

Dirección General de Estudios
de Post-Grado
U. A. N. L.

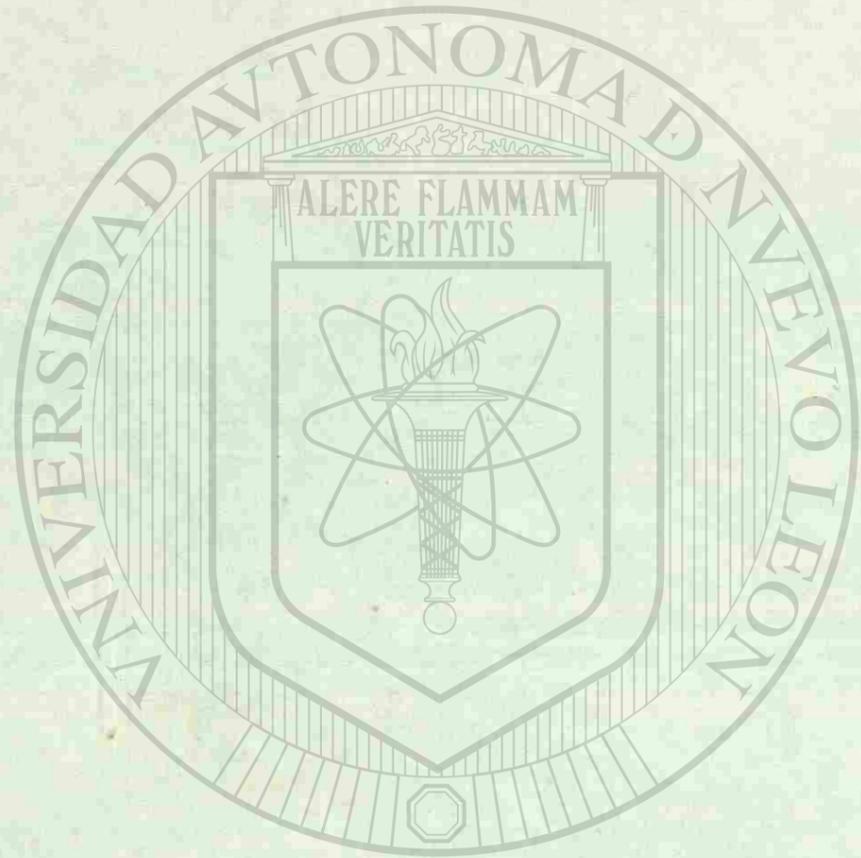
PREMIO DE INVESTIGACION 1987

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DEL CLORO

QD341
.H9
G64

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DEL CLORO





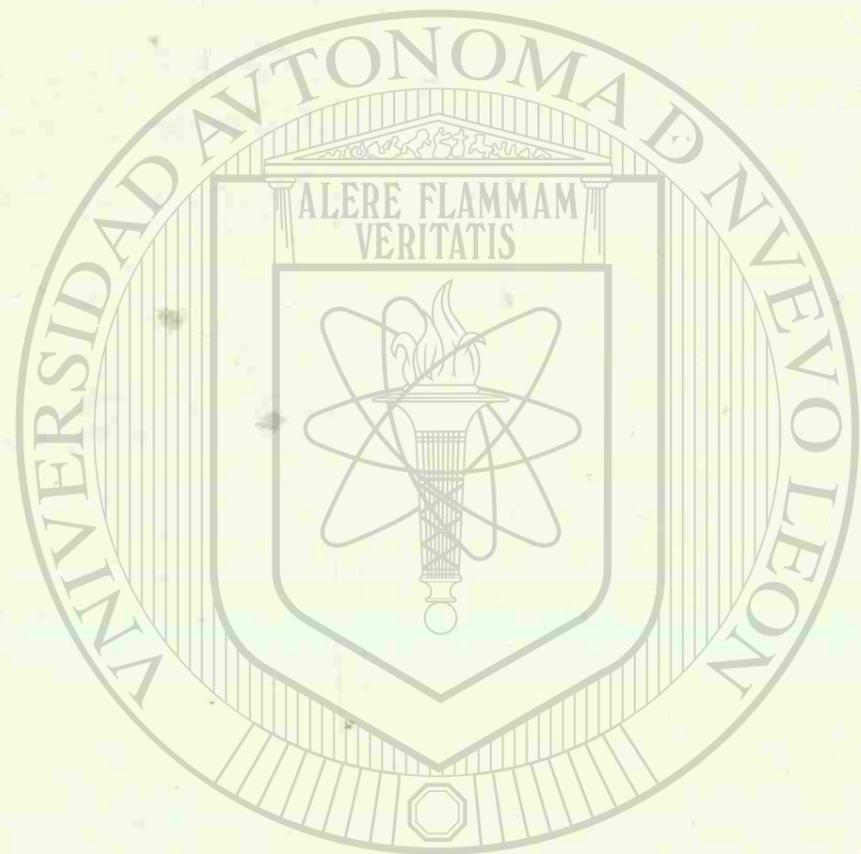
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Handwritten signature



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

547387

1489 14745 PH. 100

I. RESUMEN 1

II. OBJETIVOS 2

III. INTRODUCCION 3

IV. ANTECEDENTES 4

4.1 ANTECEDENTES DE LA REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 4

4.2 ANTECEDENTES DE LA REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 4

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DEL CLORO CON ALGUNOS COMPUESTOS AROMATICOS PERCLORADOS EN MEDIOS PROTICOS DE ELEVADAS ACIDEZ Y CONSTANTE DIELECTRICA Y DESCRIPCION DE UNA NUEVA REACCION QUIMICA.

5.1 TRATAMIENTO POST-REACCION 15

5.2 ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 16

5.3 TRATAMIENTO CATALITICO DE LOS OXIDOS CINETICOS 22

5.4 ANTECEDENTES DE LA REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 23

5.5 REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 24

5.6 REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 25

5.7 REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 26

5.8 REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 27

5.9 REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 28

5.10 REACCION DE CLORODENITRACION DEL PENTACLOROBENZENO (PCB) 29

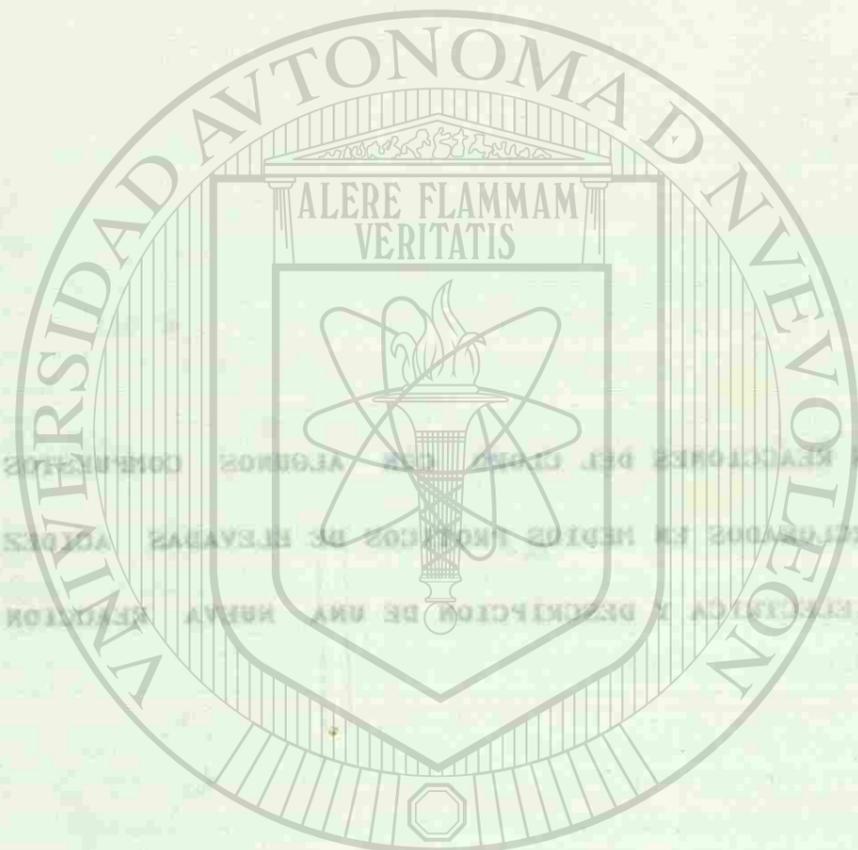
GABRIEL GÓJON ZORRILLA

IGNACIO VILLANUEVA FIERRO



982722

QD 341
.H9
964



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

GABRIEL GÓMEZ NORIELLA

IGNACIO VILLANUEVA FERRÓ

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

22-II-05

Mario



FONDO
UNIVERSITARIO

VII. - DISCUSION		INDICE	Página
7.1 ANALISIS DE MUESTRAS POR CROMATOGRAFIA DE GASES			40
I.-	RESUMEN REACCION DE PCNB EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO		1
II.-	OBJETIVOS REACCION DE PCNB EN ACIDO ALDROSULFONICO: SISTEMA PCNB - Cl ₂ - ClSO ₃ H - I ₂		3
III.-	INTRODUCCION DE PCNB EN OLEUM		14
7.2 CLORACION DE HCB EN OLEUM			30
IV.-	ANTECEDENTES REACCION DE LA REACCION DESCLORATIVA		5
4.1	ANTECEDENTES DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO (PCNB)		5
4.2	ANTECEDENTES DE LA OXIDACION DESCLORATIVA-1,4 DEL HEXACLOROBENCENO (HCB)		58
8.1 REACCION DE CLORODESNITRACION EN ACIDO			11
V.-	EQUIPO, MATERIALES Y METODOS		11
5.1	EQUIPO		11
5.2	MATERIALES		11
5.3	ANALISIS DE MEZCLAS DE PCNB, HCB Y TETRACLORONITROBENCENOS		13
5.4	ANALISIS DE MEZCLAS DE PCNB, HCB Y TETRACLORO-P-BENZOQUINONA (CLORANILO)		15
5.5	DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION DE OXIDACION DESCLORATIVA - 1,4		18
5.7	TRATAMIENTO POST-REACCION		19
5.8	ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA PCNB-Cl ₂ -ClSO ₃ H - I ₂		20
5.9	ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA C ₆ H ₅ NO ₂ - Cl ₂ - ClSO ₃ H - I ₂		21
5.10	TRATAMIENTO MATEMATICO DE LOS DATOS CINETICOS		22
VI.-	RESULTADOS		23
6.1	ANALISIS DE PCNB RECRISTALIZADO EN ETANOL		23
6.2	CLORACION DE PCNB EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO		23
6.3	CLORACION DE PCNB EN ACIDO CLOROSULFONICO: SISTEMA PCNB - Cl ₂ - ClSO ₃ H - I ₂		25
6.4	CLORACION DE PCNB EN OLEUM		34
6.5	CLORACION DE HCB EN OLEUM		36
6.6	ESTEQUIOMETRIA DE LA OXIDACION DESCLORATIVA -1,4 DE HCB EN OLEUM		39

194
664

1. RESUMEN - I

II - OBJETIVOS

III - INTRODUCCION

IV - ANTECEDENTES

4.1 ANTECEDENTES DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLOROFENOL (PCNB)

4.2 ANTECEDENTES DE LA OXIDACION DESCLORATIVA-1,4 DE HEXACLOROCICLOPENTADIENO (HCCP)

V - EQUIPO, MATERIALES Y METODOS

5.1 EQUIPO

5.2 MATERIALES

5.3 ANALISIS DE MEZCLAS DE PCNB, HCB Y TETRACLORO-1,2,3,4-TROBENCENO

5.4 ANALISIS DE MEZCLAS DE PCNB, HCB Y TETRACLORO-1,2,3,4-TROBENCENO (CONTINUA)

5.5 DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION DE OXIDACION DESCLORATIVA-1,4

5.6 TRATAMIENTO POST REACCION

5.7 ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA PCNB-Cl₂-H₂O

5.8 ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA H₂O-Cl₂-H₂O

5.9 TRATAMIENTO MATHEMATICO DE LOS DATOS CINETICOS

5.10 TRATAMIENTO MATHEMATICO DE LOS DATOS CINETICOS

VI - RESULTADOS

6.1 ANALISIS DE PCNB RECRISTALIZADO EN ETANOL

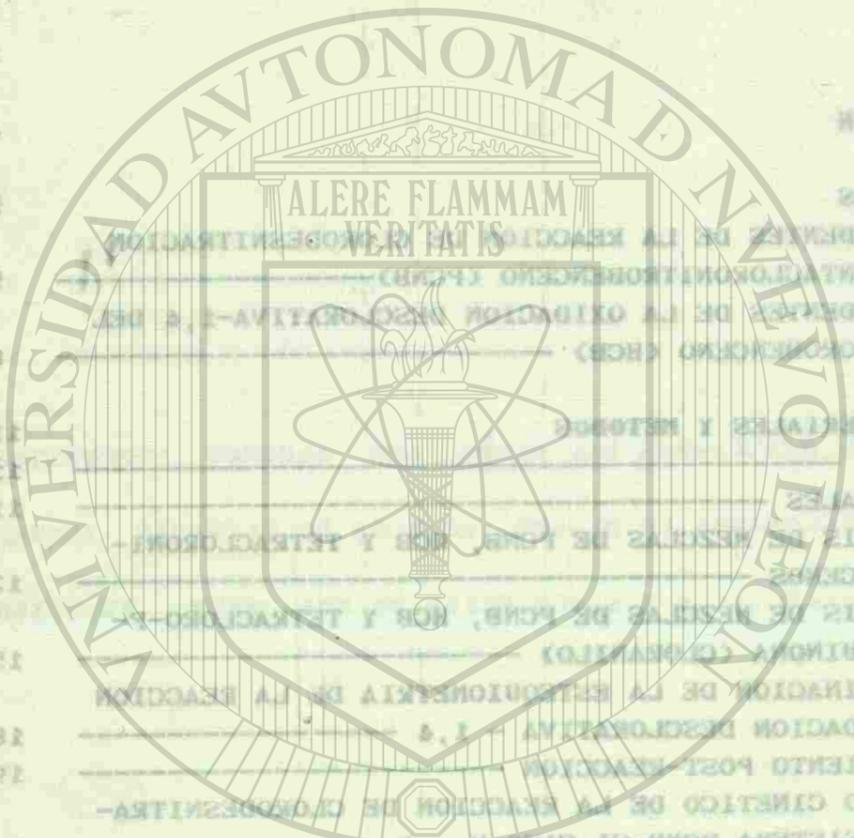
6.2 CLORACION DE PCNB EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO

