinada en solución de deuterio de acetona, usándose tetrametil silicio como referencia interna, en un aparato Varian A-60-A. Los valores de las señales se dan en partes por millón (ppm) y los desplazamientos de las mismas en hertz (Hz).

Síntesis de 5,8-dihidro-1,4-naftoquinona

Se obtuvo a partir de una reacción de Diels-Alder, según procedimiento de Fieser⁶. Se agregaron 25g de p-benzoquinona a 120 ml de ácido acético en caliente, la solución se enfrió sobre hielo y una vez que la p-benzoquinona empezó a cristalizar se agregaron rápidamente 25 ml de butadieno, cerrando perfectamente el matraz, el cual se mantuvo en baño maría durante 48 horas. Transcurrido este tiempo la solución se filtró sobre celita (previamente lavada con ácido acético). El filtrado se calentó a baño maría durante 15 min. para desalojar el butadieno que no reaccionó. Al cabo de este tiempo se ---

NOTA: El autor agradece al Dr. Jesús Romo, Director del Instituto de Química de la UNAM, por las facilidades que se concedieron tanto para realizar parte de la experimentación como la determinación de los espectros de nm.

agregó a la solución, en caliente, una mezcla de 5g de cloruro estannoso y 100 ml de ácido clorhídrico al 6% y se siguió calentando hasta que precipitó el aducto. La solución se dejó enfriar, primero a temperatura ambiente y luego sobre hielo, terminando de precipitarse el aducto el cual se filtró y se lavó repetidas veces con H_2O hasta que el filtrado resultó neutro al papel indicador de pH. Se obtuvo un sólido cristalino de $pf = 210 - 211^\circ C$ con un rendimiento igual al 84%. (I) Fig. 1, R=H.

Reacción de Desproporción

En un matraz de bola de 500 ml. se pusieron a reaccionar 2 g del aducto — endiico en 100 cc de xileno y 0.2 g de paladio sobre carbón (Pd/C) al 10%. Se calentó a reflujo durante una hora treinta minutos en atmósfera de nitrógeno. Después de este tiempo se filtró en caliente rápidamente para eliminar el Pd/C. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente precipitándose un sólido blanco (II) que purificado por recristalización — en xileno tuvo un $pf = 174^\circ C$.

La solución filtrada se evaporó a sequedad en un rotavapor quedando como residuo un sólido blanco amarillento (III) el cual recristalizado de etanol mostró un $pf = 90^\circ$

De las aguas madres se recuperó un sólido amarillo de $pf = 114 - 115^\circ C$ que fue identificado como naftoquinona.

Cinética de la Desproporción

En 5 ampollitas de 5 ml cada una, se mezclaron 30 mg de 5,8-dihidro-1,4-naftalendiol y 0.3 mg de Pd/C en 3 ml de xileno. Las ampollitas se cerraron manualmente y fueron introducidas en un baño de xileno a reflujo, dándose mantuvo una temperatura constante de 130°C. Al cabo de 30 segundos se sacó la primera ampollita que se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se rompió y su contenido se filtró en un embudo Buchner, separando el catalizador y lavando con acetona para disolver todas las sustancias que hubiesen quedado en la ampollita y el paladio. La solución se evaporó a sequedad en rotavapor. Se agregó nuevamente acetona para arrastrar el xileno presente, volviendo otra vez a evaporar a sequedad.

Finalmente el residuo se transfirió, con cloroformo, a un matraz Erlenmeyer de 10 ml y se evaporó el disolvente quedando como residuo en el matraz un sólido ligeramente morado. En estas condiciones se determinó su espectro de mn. A las ampollitas sacadas al minuto, 1 minuto 22 segundos, 2 minutos 1 segundo, y 5 minutos se les aplicó el mismo tratamiento.

De igual forma se corrieron cinéticas para la misma reacción a 95°C, 73°C y 61°C. La única variación consiste en que las ampollitas se sacaron a intervalos de tiempo diferentes, dependiendo de la velocidad de la reacción, como sigue:

Temperatura

Tiempo

95 °C

60"

150"

3280"

4350"

73 °C

96"

3120"

5220"

7290"

61 °C

4680"

18630"

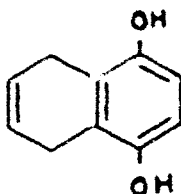
70590"

Los métodos químicos tradicionales.

Finalmente se encontró que la técnica más apropiada para investigar nuestra reacción es la de rmn. Para esto se aislaron y purificaron cuidadosamente tanto el sustrato como los productos obtenidos y se determinaron sus espectros de rmn, con el fin de conocer con exactitud las señales pertenecientes a cada compuesto, particularmente aquellas bien definidas, fácilmente integrables y que no se interfieren con las de otros compuestos en la mezcla de reacción.

Los espectros de rmn correspondientes al sustrato (Fig. II) y productos no sustituidos (Fig. III y IV) presentan las siguientes señales:

Sustrato: 5,8-dihidro-1,4-naftalendiol



Una señal ancha (4H), centrado en δ 3,3, correspondiente a los CH_2 benzoílicos. Una señal ancha (2H), centrado en δ 6,1, correspondiente a los hidrógenos vinílicos. Un singlete (2H), centrado en δ 6,85, asignado a los protones aromáticos.

1er Producto: 2,3-dihidro-1,4-naftoquinona

RESULTADOS Y DISCUSION

Como antecedente previo al estudio cinético se hizo la síntesis de 5,8-dihidro-1,4-naftalendiol y de sus derivados 6-metil y 5,8-dimetil.

Estos se sintetizaron mediante las reacciones de Diels-Alder de benzoquinona con 1,3-butadieno, isopreno y 2,4-hexadieno respectivamente. Los aductos obtenidos en cada caso se analizaron en medio ácido, obteniéndose los dihidronaftalendíoles con muy buenos rendimientos.

Posteriormente se llevó a cabo la desproporción catalítica de los compuestos mencionados, con objeto de determinar exactamente el número y la naturaleza de los productos formados, la posible existencia de reacciones laterales y por último examinar a grandes rasgos la velocidad con que se realiza la desproporción y poder planear con precisión los intervalos de tiempo en que se iban a cuantear las muestras.

También se sometieron a desproporción las formas cetónicas de los sustratos, dando resultados idénticos al de su tautómero.

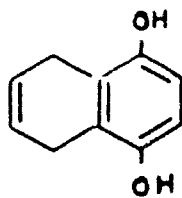
Dada la complejidad de la reacción y las características químicas y espectroscópicas de los compuestos, (facilidad de tautomerización y de oxidación, sobreposición de las bandas de absorción, etc.), no es posible seguir su curso por IR o UV y menos por -

los métodos químicos tradicionales.

Finalmente se encontró que la técnica más apropiada para investigar nuestra reacción es la de *nmr*. Para esto se aislaron y purificaron cuidadosamente tanto el sustrato como los productos obtenidos y se determinaron sus espectros de *nmr*, con el fin de conocer con exactitud las señales pertenecientes a cada compuesto, particularmente aquellas bien definidas, fácilmente integrables y que no se interfieren con las de otros compuestos en la mezcla de reacción.