6.3 CLORACION DE PCNB EN ACIDO CLOROSULFONICO: SISTEMA PCNB - Cl₂ - ClSO₃H

6.4 CLORACION DE PCNB EN OLEUM

6.5 CLORACION DE HCB EN OLEUM

6.6 ESTEQUIOMETRIA DE LA OXIDACION DESCLORATIVA-1,4 DE HCB EN OLEUM



VII. - DISCUSION 40

7.1 ANALISIS DE MUESTRAS POR CROMATOGRAFIA DE GASES 40

7.2 CLORACION DE PCNB EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO 40

7.3 CLORACION DE PCNB EN ACIDO CLOROSULFONICO: SISTEMA PCNB - Cl₂ - ClSO₃H 40

7.4 CLORACION DE PCNB EN OLEUM 54

7.5 CLORACION DE HCB EN OLEUM 56

7.6 ESTEQUIOMETRIA DE LA OXIDACION DESCLORATIVA-1,4 DE HCB EN OLEUM 57

7.7 CLORACION DE PENTACLOROFENOL EN OLEUM 57

VIII. - CONCLUSIONES 59

8.1 REACCION DE CLORODENITRACION EN ACIDO CLOROSULFONICO 59

8.2 REACCION DE CLORODENITRACION EN OLEUM 63

8.3 REACCION DE OXIDACION DESCLORATIVA-1,4 DE HCB 63

IX. - REFERENCIAS 65

X. - APENDICE "A" 69

1.1) REACCION DE CLORODENITRACION DE PCNB EN ACIDO CLOROSULFONICO (SISTEMA HOMOGENEO) POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN ORDEN CERO EN PCNB Y EN PRIMER ORDEN EN YODO. SE ENCONTRA QUE LA ENERGIA DE ACTIVACION DE ESTA REACCION ES DE APROXIMADAMENTE 21 kcal/mol.

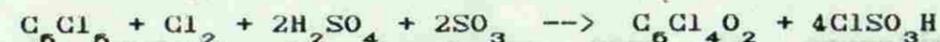
1.2) REACCION DE OXIDACION DESCLORATIVA-1,4 DE HCCP EN OLEUM EN PRESENCIA DE YODO EN ORDEN CERO EN HCCP Y EN PRIMER ORDEN EN YODO. SE ENCONTRA QUE LA ENERGIA DE ACTIVACION DE ESTA REACCION ES DE APROXIMADAMENTE 21 kcal/mol.

1.3) REACCION DE CLORODENITRACION DE PCNB EN ACIDO CLOROSULFONICO (SISTEMA HOMOGENEO) POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN ORDEN CERO EN PCNB Y EN PRIMER ORDEN EN YODO. SE ENCONTRA QUE LA ENERGIA DE ACTIVACION DE ESTA REACCION ES DE APROXIMADAMENTE 21 kcal/mol.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

I.- RESUMEN:

1.1) El pentacloronitrobenzono (PCNB) se convierte en tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo) al tratarlo con cloro en el seno de ácido sulfúrico fumante (oleum) a temperaturas superiores a los 60 °C en presencia de yodo como catalizador. Se demostró que en este sistema se presenta en primer lugar una reacción de clorodesnitración formándose hexaclorobenceno (HCB) como intermedio; el HCB continúa reaccionando para convertirse eventualmente en cloranilo con rendimientos elevados. La estequiometría de esta nueva oxidación desclorativa-1,4 es:



Es indispensable la concurrencia del cloro, yodo y trióxido de azufre libre para que esta reacción se produzca.

1.2) También el pentaclorofenol se convierte en cloranilo en condiciones similares y con rendimientos prácticamente cuantitativos.

1.3) Se demostró que la cinética de la reacción de clorodesnitración de PCNB en ácido clorosulfónico (sistema homogéneo) por acción de cloro en presencia de yodo es de orden cero en PCNB y que la velocidad de aparición de HCB es idéntica a la de desaparición de PCNB. Se encontró que la energía de activación de esta reacción es de aproximadamente 21 Kcal/mol.

1.4) No se logró modificar la velocidad de la reacción de clorodesnitración de PCNB en ácido clorosulfónico mediante la adición de 9.08 milimoles de cada una de las sustancias siguientes a mezclas de reacción conteniendo 68 milimoles de PCNB: 2,2' - azobis - 2-metilpropionitrilo, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, hexaclorociclopentadieno, mesitileno, hexacloro - 1,3-butadieno, difenilmetano, 1,4-dioxano, hidroquinona, tetraclorohidroquinona y ácido cloranílico.

Se obtuvo una disminución marginal de velocidad por adición de 2,6-di-terbutil-4-metilfenol o de 3,5-di-terbutil-4-hidroxianisol.

1.1) El pentaclorobenzoceno (PCNB) se convierte en tetracloro-p-benzoquinona (TCBQ) al tratarse con cloro en el seno de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a temperatura superior a los 60°C en presencia de yodo como catalizador. Se demostró que en este sistema el primer lugar una reacción de clorodesnitración de PCNB a TCBQ (HCB) como intermediario, la cual se convierte en pentaclorobenzoceno por oxidación de TCBQ a PCNB. La energía de activación de esta reacción es de aproximadamente 14.5 kcal/mol.

1.2) También se demostró que la velocidad de clorodesnitración de PCNB en ácido clorosulfónico (CSA) es independiente de la concentración de yodo y trióxido de azufre libre para esta reacción. Se demostró que la energía de activación de esta reacción es de aproximadamente 14.5 kcal/mol.

1.3) Se demostró que la velocidad de clorodesnitración de PCNB en ácido clorosulfónico (CSA) es independiente de la concentración de yodo y trióxido de azufre libre para esta reacción. Se demostró que la energía de activación de esta reacción es de aproximadamente 14.5 kcal/mol.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

II. OBJETIVOS:

1.5) Se demostró que la velocidad de la reacción de clorodesnitración de PCNB en oleum mediante cloro en presencia de yodo aumenta al incrementarse la concentración de trióxido de azufre libre y, concomitantemente, el valor de la función de acidez de Hammett (H₀); dicha velocidad tiende a cero en ácido sulfúrico concentrado.

1.6) Se mostró que el difenilmetano se convierte en HCB por acción del cloro en el seno de ácido clorosulfónico y en presencia de cantidades catalíticas de yodo a 60°C.

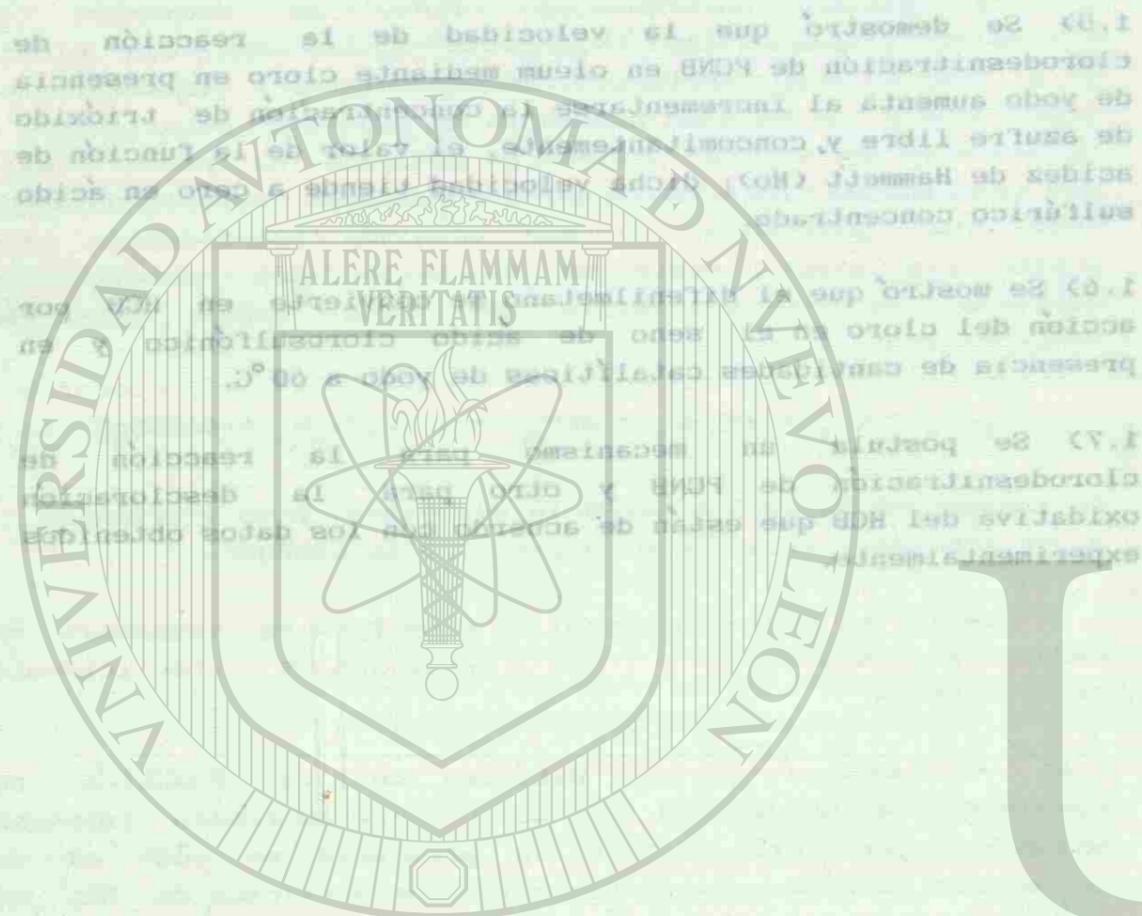
1.7) Se postula un mecanismo para la reacción de clorodesnitración de PCNB y otro para la descloración oxidativa del HCB que están de acuerdo con los datos obtenidos experimentalmente.

2.1) ESTUDIA UNA NUEVA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DESCLORATIVA DE TETRACLORO-P-BENZOQUINONA (TCBQ) EN OLEUM EN PRESENCIA DE YODO PARA DAR PENTACLOROBENZOQUINONA (PCNB).

2.2) Determinar la estequiometría de la oxidación desclorativa de TCBQ a PCNB en el sistema oleum-yodo.

2.2.1) Determinar la estequiometría de la oxidación desclorativa de TCBQ a PCNB en el sistema oleum-yodo.

2.2.2) Determinar la estequiometría de la oxidación desclorativa de TCBQ a PCNB en el sistema oleum-yodo.



II.- OBJETIVOS:

2.1) DETERMINAR EL MECANISMO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO (EN PRESENCIA DE YODO) EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVADAS CONSTANTE DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

2.1.1). Determinar la expresión cinética que describe la velocidad de la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenzono en función de concentraciones y temperatura.

2.1.2). Determinar el efecto de aditivos capaces de acelerar o inhibir reacciones homolíticas sobre la velocidad de la reacción de clorodesnitración.

2.1.3). Determinar el efecto de la iluminación sobre la velocidad de la reacción de clorodesnitración de pentacloronitrobenzono.

2.1.4). Determinar el efecto de la fuerza ácida del medio (función de acidez de Hammett) sobre la velocidad de la reacción de clorodesnitración de pentacloronitrobenzono.

2.2. ESTUDIAR UNA NUEVA REACCION DE OXIDACION DESCLORATIVA-1,4 (AQUI DESCRITA POR PRIMERA VEZ) ENTRE HEXACLOROBENCENO, CLORO Y OLEUM EN PRESENCIA DE YODO PARA DAR TETRACLORO-P-BENZOQUINONA (CLORANILO).

2.2.1). Determinar la estequiometría de la oxidación desclorativa-1,4 en el sistema hexaclorobenceno-cloro-oleum-yodo.

2.2.2). Determinar el efecto de la concentración de trióxido de azufre libre sobre la reacción de oxidación desclorativa-1,4 en el sistema hexaclorobenceno-cloro-oleum-yodo.

2.2.3). Examinar la posibilidad de que el pentaclorofenol participe como intermedio en la reacción de oxidación desclorativa-1,4 en el sistema hexaclorobenceno-cloro-oleum-yodo.

3.1.3. DETERMINAR EL MECANISMO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.1.4. DETERMINAR LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.1.5. DETERMINAR EL EFECTO DE ADICION DE SOLVENTES INERTES EN LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.1.6. DETERMINAR EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.1.7. DETERMINAR EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.2. ESTUDIAR UNA NUEVA REACCION DE CLORODESNITRACION (AQUÍ REPORTADA POR PRIMERA VEZ) ENTRE PENTACLORONITROBENCENO, CLORO Y YODO EN PRESENCIA DE YODO PARA OBTENER TETRACLORO-P-BENZOQUINONA (CLORANIL).

3.2.1. DETERMINAR LA ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.2.2. DETERMINAR EL EFECTO DE LA CONCENTRACION DE YODO EN LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

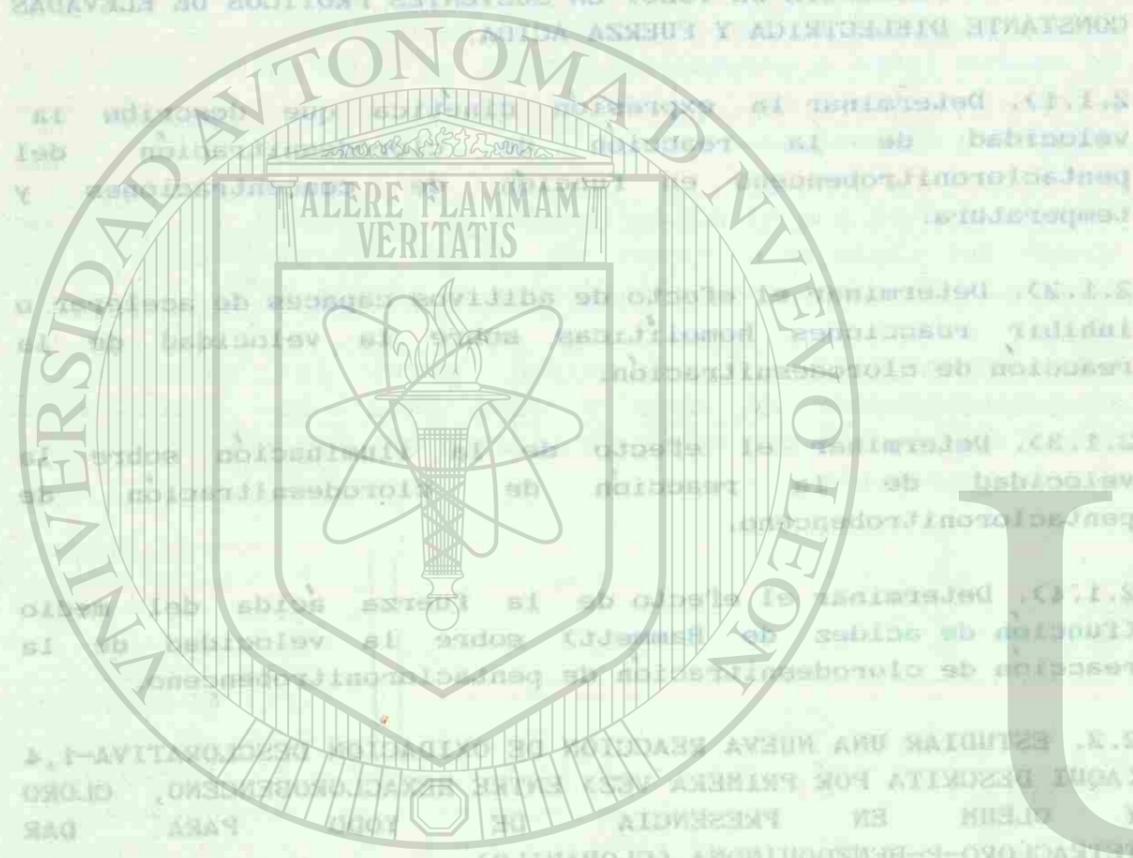
3.2.3. EXAMINAR LA POSIBILIDAD DE QUE EL PENTACLORONITROBENCENO PARTICIPE COMO INTERMEDIO EN LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.2.4. DETERMINAR LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.2.5. DETERMINAR EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.2.6. DETERMINAR EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.

3.2.7. DETERMINAR EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PENTACLORONITROBENCENO POR ACCION DE CLORO EN PRESENCIA DE YODO EN SOLVENTES PROTICOS DE ELEVAS CONSTANTES DIELECTRICA Y FUERZA ACIDA.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

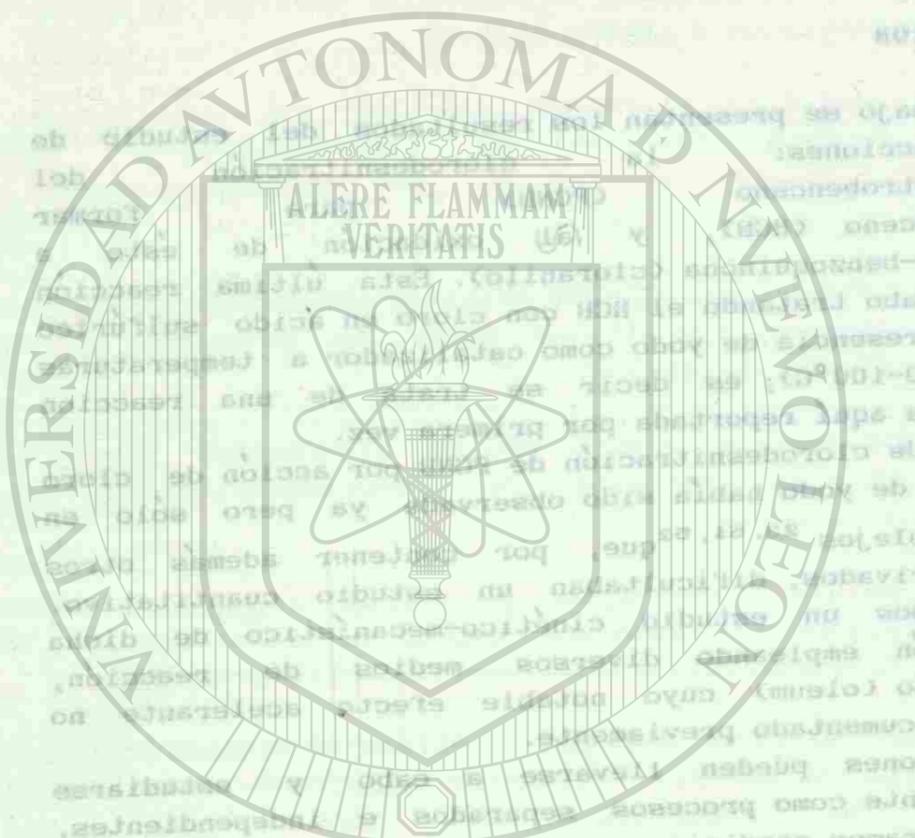
III. - INTRODUCCION

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de dos reacciones: la clorodesnitraci3n del pentacloronitrobenceno (PCNB) para formar hexaclorobenceno (HCB), y la oxidaci3n de 3ste a tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo). Esta 3ltima reacci3n se lleva a cabo tratando el HCB con cloro en 3cido sulf3rico fumante en presencia de yodo como catalizador a temperaturas moderadas (80-100°C); es decir se trata de una reacci3n qu3mica nueva aqu3 reportada por primera vez.

La reacci3n de clorodesnitraci3n de PCNB por acci3n de cloro en presencia de yodo hab3a sido observada ya pero s3lo en sistemas complejos^{23, 51, 52} que, por contener adem3s otros cloronitroderivados, dificultaban un estudio cuantitativo. Aqu3 reportamos un estudio cin3tico-mecan3stico de dicha transformaci3n empleando diversos medios de reacci3n, incluyendo uno (oleum) cuyo notable efecto acelerante no hab3a sido documentado previamente.

Ambas reacciones pueden llevarse a cabo y estudiarse convenientemente como procesos separados e independientes, aunque encontramos condiciones que permiten partir de PCNB y obtener cloranilo en una sola operaci3n sint3tica; en dichas condiciones el HCB participa s3lo como intermedio de reacci3n que se genera "in situ" y prontamente desaparece.

Conviene hacer notar que algunas reacciones de halodesnitraci3n^{5, 8, 17} son sint3ticamente 3tiles y que varios procesos de clorodesnitraci3n⁵⁰ fueron patentados en 1985.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

IV.- ANTECEDENTES

4.1). ANTECEDENTES DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PCNB.

Las reacciones de sustitución aromática que involucran a derivados del benceno pueden llevarse a cabo por sustitución de un átomo de hidrógeno o por sustitución de algún otro átomo o grupo de átomos unidos a un carbono del anillo aromático. Esta afirmación es válida no sólo para reacciones de sustitución electrófila, sino también para aquéllas en que participan especies nucleófilas y radicales libres¹. Se denomina "sustitución ipso"¹ a una reacción de sustitución aromática en que es reemplazado no un átomo de hidrógeno sino algún sustituyente originalmente presente en el anillo aromático. Las reacciones en que participan reactivos nucleófilos son típicamente sustituciones "ipso"; en cambio entre las sustituciones electrófilas se encuentran algunos casos de "ataque ipso", aunque la mayoría de las reacciones de este tipo involucran ataque sobre posiciones no sustituidas¹.

Las sustituciones vía radicales libres a menudo muestran una competencia más balanceada entre los dos tipos de ataque.^{1, 2}

4.1.1). Sustituciones nucleófilas aromáticas ipso.

En el caso de los nitroderivados bencénicos se han reportado numerosos ejemplos^{3-8, 17, 18} de desnitriciones ipso por ataque intermolecular de reactivos nucleófilos (cloruro, fluoruro, hidróxido, metóxido, etóxido, fenóxido, anion derivado del "bisfenol A", sulfhidrato, metilmercuro, dodecilmercuro, bencilmercuro, 2-cianoetilmercuro, fenilmercuro, p-toluilmercuro, bencensulfonato, borohidruro, azido, anion derivado del 2-nitroproano, amoniaco, metilamina, dimetilamina, piperidina, etilendiamina, anilina, fosfito de trietilo, metilfosfonato de dietilo, difenilfosfinato de etilo y aniones oximato derivados de la benzaldoxima, difenilcetoxima, fenil metilcetoxima, ciclohexanonoxima y fluorennonoxima).

La evidencia acumulada sugiere que en estas reacciones opera el mecanismo de adición-eliminación originalmente propuesto por Bunnett⁴ y que el ataque ipso sobre la posición ocupada por un grupo nitro es facilitado por la presencia de

4.1. ANTECEDENTES DE LA REACCION DE CLORONITRACION DEL

Las reacciones de sustitucion aromatica que involucran a derivados del benceno pueden ser de un tipo de sustitucion de un atomo de hidrogeno o por un grupo de atomo o grupo de atomo unido a un carbono del anillo aromático. Esta sustitucion puede ser de sustitucion electrophilica o de sustitucion nucleofila. Se denomina "sustitucion electrophilica" a la sustitucion de un atomo de hidrogeno en un atomo de hidrogeno original por un grupo de atomo o grupo de atomo unido a un carbono del anillo aromático. Las reacciones de sustitucion nucleofila son aquellas en que un nucleofilo reemplaza a un atomo de hidrogeno en un atomo de hidrogeno original por un grupo de atomo o grupo de atomo unido a un carbono del anillo aromático. En este tipo de reacciones, el nucleofilo reemplaza a un atomo de hidrogeno en un atomo de hidrogeno original por un grupo de atomo o grupo de atomo unido a un carbono del anillo aromático. En este tipo de reacciones, el nucleofilo reemplaza a un atomo de hidrogeno en un atomo de hidrogeno original por un grupo de atomo o grupo de atomo unido a un carbono del anillo aromático.

4.1.1. Sustituciones nucleofilas aromáticas. En el caso de los nitroderivados aromáticos se han reportado numerosos ejemplos de reacciones de sustitucion nucleofila en el caso de los nitroderivados aromáticos. En el caso de los nitroderivados aromáticos se han reportado numerosos ejemplos de reacciones de sustitucion nucleofila en el caso de los nitroderivados aromáticos.

Segun Kaplan ¹², el efecto en cuestion es mas bien uno de "inhibicion estérica de la resonancia" ¹³: esto es, el grupo nitro debe colocarse en un plano perpendicular al del anillo, resultando asi inhibida la interaccion entre los electrones π del anillo y los electrones π del grupo nitro. El aislamiento de ambos sistemas π conduce a un enlace carbon-nitrogeno de orden esencialmente unitario, cuya longitud es anormalmente elevada ¹³ y cuya energía de disociacion es anormalmente baja ¹³. En todo caso, la evidencia disponible ¹⁴⁻¹⁶ apoya la noción de que el plano ONO es proximadamente normal al del anillo aromático en el PCNB y en otros nitroderivados aromáticos en

sustituyentes en orto ^{1, 3-6, 17} y/o meta ^{4, 6, 17} y/o para ^{1, 3-6, 17} capaces de atraer electrones por efecto inductivo y/o de contribuir a deslocalizarlos (incluyendo ^{6, 7, 9, 17} los grupos KS- y ArS).

En general, el grupo nitro es desplazado más fácilmente que la mayoría de los demás sustituyentes, incluyendo fluoro y cloro ^{3, 4, 6, 17}.

El pentacloronitrobenzeno (PCNB) ha sido empleado como sustrato en varios casos ^{4-6, 8, 17, 18}. Las especies nucleofilas capaces de reemplazar al grupo nitro resultaron ser OH⁻, CH₃O⁻, SH⁻, NH₃, BH₄⁻, F⁻ y CH₃S⁻ (los cuatro primeros en solventes próticos y los tres últimos en solventes apróticos polares); con el ion cianuro en medio prótico se observó reacción ⁸.