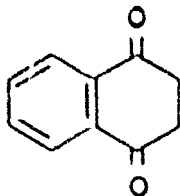
Los espectros de *nmr* correspondientes al sustrato (Fig. II) y productos no sustituidos (Fig. III y IV) presentan las siguientes señales:

Sustrato: 5,8-dihidro-1,4-naftalendiol



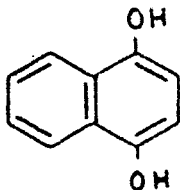
Una señal ancha (4H), centrado en δ 3,3, correspondiente a los CH_2 benzoílicos. Una señal ancha (2H), centrado en δ 6,1, correspondiente a los hidrógenos vinílicos. Un singlete (2H), centrado en δ 6,85, asignado a los protones aromáticos.

1er Producto: 2,3-dihidro-1,4-naftoquinona

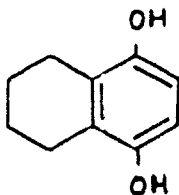


δ 3.08, s, (4H), correspondiente a metilenos vecinos a carbonilo. δ 7.9, m, (4H), asignado a protones aromáticos.

Sin embargo durante la reacción este producto en solución también se encuentra en su forma enólica, el 1,4-naftalendiol, que presenta un singulente en δ 6.72 de los protones aromáticos vecinos a oxihidrido (posiciones 2 y 3). Las señales de sus otros protones se suman con las correspondientes de la forma carbonílica.

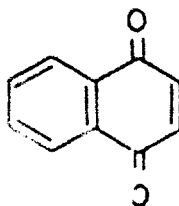


2do Producto: 5, 6, 7, 8-tetrahidro-1,4-naftalendiol



δ 1.78, m, (4H) asignado a CH_2 saturados (C-6 y C-7) δ 2.68, m, (4H) correspondiente a CH_2 bencílicos (C-5 y C-8). 6.5, s, (2H) correspondiente a protones aromáticos.

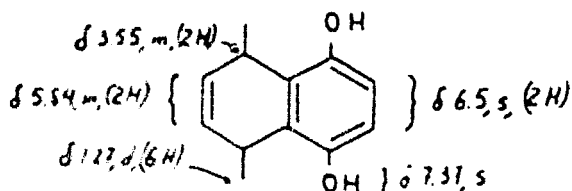
Jer Producto: 1,4-naftoquinona



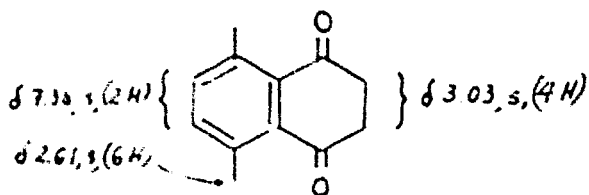
δ 6.95, s, (2H), asignados a protones aromáticos vecinos al C = O. Las señales de sus otros protones se suman a las correspondientes del producto (III) tanto de su forma cetónica como de su forma enólica.

Las características espectrales en mn de los derivados mono y disustituídos cuyos cinéticas también fueron corridas se presentan esquemáticamente en la Fig. V.

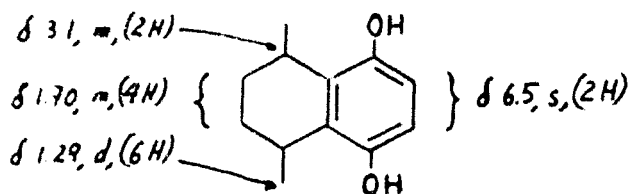
Sustrato: 5,8-dihidro-5,8-dimetil-1,4-naftalendiol



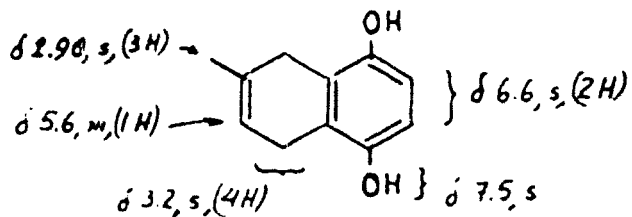
1er Producto: 2,3-dihidro-5,8-dimetil-1,4-naftoquinona



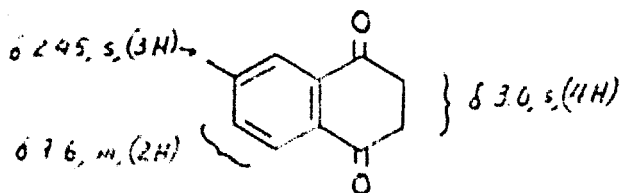
2do Producto: 5, 6, 7, 8-tetrahidro-5,8-dimetil-1,4-naftalendiol



Sustrato: 5,8-dihidro-6-metil-1,4-naftalendiol



1er Producto: 2,3-dihidro-6-metil-1,4-naftoquinona



2do Producto: 5, 6, 7, 8-tetrahidro-6-metil-1,4-naftalendiol

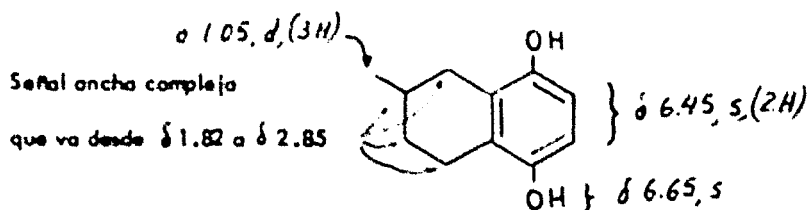


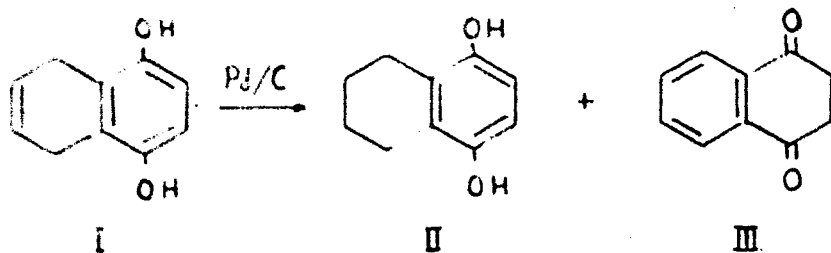
Fig. V

Las concentraciones de las sustancias se determinaron con base en la integración del área bajo la curva de las señales características y previamente seleccionadas de la mezcla en el espectro de rmn.

Como ejemplo de cálculo, abajo se ilustra como se determinó la concentración del sustrato de la ampollita sacada a los 60".

El espectro de rmn de la mezcla se muestra en la Fig. VII.

La reacción de desproporción es la siguiente:



Los señales que se consideraron son:

el multiplete (2H) centrado en δ 5.85 para los protones vinílicos del sustrato (I); el singulete (2H) centrado en δ 6.72 para los protones aromáticos en C-2 y C-3 del compuesto III, (no olvidando que dicho compuesto en solución está en su forma enólica), y, por último, el multiplete (4H) centrado en δ 1.78 correspondiente a los metilenos en C-6 y C-7 del compuesto II.