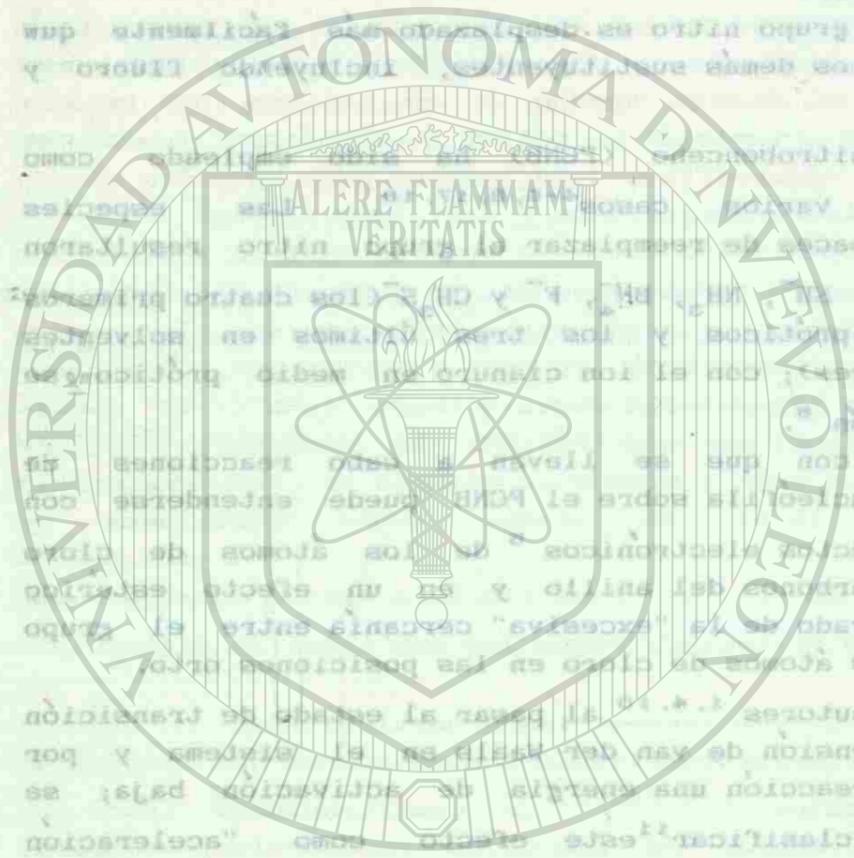
La facilidad con que se llevan a cabo reacciones de desnitración nucleofila sobre el PCNB puede entenderse con base en los efectos electrónicos ⁵ de los átomos de cloro unidos a los carbonos del anillo y en un efecto estérico repulsivo derivado de la "excesiva" cercanía entre el grupo nitro y los dos átomos de cloro en las posiciones orto.

Según algunos autores ^{1, 4, 10} al pasar al estado de transición se reduce la tensión de van der Waals en el sistema y por ello posee la reacción una energía de activación baja; se podría pues, clasificar ¹¹ este efecto como "aceleración estérica".

Segun Kaplan ¹², el efecto en cuestion es mas bien uno de "inhibicion estérica de la resonancia" ¹³: esto es, el grupo nitro debe colocarse en un plano perpendicular al del anillo, resultando asi inhibida la interaccion entre los electrones π del anillo y los electrones π del grupo nitro. El aislamiento de ambos sistemas π conduce a un enlace carbon-nitrogeno de orden esencialmente unitario, cuya longitud es anormalmente elevada ¹³ y cuya energía de disociacion es anormalmente baja ¹³.

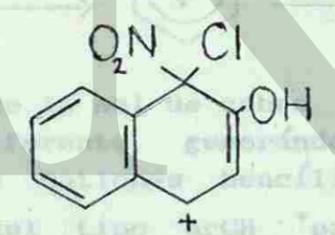
En todo caso, la evidencia disponible ¹⁴⁻¹⁶ apoya la noción de que el plano ONO es proximadamente normal al del anillo aromático en el PCNB y en otros nitroderivados aromáticos en

...en el grupo nitro...
...capaces de atraer electrones por efecto inductivo...
...de contribuir a localizarse (incluyendo...
...en general, el grupo nitro es...
...la mayoría de las demás...
...El pentafluoronitrobenzeno...
...sustituye en...
...nucleófilas capaces de...
...CH₃S⁻...
...en solventes...
...aproticos...
...observó...
...la facilidad...
...desnitración...
...base en los...
...unidos a los...
...reapetivo...
...nitro y los...
...según...
...se reduce...
...ello posee...
...podría...
...según...
..."inducción...
...El...
...cuya...
...En...
...de que...
...aromático...



que el grupo nitro está flanqueado por dos átomos de cloro (uno sólo parece no ocasionar desviaciones apreciables de la planaridad ¹⁴). En relación con este aspecto es de interés mencionar que el pentafluoronitrobenzeno ¹⁷ reacciona con iones CH₃S⁻ exclusivamente por sustitución de uno, dos o tres átomos de fluor: como en esta molécula no se presenta inhibición estérica de la resonancia (pues el radio de van der Waals del fluor es similar al del hidrógeno), disminuye la tendencia del grupo nitro a separarse como nucleófugo.

4.1.2). Sustituciones electrófilas aromáticas ipso. El número de reacciones de sustitución aromática ipso por electrófilos ^{20, 21} registradas en la literatura es mucho menor que el de reacciones similares con participación de nucleófilos. Perrin ²⁰ afirma que el ion nitronio es mejor electrófugo que el ion cloronio (Cl⁺); sin embargo, el intermedio formado por ataque ipso del ion nitronio sobre el átomo de carbono en la posición 4 del 4-cloroanisol no expulsa ion nitronio con regeneración del sustrato, lo cual es explicable si consideramos que el ion



sufre desnitración en mínimo grado ²⁰.

4.1.3). Sustituciones homolíticas aromáticas ipso. Finalmente nos referiremos a las reacciones de sustitución aromática ipso con participación de radicales libres. La literatura está repleta ^{1, 2, 19, 22, 23, 50-52} de ejemplos de tales reacciones, incluyendo algunas en que un radical Cl desplaza al grupo nitro (es decir, clorodesnitraciones). Se cree que estas reacciones, al igual que la iónicas, se llevan a cabo mediante un mecanismo de adición-eliminación ¹, y que, cuando el radical desplazado es NO₂ su elevada

que el grupo nitró está flanqueado por dos átomos de cloro (uno sólo parece no ocasionar desviaciones apreciables de la planaridad). En relación con este aspecto es de interés mencionar que el pentafluorantropileno, reacciona con iones OH^- exclusivamente por sustitución de uno, dos o tres átomos de fluor; como en esta reacción no es presente inhibición estérica de la reacción como el resto de los derivados del fluor es evidente que el fluor disminuye la reactividad del grupo nitró.

4.1.3). Sustituciones electrofílicas aromáticas tipo. El número de reacciones de sustitución aromática tipo por electrofílos se registran en la literatura es poco común que el de reacciones similares con participación de nucleófilos. Parece ser que el mecanismo es un efecto electrónico que el cloro (Cl^-) sin embargo, el intermedio formado por ataque tipo del nitró sobre el átomo de carbono en la posición del 4-clorotolueno no expulsa ion nitró por regeneración del sustrato, lo cual es explicable si consideramos que el ion

entre desmigración en mínimo grado

Finalmente nos referiremos a las reacciones de sustitución aromática tipo con participación de radicales libres. La literatura está repleta de ejemplos de reacciones de este tipo, incluyendo algunas en que el radical Cl^- participa al grupo nitró en derivados (clorotoluenos). Se cree que estas reacciones, al igual que las iónicas, se llevan a cabo mediante un mecanismo de adición-eliminación y que cuando el radical desplazado es NO_2 en elevada

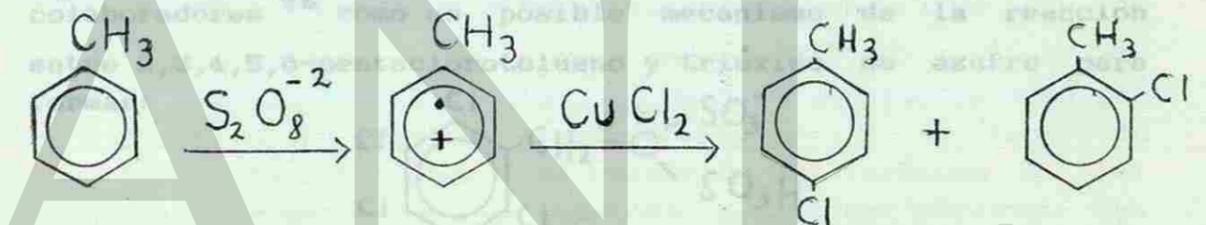


estabilidad favorece su expulsión teniendo a hacer irreversible al proceso ²².

Existen indicios ^{1, 2, 23, 51, 52} de que también estas reacciones son favorecidas por la presencia de sustituyentes, cuyo radio de van der Waals sea apreciablemente mayor que el del átomo de hidrógeno, en las posiciones orto respecto al grupo sustituido.

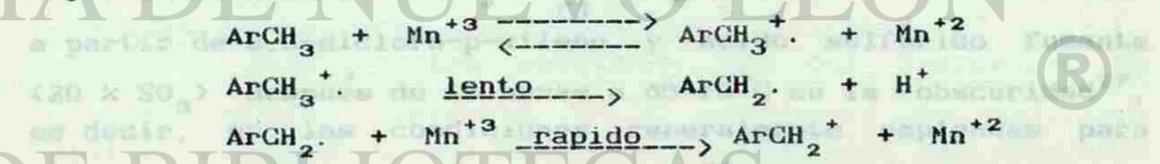
4.2). ANTECEDENTES DE LA DESCLORACION OXIDATIVA DEL HEXACLOROBENCENO (HCB).

Una categoría de reacciones recientemente introducida ²⁴ es la "sustitución oxidativa": comprende las reacciones entre una molécula aromática y un nucleófilo para dar un producto de sustitución, un protón y dos electrones (o su equivalente). La molécula aromática es oxidada inicialmente formando un radical catiónico, el cual es atrapado y convertido en producto; un ejemplo podría ser la reacción de alquilbencenos con cloruro cúprico e ion peroxidisulfato:



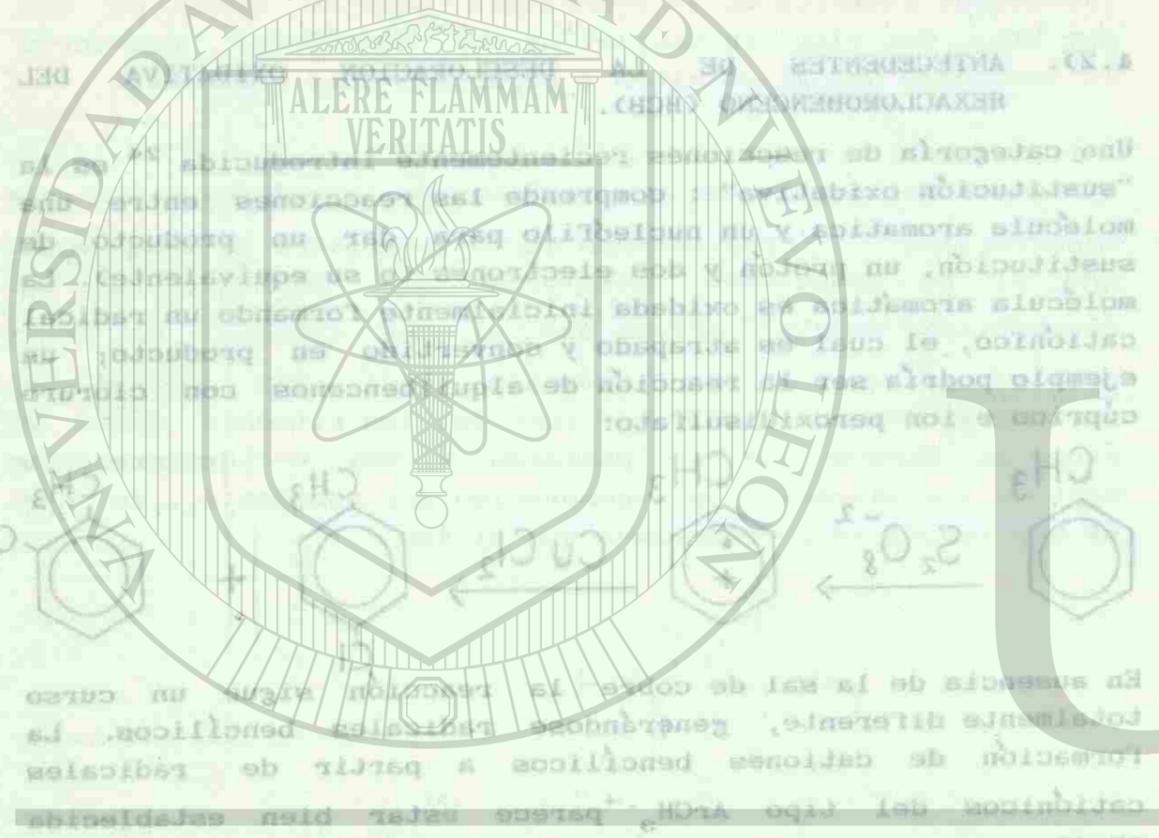
En ausencia de la sal de cobre la reacción sigue un curso totalmente diferente, generándose radicales bencílicos. La formación de cationes bencílicos a partir de radicales catiónicos del tipo $\text{ArCH}_2^{\cdot+}$ parece estar bien establecida

^{25, 42}; así, el ion Mn^{3+} es capaz de oxidar derivados del tolueno (p-metoxitolueno, por ejemplo) en solución acética según la secuencia:



Se encontró que la velocidad de oxidación dependía del potencial de ionización del sustrato, lo cual está de acuerdo con un mecanismo que involucra transferencia de electrones, y este mecanismo opera solamente ²⁵ cuando el sustrato

estabilidad favorece la expansión...
 irrevocable al proceso...
 Existen limitaciones de que también estas reacciones
 son favorecidas por la presencia de sustituyentes, cuyo radio
 de van der Waals sea apreciablemente mayor que el del átomo de
 hidrógeno, en las posiciones orto y para del grupo
 sustituido.