La integración de la señal que caracteriza al sustrato, en las condiciones -- en que se determinó el espectro de la Fig. VII, midió 20 unidades para los 2H considerados, por lo tanto tenemos 10 unidades por H. De manera semejante resultan:

2 unidades/H	del compuesto II y
3 unidades/H	del compuesto III

La suma de las tres cantidades representa el total de sustancias en la mezcla. Los porcentajes de cada compuesto se determinaron por simple regla de tres. Por lo tanto en la mezcla tenemos un 66.6% de sustrato, 20% del producto oxidado y 13.3% del producto reducida.

La conversión de tanto por ciento a moles/litro se hizo de la siguiente manera: la concentración inicial es de 30 mg de sustrato en 3.5 ml de solución o sea de 30 g en 3.5 litros, igual a 8.6 g/l.

A los 60° sólo hay un 66.6% de sustrato que corresponde a una concentración de 5.73g/l. El peso molecular del sustrato es 162, y su concentración por lo tanto es igual a $3.54 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Las figuras VI, VII, VIII, IX y X, muestran los espectros de rmn de las muestras tomadas en los intervalos de tiempo de 30 seg., 1 minuto, 1 minuto 20 segundos, 2 minutos 1 segundo y 5 minutos respectivamente para la reacción del sustrato no sustituido a 30°C .

El análisis cuantitativo de los espectros de rmn para los tiempos dados en el párrafo anterior da los siguientes resultados:

Tiempo (seg)	30	60	80	121	300
Sustrato (%)	80	66.6	59.7	42.3	8.6
Sustrato (mol/l $\times 10^2$)	1.24	3.54	3.16	2.25	0.46
Producto 1 (%)	10	20.0	22.9	36.4	56.9
Producto 2 (%)	10	13.3	17.2	21.1	34.3

Una vez bien establecido y probado el método, y con objeto de determinar no sólo la velocidad y orden de la reacción sino también calcular los parámetros termodinámicos del estado activado, para el 5,8-dihidro-1,4-naftalendiol se corrieron varias cinéticas a diferentes temperaturas: 95°C , 73°C y 61°C .

Las concentraciones de reactivos y productos en las cinéticas corridas a las otras temperaturas fueron determinadas similarmente y convertidas a moles/litro mediante los cálculos adecuados.

Las cinéticas de derivados metilados fueron corridas solo a 130°C. Se determinó la velocidad y el orden de las reacciones.

Con todos estos datos, se pudo establecer cómo influye la presencia y la posición de los metilos en el comportamiento de las sustancias durante la reacción estudiada.

Como la reacción de desproporción no se realiza sin catalizador es perfectamente válido considerar que la Ea así determinada corresponda al proceso mismo, cuyo estudio nos interesa.

La velocidad depende de la concentración del catalizador. En todos los casos se usó un 10% de paladio sobre carbono; ya que su concentración no varía; ésta es incluida en la constante de velocidad específica k , por lo tanto no aparece en la expresión cinética.

El análisis de los datos experimentales para determinar el orden y las constantes de velocidad de las reacciones se hizo con una computadora digital. El método seguido para establecer el diagrama de flujo fue una modificación del propuesto por Gardiner⁷, en el cual la constante de velocidad es la siguiente:

en que

$$k = \frac{1}{t(n-1)} Z_1^{(1-\eta)} - A_0^{(1-\eta)} \quad (1)$$

$$Z_1 = [A_1]_0 - x$$

(*) Ver también la solución gráfica en la Fig. XI

$[A]_0$ = Concentraciones iniciales

x = Cambio en concentración de la sustancia 1

Una vez hechas todas las consideraciones adecuadas a una reacción de 1er orden irreversible, queda expresada como sigue:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[Z]} \quad (2)$$

El programa* se aplica de acuerdo al siguiente proceso:

En las ecuaciones 1 y 2 se varía el orden de reacción n , entre los valores $0.2 < n < 2$ con intervalos de 0.2 calculando una constante de reacción k para cada par de valores de Z , t , con la ecuación (1) para todos los valores de n , excepto para $n=1$ en cuyo caso se utiliza la ecuación (2).

Cada conjunto k_i de valores se prueba determinando su desviación standard que se define como:

$$\sigma = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k})^2}$$

(*) Agradezco a la Srta. Ma. del Carmen Dorla su ayuda en esta parte.

En donde \bar{k}_i es el promedio de k_i para un orden de reacción dado.

El cálculo se repite disminuyendo el intervalo de variación del orden n_i de reacción en un rango ± 0.2 ($n_i < 0.2$ para obtener el valor correcto hasta la 2da cifra decimal).

Se obtienen simultáneamente la constante de velocidad y su desviación standard a la temperatura en que se trabajó.

Los resultados obtenidos utilizando el programa descrito fueron:

5,8-dihidro-1,4-naftalendiol

<u>Orden</u>	<u>Temperatura</u> ($^{\circ}$ K)	<u>k</u>	<u>σ</u>
1ro	344	$1.289 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$
1ro	346	$7.027 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
1ro	368	$6.052 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
1ro	403	$8.402 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$

5,8-dihidro-5,8-dimetil-1,4-naftalendiol

<u>Orden</u>	<u>Temperatura</u>	<u>k</u>	<u>σ</u>
1ro	403 $^{\circ}$ K	$4.43 \cdot 10^{-4}$	$2.53 \cdot 10^{-4}$

5,8-dihidro-6-metil-1,4-naftalendiol

<u>Orden</u>	<u>Temperatura</u>	<u>k</u>	<u>σ</u>
1ro	403 $^{\circ}$ K	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$

Podría parecer que la desviación standard (σ) es relativamente grande para el orden propuesto, sin embargo es completamente aceptable ya que las σ para órdenes distintos a uno son absolutamente rechazables por su gran magnitud.

Como era de esperarse, la variación de la constante de velocidad específica con la temperatura muestra una relación bastante buena (Fig. XII). Esto permitió determinar las constantes termodinámicas del estado de transición a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

tomando logaritmos

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{R \cdot 2303} \cdot \frac{1}{T}$$

que es la ecuación de una línea recta cuya pendiente es: $-\frac{E_a}{R \cdot 2303}$ y la ordenada en el origen es igual a $\log A$.

La solución gráfica se obtuvo representando $\log k$ en el eje de las ordenadas y $\frac{1}{T}$ en el eje de las abscisas.

<u>Log. k</u>	<u>1/T</u>
- 4.8877	2.99 $\cdot 10^{-3}$
- 4.1532	2.89 $\cdot 10^{-3}$
- 3.2181	2.71 $\cdot 10^{-3}$
- 2.0756	2.48 $\cdot 10^{-3}$

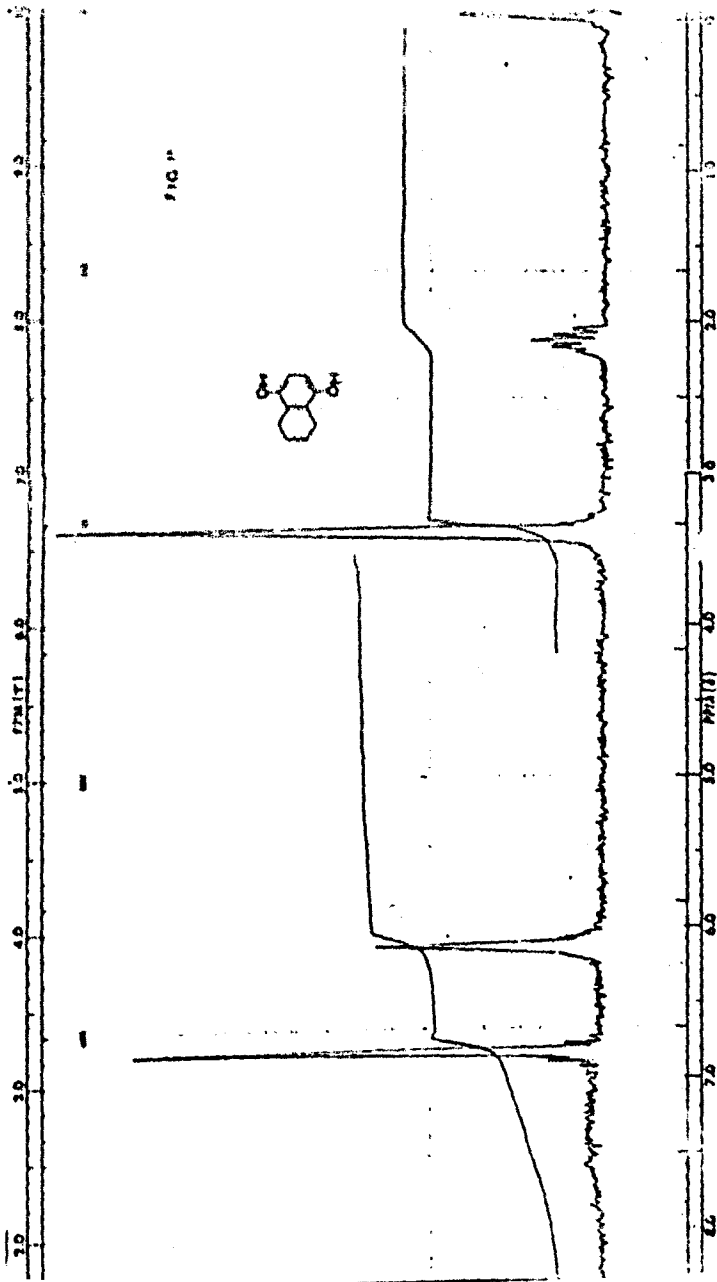
Los datos fueron sometidos al tratamiento de mínimos cuadrados con el fin de obtener la mejor recta, que fué:

$$\log k = -5,702 \frac{1}{T} + 12,175$$

De donde la energía de activación resultó igual a 26 k cal. y la entropía de activación de -3.42 cal/grado.

Esto último fue calculado para una temperatura de 403° K. Al hacer depender la ecuación de Eyring de la de Arrhenius, AS^\ddagger queda en función de la temperatura.

Con la ayuda de las métodos de doble irradiación en rmn, se hizo un estudio estereoquímico en el 5,8-dimetil derivado. El estereoisómero cis puro fué preparado mediante la reacción de Diels-Alder de la benzoquinona con trans-2-trans-4-hexadieno, seguida de enolización. Se obtuvo en su desproporción, como producto reducido, el cis-5,8-dimetil-5,6,7,8-Tetrahidro-1,4-naftalendiol. Se intentó también estudiar la estereoquímica en los carbonos 6 y 7 y para ésto se preparó y sometió a desproporción el 6,7-dimetil-5,8-dihidro-1,4-naftalendiol. La reacción resultó ser compleja y el producto saturado muy difícil de cristalizar; por esta razón no se pudo aislar en cantidad suficiente para hacer el estudio.