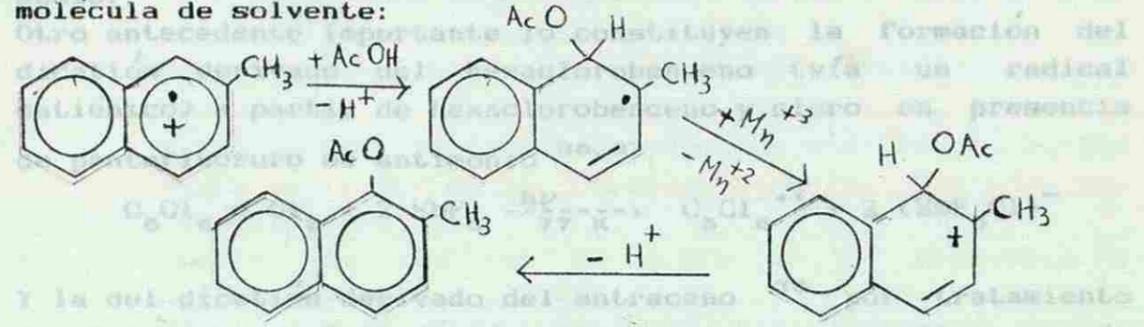
28.42; así, el ion Mn³⁺ es capaz de oxidar derivados del
 tolueno por oxidación en solución acuosa.
 según las ecuaciones:

$$\text{ArCH}_2 + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{ArCH}_2^{\bullet} + \text{Mn}^{2+}$$

$$\text{ArCH}_2^{\bullet} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ArCH}_2^+$$

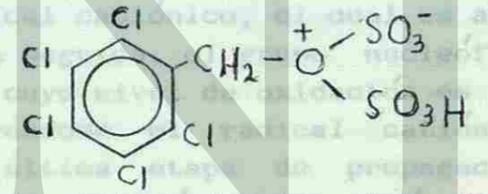
de acuerdo con la velocidad de oxidación dependa del
 potencial de ionización del sustrato, lo cual está de acuerdo
 con un mecanismo que involucra transferencia de electrones, y
 este mecanismo opera solamente cuando el sustrato

aromático posee un potencial de ionización inferior a 8 eV.
 En el caso del 2-metilnaftaleno ²⁵, el radical catiónico
 respectivo puede reaccionar expulsando un protón y formando un
 radical tipo bencílico o bien puede ser atrapado por una
 molécula de solvente:



También se sabe que otros iones metálicos como Co³⁺ y Ce⁴⁺
 pueden oxidar substratos aromáticos por transferencia de un
 electrón (mecanismo "SET").

Precisamente la formación del radical pentaclorobencilo a
 partir de un radical catiónico fue postulada por V. Mark y
 colaboradores ²⁶ como un posible mecanismo de la reacción
 entre 2,3,4,5,6-pentaclorotolueno y trióxido de azufre para
 formar:

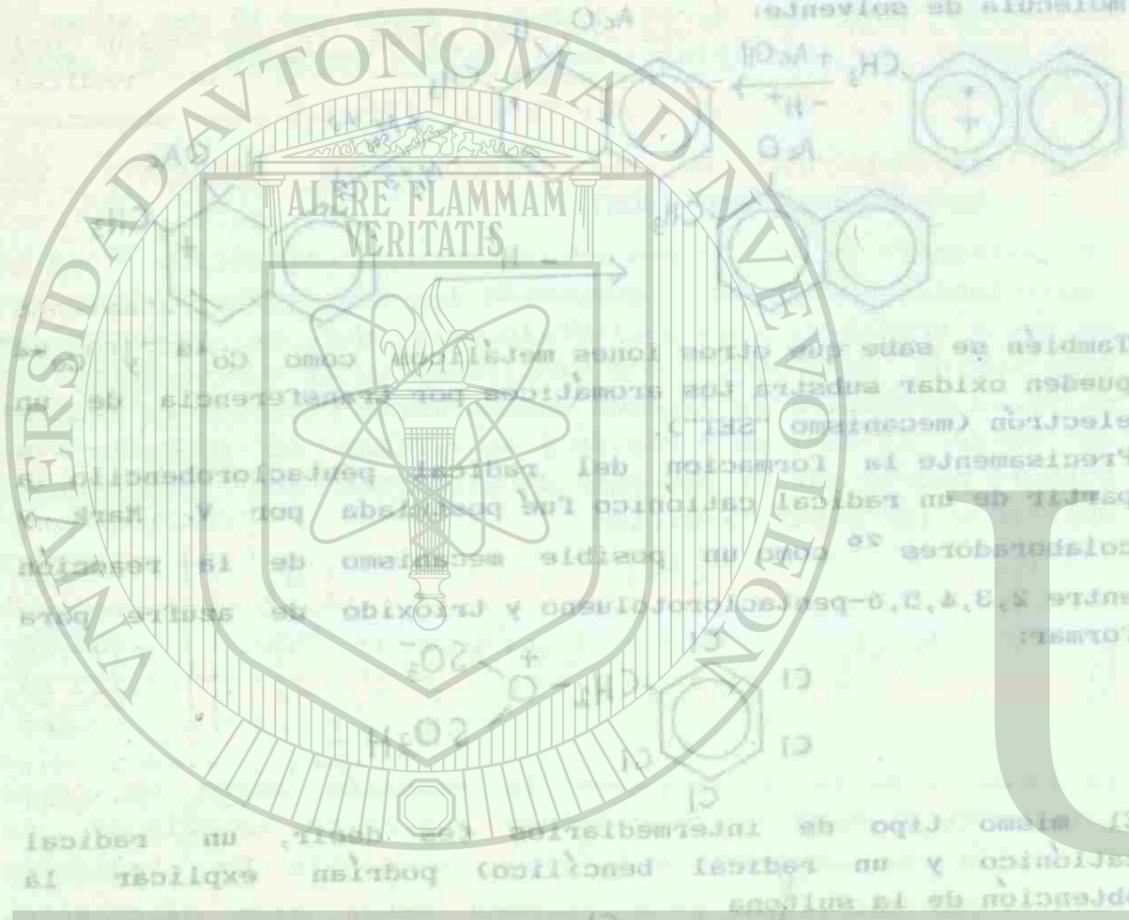


El mismo tipo de intermediarios (es decir, un radical
 catiónico y un radical bencílico) podrían explicar la
 obtención de la sulfona



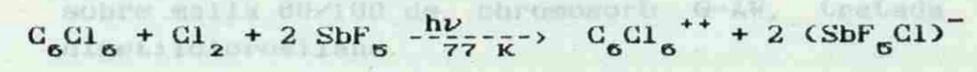
a partir de 2,5-dicloro-p-xileno y ácido sulfúrico fumante
 (20 % SO₃) después de 14 horas a 65-70°C en la oscuridad ²⁷,
 es decir, en las condiciones generalmente empleadas para
 llevar a cabo la reacción de Jacobsen ³⁵. Dichas condiciones
 son justamente las adecuadas para promover la formación de
 radicales catiónicos a partir de substratos aromáticos ²⁸⁻³⁴,
 y Bohlmann ³⁵ ha postulado que el mecanismo de la
 transformación de ácido duren sulfónico en ácido

En el caso del 2-metilnitrógeno el radical catiónico respectivo puede reaccionar expulsando un protón y formando un radical tipo benzílico o bien puede ser atrapado por una molécula de solvente:



El mismo tipo de intermediarios (radical catiónico y un radical benzílico) podrían explicar la oxidación de la sulfona

prehnitensulfónico en las condiciones de la reacción de Jacobsen involucra una reacción en cadena con participación de radicales catiónicos; dicha reacción presenta un período de inducción y es notablemente acelerada por peroxidisulfato de sodio. Otro antecedente importante lo constituyen la formación del dication derivado del hexaclorobenceno (vía un radical catiónico) a partir de hexaclorobenceno y cloro en presencia de pentafluoruro de antimonio ^{36, 37}:



Y la del dication derivado del antraceno ³⁸ por tratamiento de 9.10-dibromo-9,10-dihidroantraceno con pentafluoruro de antimonio ³⁹.

Finalmente, Alder⁴⁰ postuló, al iniciarse la década de los años ochenta, el mecanismo S_{ON}2 para explicar la conversión de derivados fluorados y clorados del benceno en productos que formalmente corresponden a sustituciones nucleófilas pero en condiciones oxidantes. Según este mecanismo⁴⁴, el sustrato es oxidado a un radical catiónico, el cual es atacado en ipso por un nucleófilo. En seguida, el grupo nucleófilo es expulsado como una especie cuyo nivel de oxidación es idéntico al del nucleófilo, generándose el radical catiónico derivado del producto; en la última etapa de propagación este radical catiónico acepta un electrón de una molécula del sustrato. La oxidación inicial del sustrato es típicamente llevada a cabo^{41, 43} por un ánodo (es decir, electroquímicamente) o por un ion metálico.

Eberson y sus colaboradores ⁴²⁻⁴⁴ han estudiado la generación de radicales catiónicos por procedimientos electroquímicos logrando llegar a conclusiones interesantísimas sobre sus propiedades químicas. Concluimos esta sección señalando que con frecuencia se reportan en la literatura ⁴⁵⁻⁴⁹ reacciones de radicales catiónicos o de dicaciones con nucleófilos que producen derivados disustituídos en posiciones para y/o 1,4-quinonas.

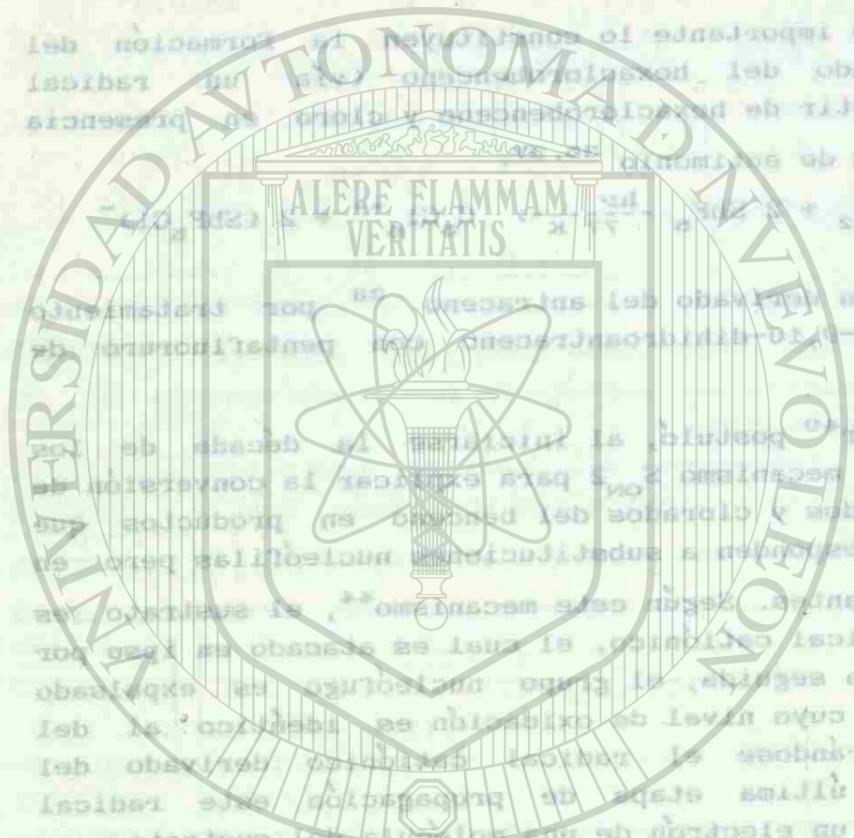
preparaciones en las condiciones de la reacción de
 jacobson involucra una reacción en cadena con participación de
 radicales catiónicos; dicha reacción presenta un período de
 inducción y se estabiliza acelerada por peroxidisulfato de
 sodio.

Otro aspecto importante es la formación de
 radicales catiónicos a partir de peroxidisulfato y otros
 de peroxidisulfato de sodio.

Y la del dicloroetano de 9.10-dicloro-
 antimonio.

Finalmente, Aidero postuló al inicio de
 la década de los años ochenta, el mecanismo 2 para explicar la conversión de
 derivados lípidos y clorados del benceno en productos
 formalmente correspondientes a su oxidación nucleofílica por
 condiciones oxidantes. Según este mecanismo, el sustrato es
 oxidado a un radical catiónico, el cual es atacado por un
 nucleófilo. En seguida, el grupo nucleofílico es expulso
 como una especie cuyo nivel de oxidación es idéntico al del
 nucleófilo, generando el radical catiónico derivado del
 producto; en la última etapa de producción este radical
 catiónico acepta un electrón de una molécula del sustrato.
 La oxidación inicial del sustrato es típicamente llevada a
 cabo por un sustrato (es decir, electroquímicamente) o por
 un ion metálico. Ebersson y sus colaboradores han
 estudiado la generación de radicales catiónicos por
 oxidación electroquímica de sustratos con moléculas
 interesadas sobre sus propiedades químicas.

Concluimos esta sección señalando que con frecuencia se
 reportan en la literatura reacciones de radicales
 catiónicos con moléculas que producen
 derivados lípidos en reacciones de oxidación.