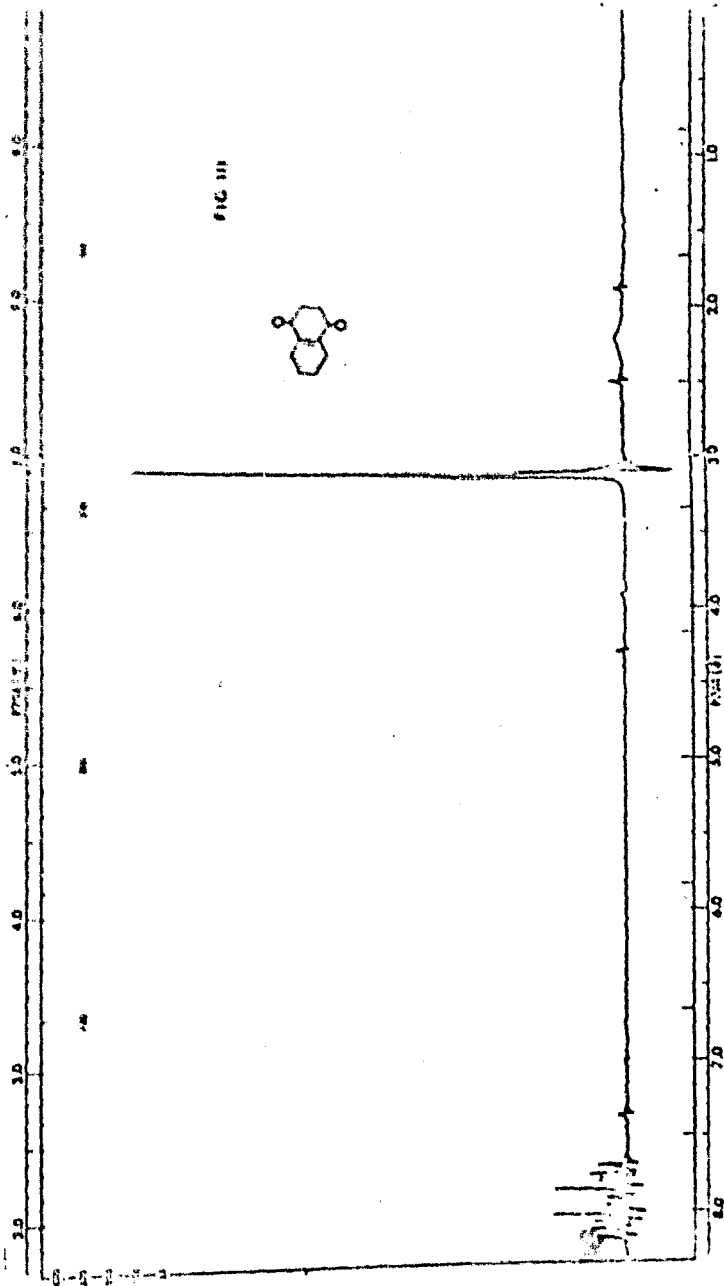
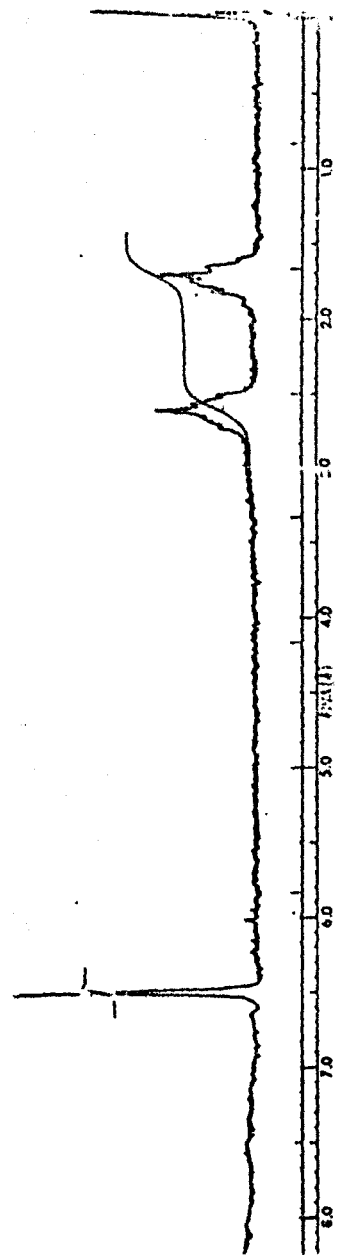
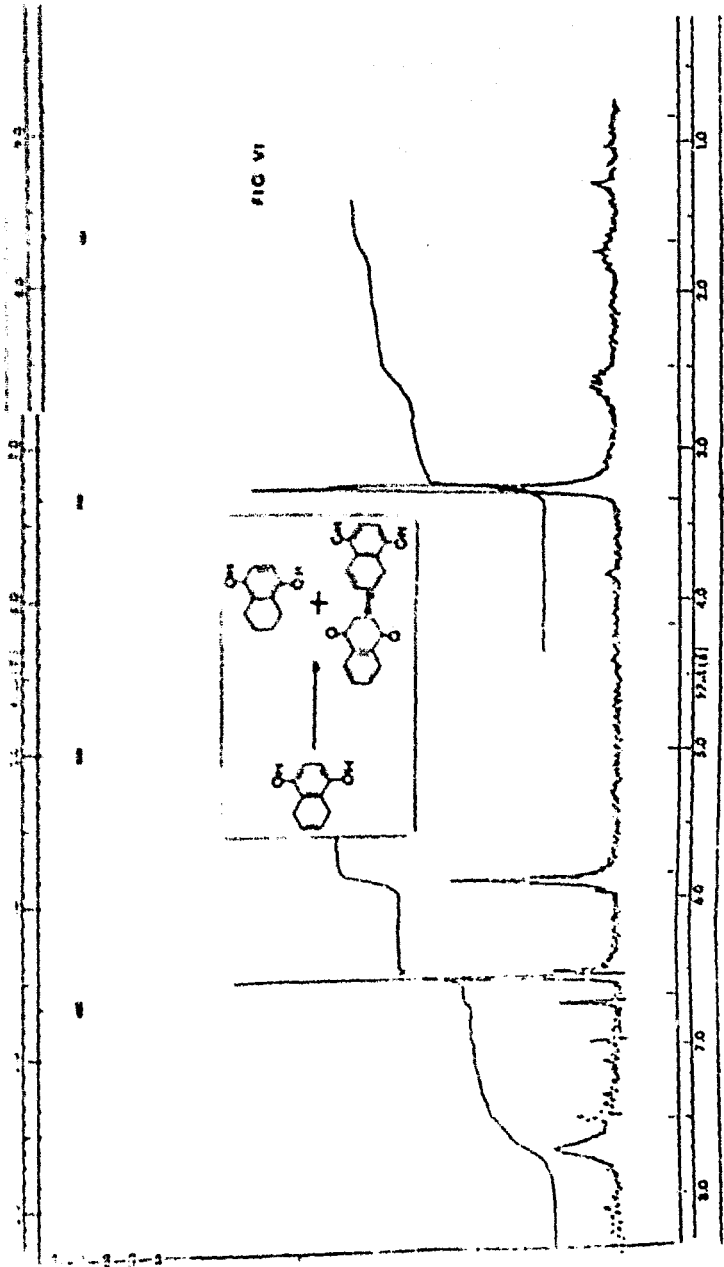
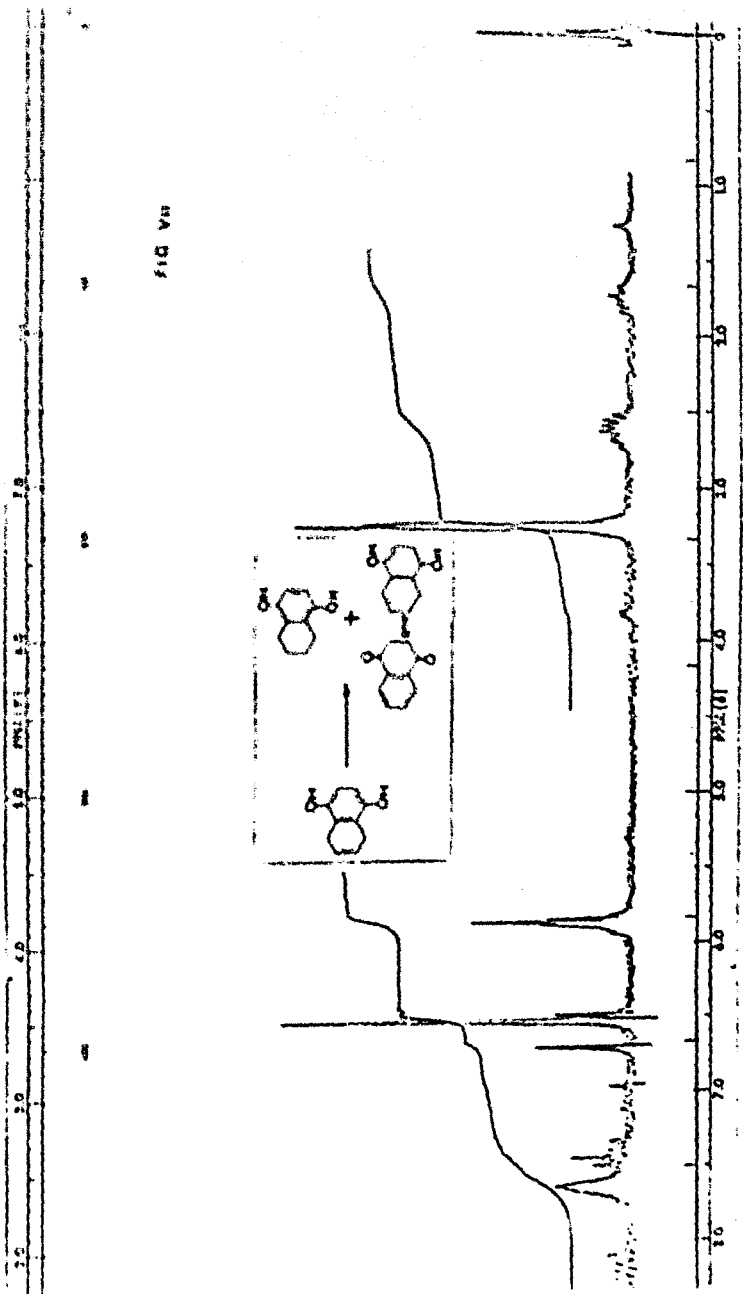




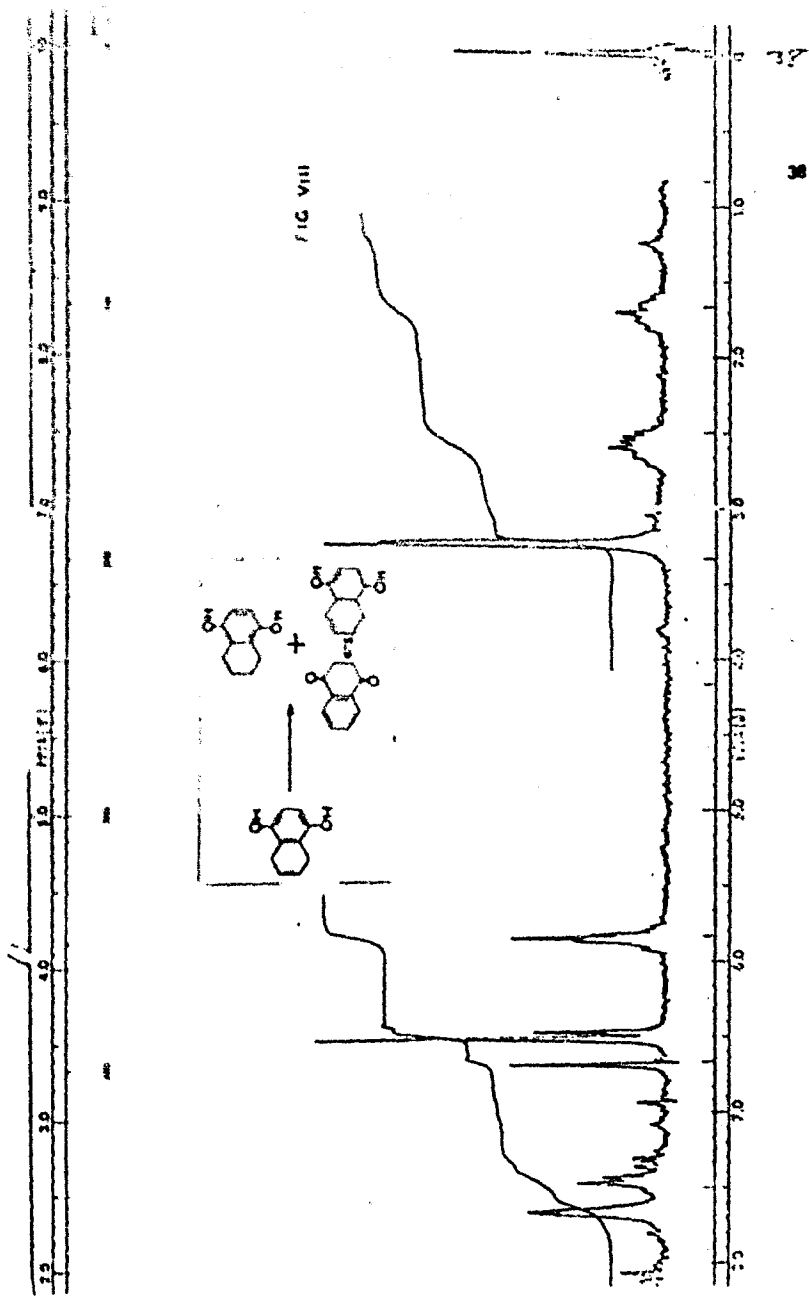
FIG IV

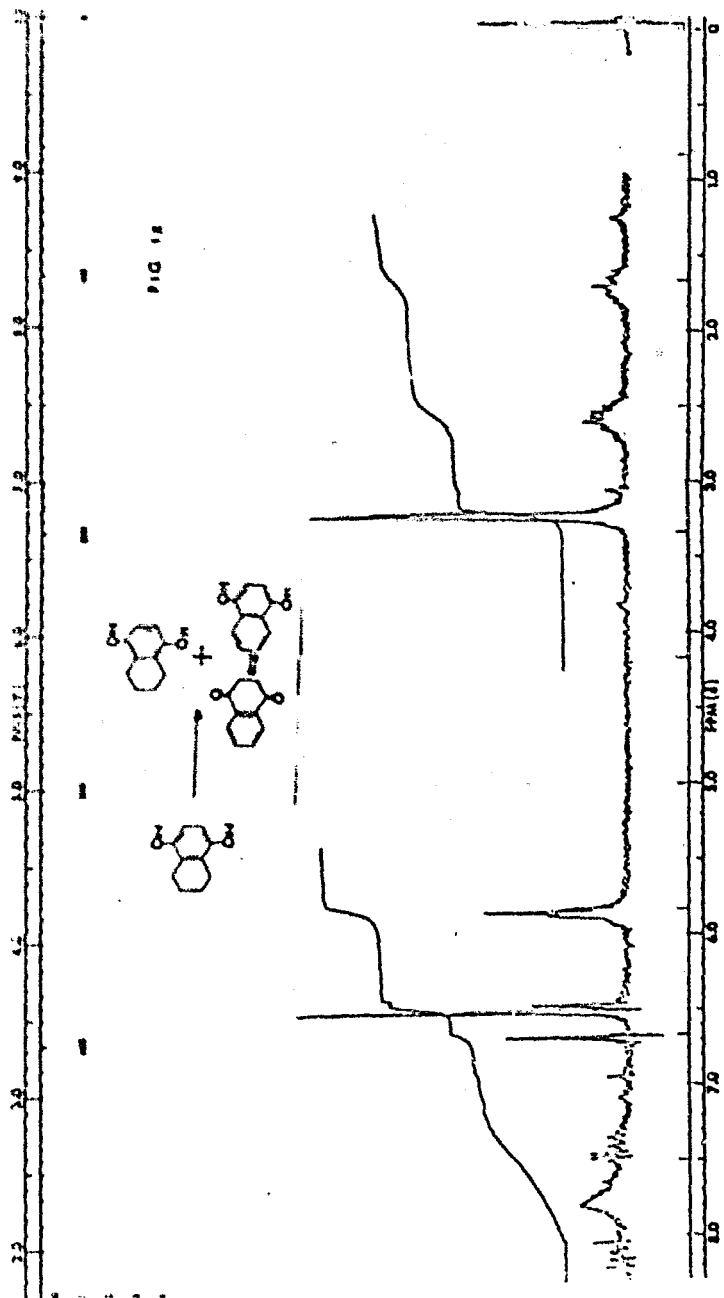


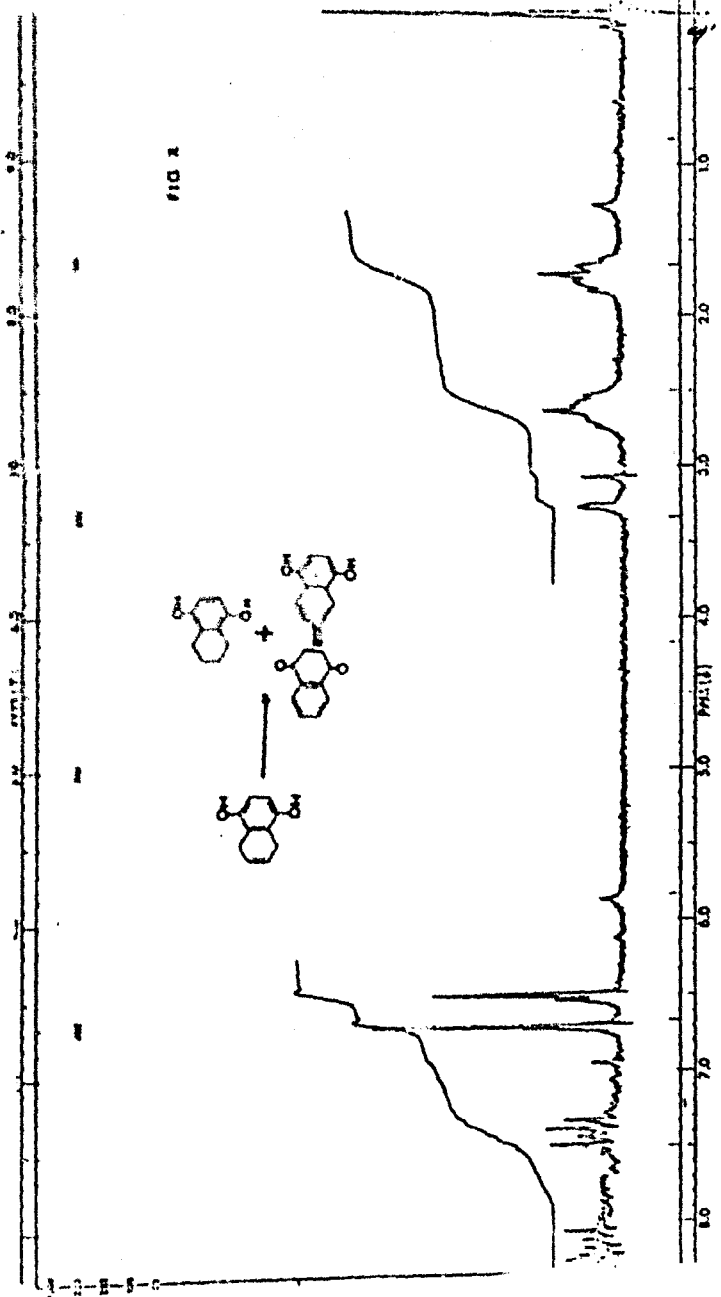