V.- EQUIPO, MATERIALES Y METODOS

5.1).- EQUIPO

- 5.1.1). Un cromatógrafo de gases marca "Varian", modelo 3700 con detector de ionización de flama.
- 5.1.2). Un integrador, marca "Varian", modelo SP4270.
- 5.1.3). Una columna de acero inoxidable de 6 pies de longitud y 1/8 pulgada de diámetro, empacada con 10 % DC-200 sobre malla 80/100 de chromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.
- 5.1.4). Una jeringa "Hamilton" de 0.010 mL de capacidad y divisiones de hasta 0.001 mL.
- 5.1.5). Un espectrofotómetro infrarrojo "Beckman" modelo IR4210
- 5.1.6). Una microcomputadora "Apple IIe", modelo A2M0003.
- 5.1.7). Una impresora "EPSON", modelo RX-80.
- 5.1.8). Un cilindro para cloro de 50.0 L de capacidad
- 5.1.9). Un regulador de difragma "Matheson", modelo B15C-660 con un ensamble en "T" modelo 4775-660 para purgar.
- 5.1.10). Un rotámetro "Matheson", modelo 7650 T, equipado con un tubo modelo 602 y flotador de vidrio.
- 5.1.11). Un agitador "T-LINE", modelo 134-1, con velocidad de agitación controlable de 0-500 rpm o 0-7500 rpm.
- 5.1.12). Un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una.
- 5.1.13). Un matraz de 250 mL con 4 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una.
- 5.1.14). Un ensamble para agitación ("Chesapeake Stirrer Kit" distribuido por Cole-Parmer, Inc), S/T 24/40.

5.2).- MATERIALES

- 5.2.1). Provenientes de "Productos Químicos Monterrey": Acetona (99.5%), ácido acético (99.7%), ácido clorhídrico concentrado (36.5-38%), ácido fosfórico (85%), ácido nítrico (69-71%), ácido sulfúrico (95-98%), benceno (grado reactivo), bicarbonato de sodio (grado reactivo), carbonato de sodio (grado reactivo), cloroformo (grado reactivo), cloruro de potasio (grado reactivo), cromato de potasio (grado reactivo), etanol (99%), hidróxido de sodio (grado reactivo), nitrato de

Es necesario



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

plata (99%), sulfato férrico amónico hidratado (grado reactivo), tetracloruro de carbono (grado reactivo), tiocianato de potasio (grado reactivo), tiosulfato de sodio pentahidratado (grado reactivo), yoduro de potasio (grado reactivo) y yodo (grado reactivo).

5.2.2). Provenientes de Aldrich Chemical Co.:
Acido cloránico (grado reactivo), acido clorosulfónico (99%), difenilmetano (99%), 3,5-diterbutil-4-hidroxianisol (97%), 2,6-di-terbutil-4-metilfenol (99%), hexaclorobenceno (99%), hexacloro-1,3-butadieno (98%), hexaclorociclopentadieno (98%), 2,3,5,6-tetracloronitrobenzoceno (99%), 1,2,4,5-tetrametilbenzoceno (98%), mesitileno (99%), 1,4-dioxano (99+%), pentaclorofenol (99%), hidroquinona (99%) y 2,3,4,5-tetracloronitrobenzoceno (99%).

5.2.3). Provenientes de Merck-México, S.A.:
Diclorometano (99.5 + %) y éter etílico (99.5%).

5.2.4). Provenientes de Pfaltz and Bauer, Inc.:
2,2'-azobis-2-metilpropionitrilo (98%) y tetraclorohidroquinona (p.f. 239°C)

5.2.5). Amablemente donado por Novaquim, S.A. (Tampico, Tamps.):
Nitrobenzoceno (99.9%)

5.2.6). Amablemente donados por Plantas Químicas, Grupo Cydsa, (Monterrey, N.L.):
Cloro (99.7 + %) y ácido sulfúrico fumante (oleum) conteniendo 20 % en peso de trióxido de azufre libre (equivalente a 104.5 % de ácido sulfúrico).

5.2.7). Amablemente donado por Quimobásicos, S.A. (Monterrey, N.L.):
Tricloruro de antimonio (grado técnico).

5.2.8). Amablemente donado por Química Orgánica de México, S.A. de C.V. (Mexicali, B.C.N.):
Pentacloronitrobenzoceno (grado técnico, conteniendo 96% pentacloronitrobenzoceno, 2.6% tetracloronitrobenzocenos, 0.5%

hexaclorobenceno y 0.4 % de humedad; punto de fusión experimental 141-144 °C).

5.2.9). Proveniente de G.F. Smith: 4,5-tetracloronitrobenzeno, Carbonato de Calcio (grado estándar primario).

5.3.) - ANALISIS DE MEZCLAS DE PENTACLORONITROBENCENO, HEXACLOROBENCENO Y TETRACLORONITROBENCENOS.

Hanks⁵⁴ recomienda el uso de la cromatografía de gases para la determinación de pentacloronitrobenzeno por su funcionalidad y precisión. El procedimiento seguido (sección 6.1) en el análisis de 13 muestras de pentacloronitrobenzeno del lote que se recristalizó dos veces en etanol y en el de las mezclas provenientes de reacciones de clorodesnitración (secciones 6.2 y 6.3) es similar al recomendado por Hanks⁵⁴ y se describe a continuación.

5.3.1). Descripción del método:

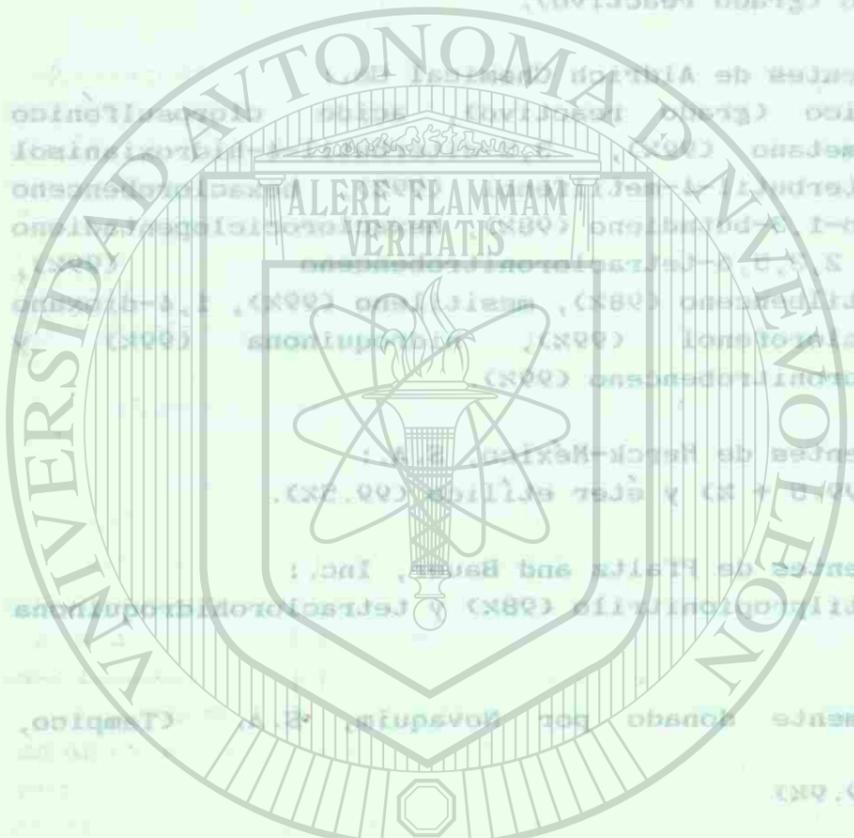
- Principio. - La muestra se disuelve en diclorometano para analizarse en el cromatógrafo de gases empleando una columna empacada de acero inoxidable, con 10 % DC-200 como fase líquida, utilizando el detector de ionización de flama.

- Preparación de la muestra. - Se disuelven 0.5 g de la muestra que va a analizarse en 10 mL de diclorometano (DCM). Debe agitarse para obtener una solución homogénea.

- Condiciones de operación. - Temperatura de inyección 250 °C; temperatura de la columna 180 °C; temperatura del detector 300 °C; flujo del gas acarreador 24 mL/min de nitrógeno; flujo de hidrógeno de 30 mL/min y 300 mL/min de aire en el detector; sensibilidad de 1×10^{-11} y atenuación de 4. La velocidad del cromatograma es de 1 cm/min. La columna tiene 6 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno, está empacada con 10 % DC-200 sobre malla 80/100 de chromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.

- Medición de la muestra. - Se miden 1.8 microlitros de la muestra disuelta en diclorometano en una jeringa Hamilton de 10 microlitros.

- Introducción de la muestra. - La cantidad medida de muestra se introduce en el gas portador utilizando la técnica de



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

hexaclorobenceno y 0.4 x de humedad, punto de fusión experimental 141-144°C).

0.2.9). Proveniente de G.F. Smith.

Gastón de Galcio (Grado estándar primario).

5.3.1.- ANÁLISIS DE MEZCLAS DE TETRACLORONITROBENCENO Y HEXACLOROBENCENO

Ranka⁵⁵ recomienda el uso de la técnica de la determinación de la retención de los estándares de pureza conocida y precisión. El procedimiento seguido (sección 5.3.1) en el análisis de 13 muestras de tetracloronitrobenzeno y hexaclorobenceno que se realizaron en el laboratorio de la Universidad Autónoma de Nuevo León, se describe a continuación.

5.3.1. Descripción del método:

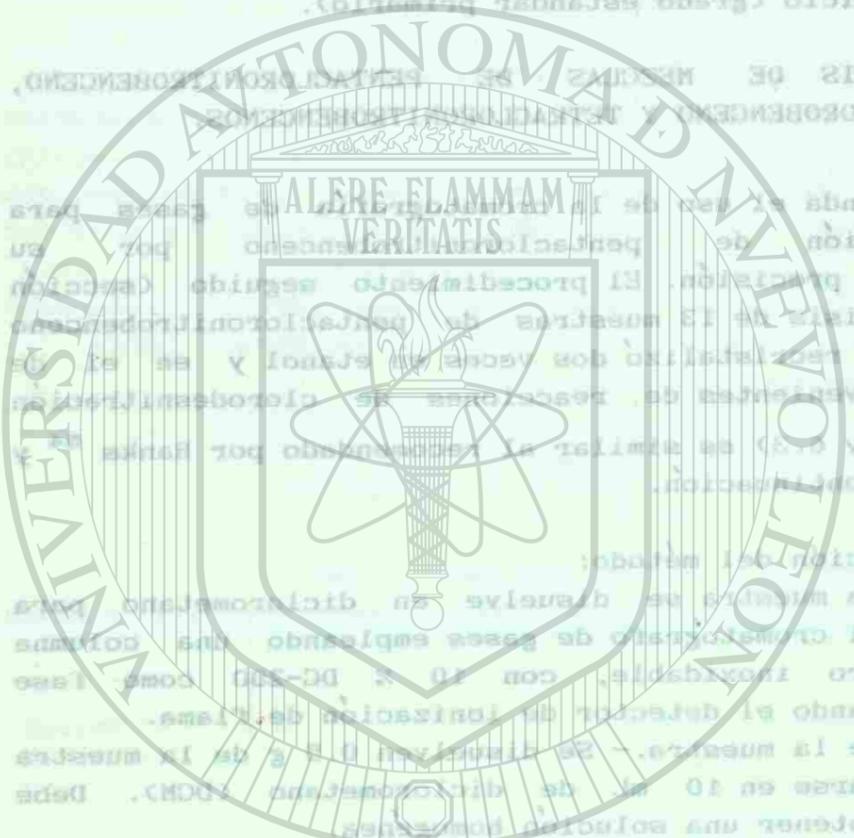
- Principio.- La muestra se disuelve en diclorometano para analizarse en el cromatógrafo de gases empleando las columnas empacadas de acero inoxidable, con 10 x DC-200 como fase líquida, utilizando el detector de ionización de flama.

- Preparación de la muestra.- Se introducen 0.5 g de la muestra que va a analizarse en 10 ml de diclorometano (DCM). Dada la naturaleza de la muestra se requiere una solución homogénea para obtener una solución homogénea.

- Condiciones de operación.- Temperatura de inyección 250°C; temperatura de la columna 180°C; temperatura del detector 300°C; flujo del gas portador 24 ml/min de nitrógeno; flujo de hidrógeno de 30 ml/min y 200 ml/min de aire en el detector; sensibilidad de 1 x 10⁻¹¹ g/ml. La columna tiene 6 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno, está empacada con 10 x DC-200 sobre malla 80/100 de cromosorb G-AW, tratada con dimetilclorosilano.

- Reducción de la muestra.- Se miden 10 microlitros de la muestra y se diluyen en diclorometano en los frascos Hamilton de 10 microlitros.

- Introducción de la muestra.- La cantidad medida de muestra se introduce en el gas portador utilizando la técnica de



inyección de "barrilito".

5.3.2).- Análisis cualitativo:

Se inyectaron estándares de 2,3,4,5-tetracloronitrobenzeno, 2,3,5,6-tetracloronitrobenzeno y hexaclorobenceno para identificar sus tiempos de retención; para asegurar que los picos de las impurezas del sólido correspondían a los tetracloronitrobenzenos y hexaclorobenceno se utilizó el método de coincidencia⁵⁵⁻⁵⁸. Posteriormente se identificó otro de los picos del cromatograma como la tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo).