B







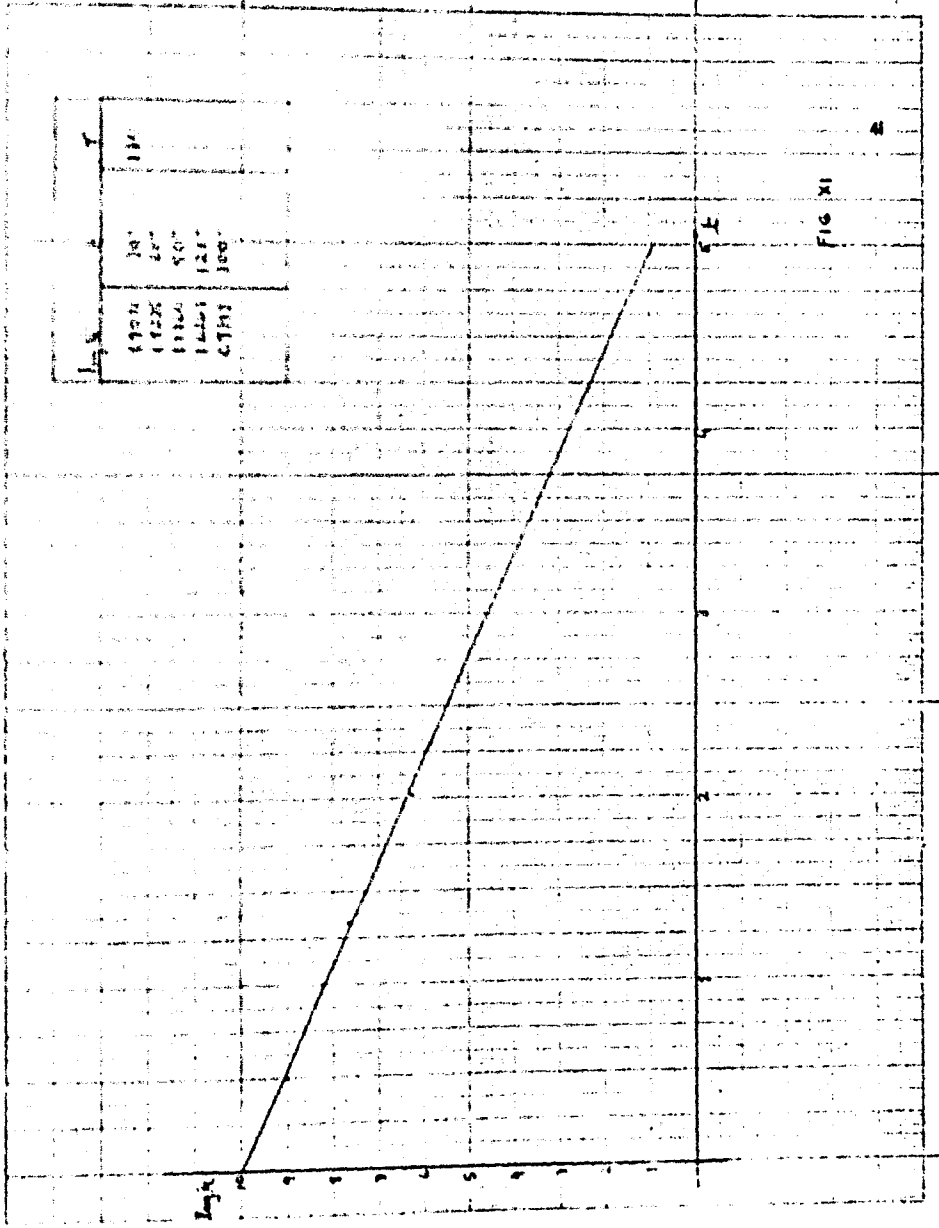
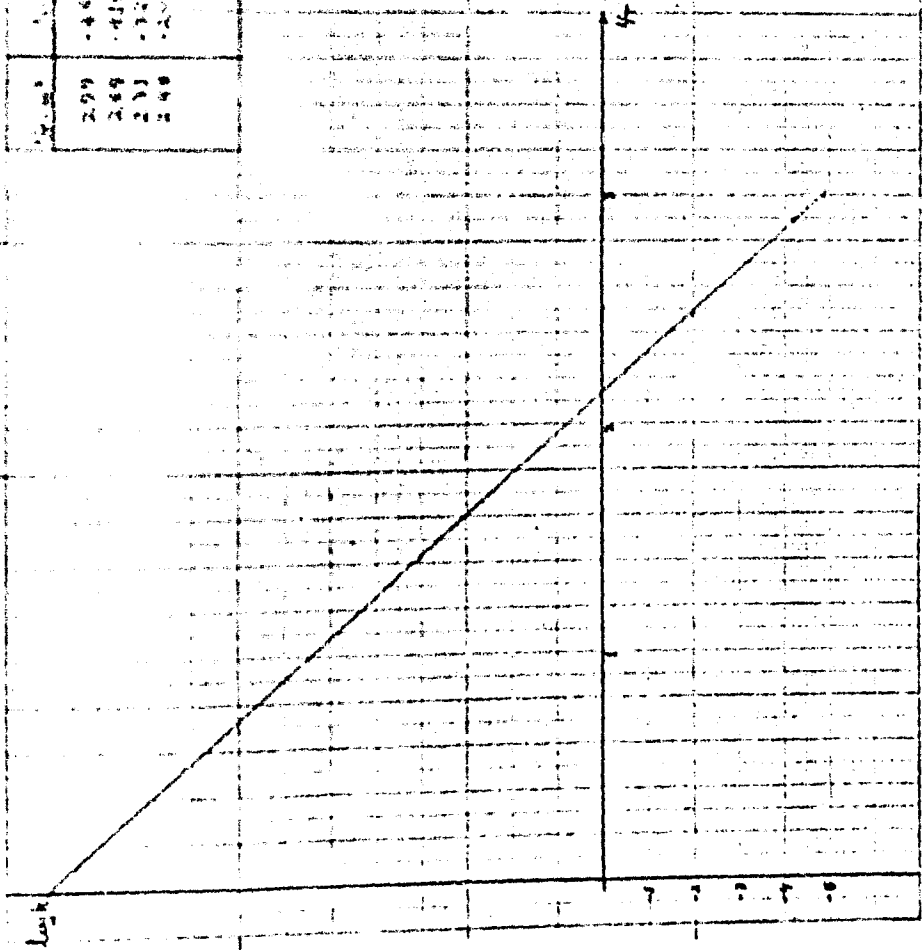