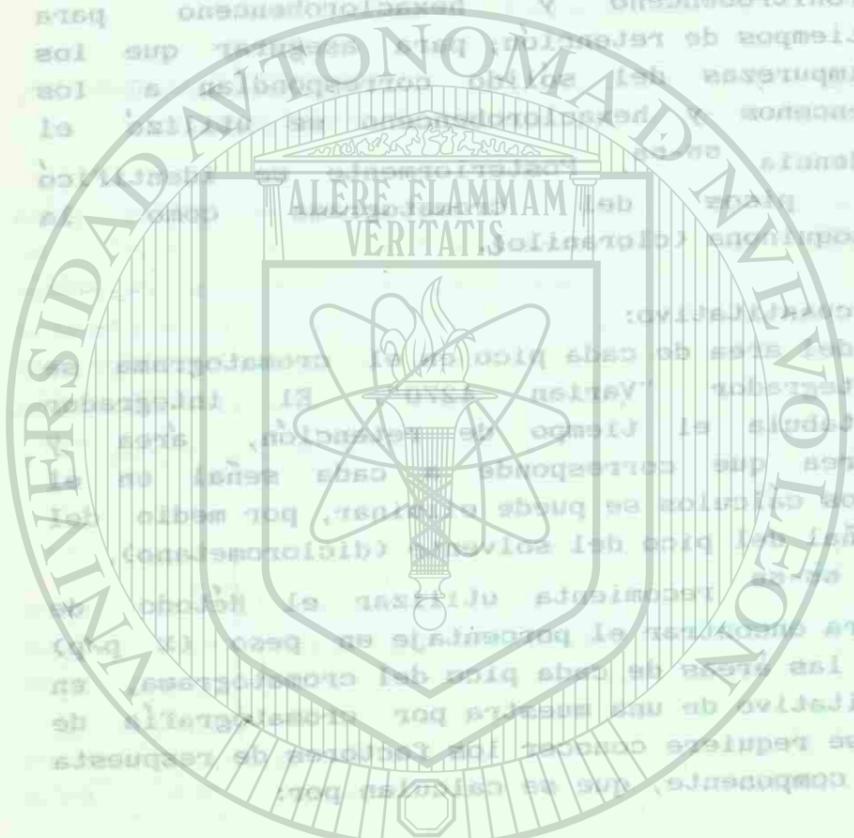
5.3.3). Análisis cuantitativo:

Para la medición del área de cada pico en el cromatograma se utiliza el integrador "Varian 4270". El integrador automáticamente tabula el tiempo de retención, área y porcentaje de área que corresponde a cada señal en el cromatograma; en los cálculos se puede eliminar, por medio del integrador, la señal del pico del solvente (diclorometano).

La bibliografía⁵⁵⁻⁵⁸ recomienda utilizar el Método de Normalización para encontrar el porcentaje en peso (% p/p) correspondiente a las áreas de cada pico del cromatograma, en el análisis cuantitativo de una muestra por cromatografía de gases. Para esto se requiere conocer los factores de respuesta relativos de cada componente, que se calculan por:

$$R_f(i) = \frac{A_i \cdot W_r}{W_i \cdot A_r} \quad (1)$$

Donde: $R_f(i)$ = Factor de respuesta relativo del componente i.
 W_r y W_i = Son la masa del componente de referencia r y del componente i presentes en la mezcla de calibración.
 A_r y A_i = Son las áreas de los componentes r e i, respectivamente.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

medio que contiene el sustrato orgánico, a pesar de que en algunos casos el resultado neto del proceso sea la pérdida de cloro (decoloración) de dicho sustrato.

La concentración de cada componente por:

5.3.3). Cloración de nitroderivados aromáticos en diversos medios y en presencia de catalizadores.

$$C_i = \frac{A_i \cdot R_i(i)}{\sum(A_i \cdot R_i(i))} (100) \quad (2)$$

Para efectuar la cloración de pentacloronitrobenzeno (PCNB) en (concentración de 0.02 g/ml) en investigación, los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado bajo condiciones de flujo continuo.

Donde: C_i = Concentración del componente i en % p/p.
 A_i = Área del pico correspondiente a componente i .

El numerador de la ecuación 2 representa el área del pico corregida por el factor de respuesta relativo y el denominador es la suma de todas las áreas corregidas para cada pico del cromatograma, excluyéndose el área del solvente.

5.4). ANALISIS DE MEZCLAS DE PCNB, HCB Y TETRACLORO-P-BENZOQUINONA (CLORANILO).

El análisis de las muestras recuperadas después de efectuar la cloración de pentacloronitrobenzeno, pentaclorofenol o hexaclorobenceno en oleum (secciones 6.4-6.7) se hizo por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.3, con una modificación en la preparación de la muestra: en lugar de utilizar 0.5 g de muestra disuelta en 10 mL de diclorometano (DCM) se disolvieron 0.02 g de muestra en los 10 mL de DCM debido a que el cloranilo es poco soluble en él. Para lograr una mayor homogeneidad del sólido seco recuperado después de la reacción se muele y se mezcla perfectamente. Con objeto de que la muestra analizada fuera más representativa se analizaron dos muestras idferentes de cada lote y el promedio de los porcentajes de área de las senales de los picos del cromatograma obtenido de cada muestra se indicó en el análisis de la muestra correspondiente (tablas 9 y 10).

5.5).- PROCESOS DE CLORACION.

En esta sección describimos el aparato y el procedimiento utilizados para llevar a cabo las reacciones de cloración. Conviene aclarar que, en nuestro caso, la expresión "proceso de cloración" o "reacción de cloración" designa una reacción en la que se hace pasar cloro elemental gaseoso a través del

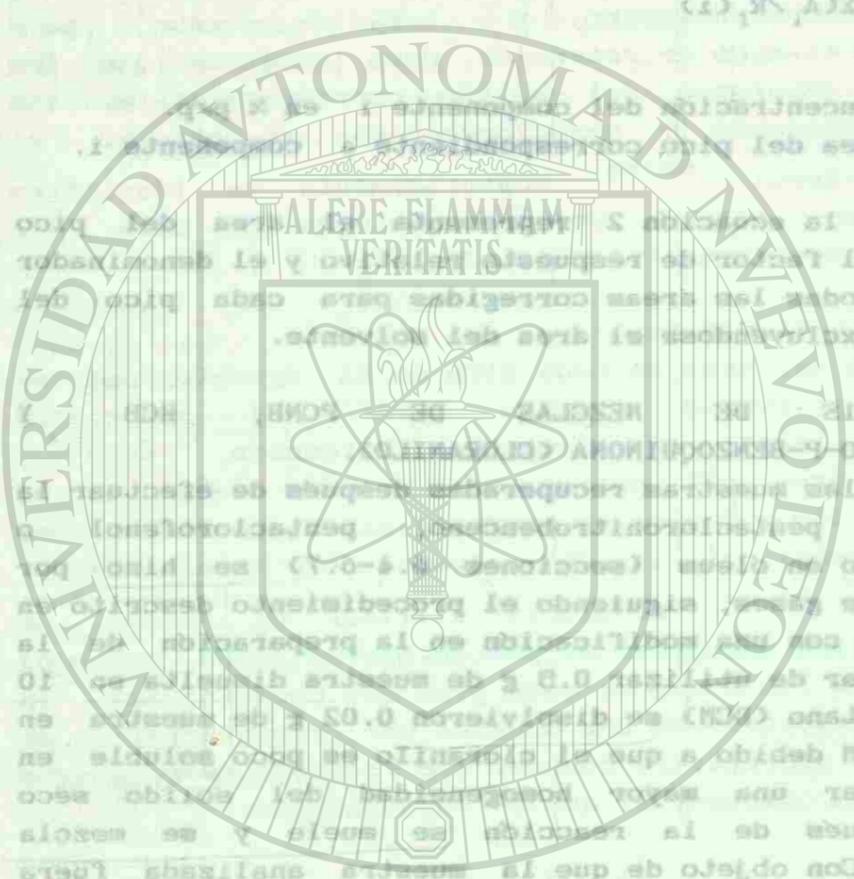
tiempo de veras

La concentración de cada componente por:

$$C = \frac{A \cdot N \cdot (100)}{A \cdot N \cdot (100)}$$

Donde: C = Concentración del componente en un medio con agua
 A = Área del pico correspondiente
 N = Área del pico correspondiente

El reactor de la reacción 2...
 corregido por el factor de respuesta...
 es la suma de todas las áreas...
 cromatogramas, extraídos...
 ANALISIS DE...
 TETRACLORO-PENTACLORONITROBENCENO...
 El análisis de las muestras...
 cloración de pentacloronitrobenzeno...
 hexaclorobenceno...
 cromatografía de gas...
 la sección 5.3, con una...
 muestra: en lugar de...
 al de diclorometano (DCM) de...
 los 10 ml de DCM...
 di, para lograr una...
 recuperado después de la...
 perfectamente. Con objeto de...
 más representativa se analizaron...
 cada lote y el promedio de los...
 ensayos de los picos del...
 análisis de la muestra...
 5.8) - PROCESOS DE CLORACION.
 En esta sección describiré el...
 el análisis por lotes...
 conviene señalar que, en...
 de cloración" o "reacción de...
 en la que se hace pasar...
 15



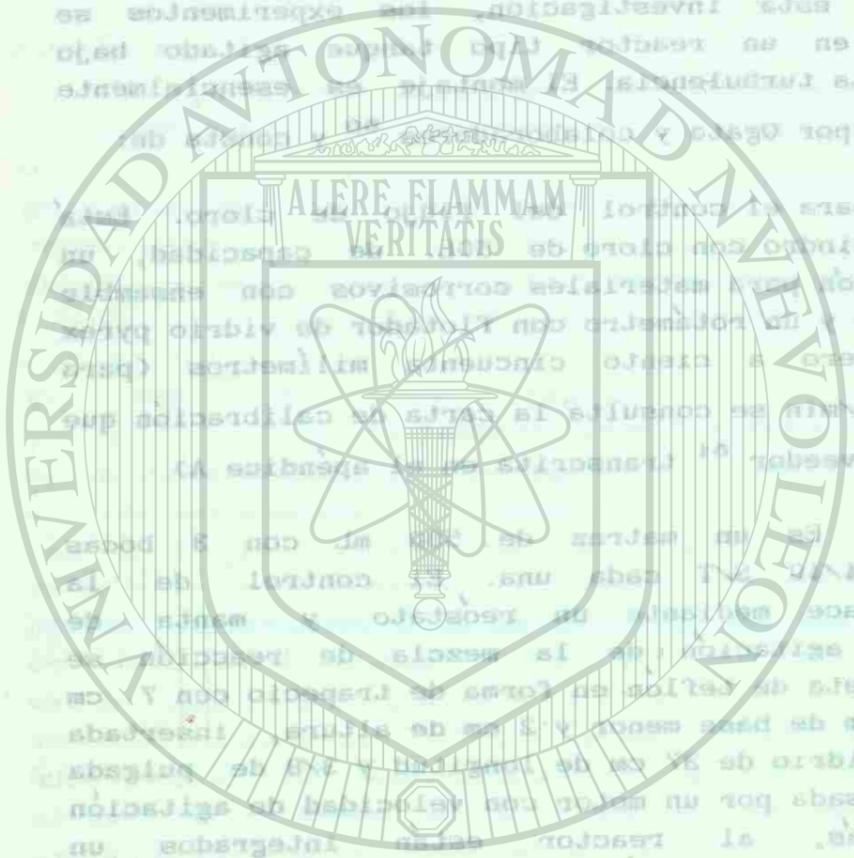
medio que contiene al sustrato orgánico, a pesar de que en algunos casos el resultado neto del proceso sea la pérdida de cloro (descloración) de dicho sustrato.

5.5.1). Cloración de nitroderivados bencénicos en diversos medios y en presencia de aditivos. Para efectuar la cloración de pentacloronitrobenzeno (o nitrobenzeno) en esta investigación, los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado bajo condiciones de alta turbulencia. El montaje es esencialmente igual al empleado por Ogata y colaboradores ⁶⁰ y consta de:

5.5.1.1). Unidad para el control del flujo de cloro. Está formada por un cilindro con cloro de 50L. de capacidad, un regulador de presión para materiales corrosivos con ensamble en "T" para purgar y un rotámetro con flotador de vidrio pyrex con escala de cero a ciento cincuenta milímetros (para conversiones a cm³/min se consulta la carta de calibración que proporcionó el proveedor ⁶¹ transcrita en el apéndice A)

5.5.1.2). Reactor. Es un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una. El control de la temperatura se hace mediante un reóstato y manta de calentamiento. La agitación de la mezcla de reacción se efectúa con una aleta de teflón en forma de trapecio con 7 cm de base mayor, 6 cm de base menor y 2 cm de altura, insertada en una flecha de vidrio de 37 cm de longitud y 3/8 de pulgada de diámetro, impulsada por un motor con velocidad de agitación controlable. Además, al reactor están integrados un condensador a reflujo, un termómetro "Brannan" con escala de -20 a 150 C, un difusor de gases de vidrio pyrex de 1/8 de pulgada de diámetro interno y 25 centímetros de longitud provisto en la base con vidrio sinterizado de poro ASTM 40-60 (120) y un ensamble de agitación "Chesapeake Stirrer Kits" para evitar el escape de los gases y vapores que se desprenden de la mezcla de reacción.

Quando se necesitó extraer muestras alícuotas de la mezcla de reacción cuando se trabajó con ácido clorosulfónico, el reactor se substituyó por uno de 250 mL con 4 bocas esmeriladas de 24/40 S/T, es decir, un reactor de menor



medio que contiene el sustrato orgánico, a pesar de que en algunos casos el resultado del proceso con la pérdida de cloro (desactivación) de dicho sustrato.

5.5.1.2). Cistación de nitroderivados benzénicos en diversos medios y en presencia de aditivos.

Para efectuar la cistación de pentacloronitrobenzeno (o nitrobenzeno) en esta investigación, los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio que bajo condiciones de alta turbulencia y agitación, igualmente se empleó por gases y líquidos.