FIG. XI

Time	Temp
2.79	-4.6507
2.69	-4.6312
2.71	-4.6117
2.48	-4.5922



FIS XA

CONCLUSIONES

La reacción de desproporción catalítica, tanto para el compuesto no sustituido, como para el monometilado (en C-6) y el dimetilado (en C-5 y C-8) es de primer orden. El orden no cambia al correr las cinéticas a diferentes temperaturas, de donde se puede concluir que el sustrato está débilmente adsorbido por el catalizador.

Al comparar las constantes de velocidad específicas a 403° K para el compuesto no sustituido ($8.02 \cdot 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$), el derivado monometilado ($5.5 \cdot 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$) y el dimetilado ($4.43 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$) se observa una disminución progresiva en ellas.

Como se expuso anteriormente, la reacción ocurre con la completa retención de la configuración.

Tanto los resultados del estudio cinético como los del estudio estereoquímico, son consistentes con el mecanismo de la desproporción catalítica que se describe a continuación:

a) La adsorción, débil del sustrato en el paladio, que sustra los hidrógenos de las posiciones 5 y 8, dando el producto de oxidación (deshidrogenación).

b) La colocación de los hidrógenos en las posiciones 6 y 7 de otra molécula

del sustrato, transformándola en el producto saturado (hidrogenado), el cual se describe en se g u i d a.

Se puede explicar la variación de la velocidad de reacción con los sustituyentes en esas posiciones:

La diferencia de velocidad entre el compuesto no sustituido y el monometilado no es muy apreciable, debido a que el metilo colocado en el carbono 6 no presenta un impedimento estérico notable para tomar los hidrógenos del catalizador; sin embargo, este efecto se deja sentir.

Entre el compuesto no sustituido y el dimetilado, en las posiciones 5 y 8, la clara disminución en velocidad se debe esencialmente al impedimento estérico que presentan los dos metilos para la acción de hidrógenos al catalizador.

El valor negativo obtenido para la AS^\ddagger es indicativo de que en el complejo activado existe una restricción de movimientos, que ocurre cuando el paladio toma los hidrógenos de las posiciones 5 y 8 del sustrato. Por otra parte si bien AS^\ddagger es negativa su magnitud es pequeña, mostrando que la estructura del estado de transición no es muy diferente de la del sustrato.

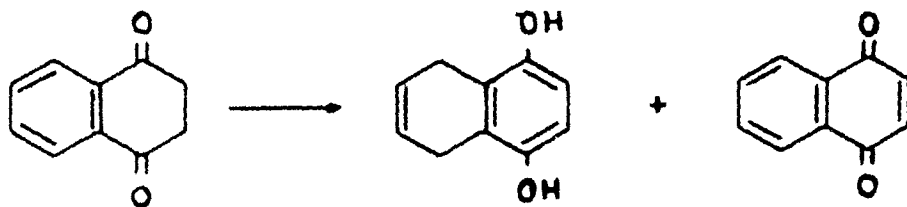
El mecanismo propuesto arriba cumple también con las reglas de simetría de

los orbitales moleculares; los orbitales d del paladio tienen la simetría correcta como para reaccionar con los hidrógenos S y B del sustrato habiendo un flujo de electrones desde dichos orbitales d , llenos a los orbitales σ^* , vacíos de las uniones carbono-hidrógeno. Estos quedan entonces como átomos de hidrógeno unidos al metal y pueden ahora ser transferidos en otro paso a una molécula de la olefina (sustrato) fluyendo los electrones al orbital π^* de ésta.

A lo largo de las series el producto oxidado se obtuvo en mayor cantidad que el producto reducido (generalmente en una relación de 2 a 1).

Se puede suponer que ésto se debe a que parte del hidrógeno tomado por el catalizador queda adsorbido en él y no es cedido al sustrato.

La aparición de la nefroquinona como tercer producto se debe probablemente en parte a la oxidación del sustrato y en parte a que ocurre una segunda desproporción - en donde se regenera el sustrato, de acuerdo al siguiente esquema:



Todo indica que esta segunda desproporción se lleva a cabo después de un tiempo relativamente grande de iniciada la reacción. En todo caso se toma como tema para

futuras investigaciones puesto que en la actual sólo se consideraron velocidades ^{de desaparición de} ~~inicial~~ ^{sustrato} con ellos es posible hacer cálculos más exactos de objetivos cinéticos y termodinámicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) a.- J. Correa, R. M. Ruiz y A. Fregoso, Catalytic hydrogen transfer of 5-methyl-5,8-dihydro-naphthalene-1,4-diol and of 5,8-dihydronaphthalene-1,4-diol. Rev. Latino-amer. Quim., 1, 11 (1971).
- 1b.- R. Mustel y M. Becher, Angew Chem, 71, 456, (1959); H. Wieland, Ber, 45, 484; F. J. Karol y W. L. Carrick, U. S. Pat 3,287,427 (1966).
- 2) B. Stevens: "Chemical Kinetics", Chapman & Hall, London, N.Y. (1965).
- 3) R. B. Woodward y R. Hoffmann: "The conservation of orbital symmetry" Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1970.
- 4) R. G. Pearson, Chem & Eng News, 28 sep 1970, p. 66.
- 5) S. L. Friess, E. S. Lewis, y A. Weissberger: "Investigation of rates and mechanisms of reactions", Vol. VII, parte I y II de A. Weissberger (Editor): Technique of organic chemistry, Interscience, N. Y., (1963).
- 6) L. Fieser, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3167 (1948).
- 7) W. C. Gardiner Jr: "Rates and mechanisms of Chemical reactions", W. A. Benjamin Inc., N. Y., (1969).