5.5.1.3). Unidad para el control de flujo de cloro. Formada por un cilindro con cloro de la capacidad de 200 mL, regulador de presión y rotámetro con escala de vidrio en "T" para purgar y un rotámetro con escala de vidrio con escala de cero a cinco milímetros (para conversiones a cm³ min se consultó la carta de calibración que proporciona el proveedor de la transmissió).

5.5.1.4). Reactor. Es un reactor de 200 mL con 3 bocas emergidas de 24/40 y 27 cada una. La temperatura se hace constante en la mezcla de reacción por calentamiento. La agitación se hace en forma de reacción con una sonda de vidrio en forma de L y un eje de 7 cm de diámetro, 6 cm de largo con 3 cm de altura insertada en las fichas de vidrio de 24/40 y 27 de altura de diámetro, impulsada por un motor con velocidad de agitación controlable. Además, el reactor está conectado a un condensador a reflujo, un termómetro "Brannan" con escala de 20 a 100 °C, un diluente de gases de vidrio Pyrex de 1/4 de pulgada de diámetro interno y 25 centímetros de longitud provisto en la base con vidrio aislado de tipo 24/40 y 27 para evitar el escape de los gases y vapores que se desprenden de la mezcla de reacción.

Cuando se necesita extraer muestras alícuotas de la mezcla de reacción cuando se trabaja con ácido clorosulfónico, el reactor se sustituye por uno de 250 mL con 4 bocas y se emplea el mismo tipo de agitación y control de flujo de cloro.

volumen para economizar el ácido clorosulfónico empleado y una boca adicional para extraer las alícuotas de la mezcla de reacción.

La temperatura de reacción es practicada constante en cada 5.5.1.3). Unidad colectora del exceso de cloro. Consta de un matraz erlenmeyer de 2000 mL sumergido en un baño con agua fría. En el interior del matraz están aproximadamente 1,700 mL de una solución de sosa al 35 % que se utilizan para absorber por reacción química el exceso de cloro y los vapores ácidos se pudiesen generar durante el proceso de cloración.

5.5.1.4). Condiciones de operación. En los experimentos en que no se contaba aún con la "Unidad para el Control del Flujo de Cloro" se utilizó una velocidad del flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto formadas en la solución de sosa que contenía el matraz de la "Unidad Colectora del Exceso de Cloro". Efectuando las mediciones del flujo de cloro con el regulador de presión y rotámetro el proveedor ⁶¹ garantiza que, con una presión de salida en el regulador de 10 psi, se obtendrá una precisión de $\pm 5\%$ y que si se hiciera el cálculo con base en esquemas matemáticos la precisión sería de $\pm 10\%$ para flujos menores de 50 L/min. En la presente investigación se trabajó con flujos mucho menores de los 50 L/min. Utilizando la carta de calibración del apéndice A se encuentra que un flujo correspondiente a 70 mm en el tubo del rotámetro (flujo que se mantuvo constante en los experimentos en que se trabajó con el regulador de presión y rotámetro) es equivalente a un flujo de 126 cm³/min a 760 mm de Hg y 21°C (0.37 g/min.). No se efectuó la corrección de la presión atmosférica y temperatura ambiental sobre el flujo de 0.37 g/min de cloro.

Usualmente en cada experimento se carga el reactor con 20 g (0.068 mol) de pentacloronitrobenzeno, ó con 8.5 g. (0.068 mol) de nitrobenzeno.

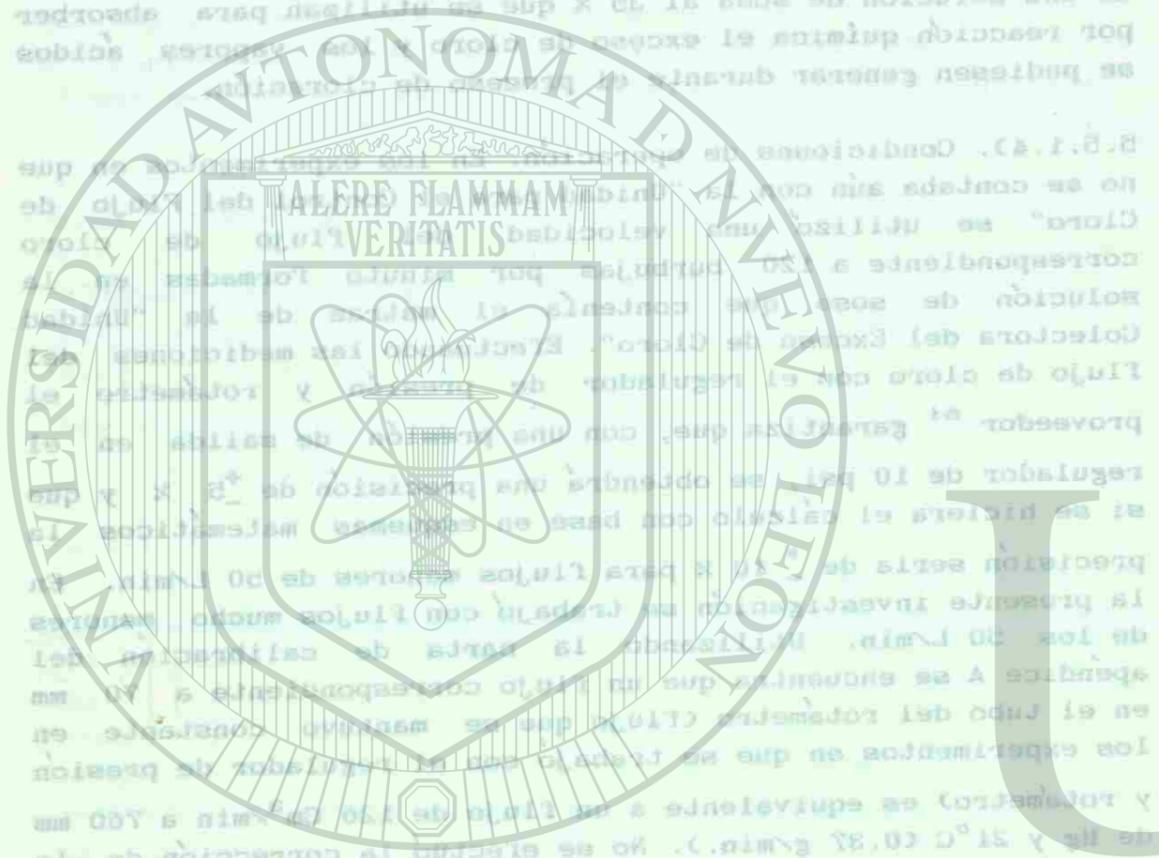
La cantidad de catalizador inicialmente añadida es generalmente de 1 % p/p respecto al sustrato orgánico, ya que es la cantidad que se recomienda ⁶² para obtener una velocidad de reacción satisfactoria. Los catalizadores empleados fueron el yodo o el tricloruro de antimonio.

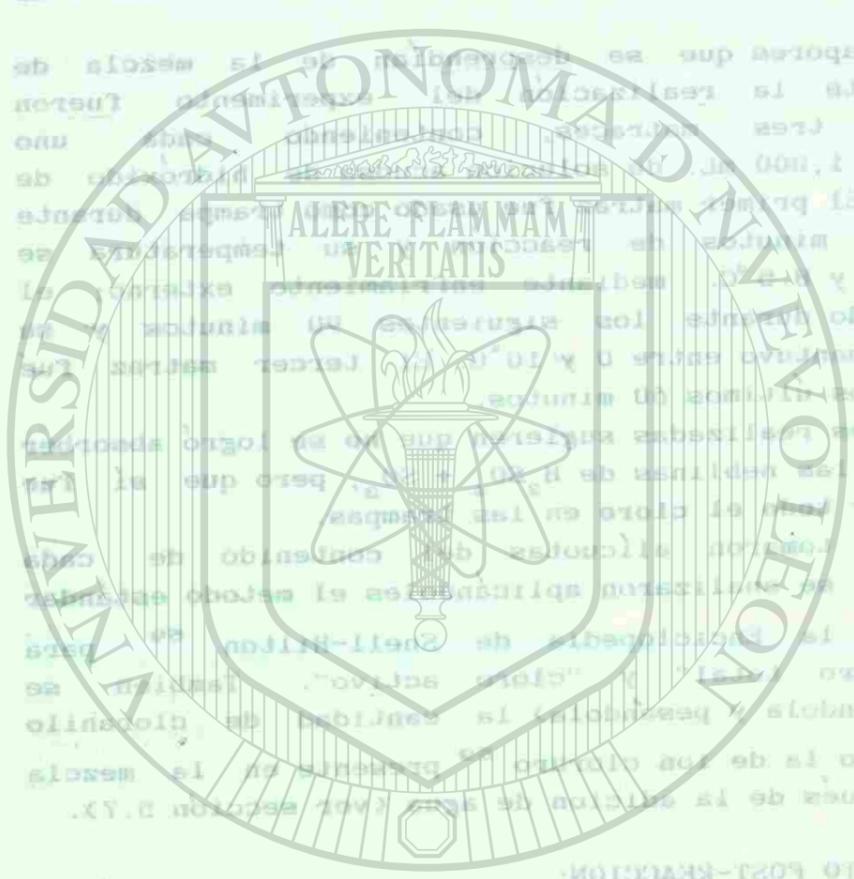
En cada experimento usualmente se trabajó con 150-300 mL del medio de reacción respectivo (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, tetracloruro de carbono, o ácido clorosulfónico). La temperatura de reacción es practicamente constante en cada experimento; el intervalo de variación es de $\pm 1^\circ\text{C}$ en la mayoría de ellos. Se efectuaron reacciones a temperaturas de 50, 60 , e incluso 140°C . En los más de los experimentos se mantiene constante la velocidad de agitación en 150 rpm. Las condiciones de operación se dan en particular para cada una de las series de experimentos efectuados. En un experimento se suministró aire a la mezcla de reacción (sección 6,3,2,2) por medio de una microbomba (como las que se emplean en peceras), haciéndolo pasar antes de entrar a la mezcla de reacción, a través de una cámara rellena de sulfato de calcio anhidro.

5.5.2). Cloración de pentacloronitrobenzono ó de hexaclorobenceno en óleum. Se utilizó el montaje experimental previamente descrito (ver sección 5.5.1); en cada experimento se cargó el reactor con 300 mL de óleum. (generalmente con 20 % de trióxido de azufre libre) 0.2 g de catalizador (generalmente yodo) y con 20 g. (0.068 mol) de pentacloronitrobenzono o bien 3.5 g. (0.0123 mol) o 10 g. (0.035 mol) de hexaclorobenceno. La velocidad de flujo del cloro fué la correspondiente a 120 burbujas por minuto y la velocidad de agitación fue de 150 rpm.

5.5.3). Cloración de pentaclorofenol en óleum Se utilizó el montaje experimental ya descrito (ver sección 5.5.1); se cargó el reactor con 15.6 g (0.0586 mol) de pentaclorofenol, 0.1 g de yodo y 147 mL de óleum (conteniendo 20 % de trióxido de azufre libre) y se calentó la mezcla de reacción a 100°C durante 3 horas. Se hizo pasar cloro a través del sistema a una velocidad de flujo correspondiente a 60 mm en la escala del rotámetro (ver Apéndice A) y se agitó mecánicamente empleando una velocidad de 500 rpm.

5.6.).- DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION DE OXIDESCLORACION -1,4 Se emplea un matraz balón de un litro provisto de tres bocas esmeriladas S/T 24/40 como reactor en un montaje similar al





describido en la sección 5.8.1. El material se calienta con 20 g. (0.068 mol) de HCB, 200 ml de ácido cloroscúlfónico y 0.2 g de yodo; se calienta a 110 °C durante 4 horas, agitando a razón de 150 rpm y haciendo pasar una corriente de cloro correspondiente a una ley de 60 ml en el tratamiento (ver Apéndice A).

Los gases y/o vapores que se desprenden de la mezcla de reacción durante la reacción se recogen en tres recipientes en tres aproximadamente 100 ml. El primer recipiente se coloca al 13 x. Los primeros 90 minutos de la reacción se maneja entre 3 y 4. Segundo los gases durante los primeros 30 minutos de la reacción se maneja entre 5 y 10. Tercer, durante el resto de la reacción se maneja entre 10 y 15. Las observaciones realizadas durante el uso de la cámara de reacción durante los primeros 30 minutos de la reacción se maneja entre 10 y 15. La cantidad de las hebras de HCB, pero que al posible absorber el cloro en las hebras. En seguida se hacen alícuotas de cada muestra-trampa y se analizan al estado sólido recomendado en la metodología de Bell-Hilton para detectar "cloro activo". También se determina (calentando y pesando) la cantidad de dióxido de carbono, así como la de los gases presentes en la mezcla de reacción después de la reacción de HCB (ver sección 5.3).

La mezcla de reacción se vierte en un vaso de precipitados de 200 ml limpio y seco. Cuando la mezcla de reacción está fría se vierte en un vaso de 200 ml con agua destilada. Después de que la mezcla de reacción se vierte en el vaso con agua, se debe observar la formación de explosiones; de modo que haya precauciones de material o explosiones; además debe estar agitando continuamente con una varilla de vidrio.

Se filtra en un embudo con fondo de vidrio al vacío; el residuo se lava con agua destilada, luego se lava con una solución diluida de bicarbonato de sodio para neutralizar el ácido adherido al sólido y de nuevo con agua. El filtrado se desecha.

El sólido retenido se vierte en un recipiente de vidrio refractario; se pone a secar a vacío en un desecador conteniendo sulfato de calcio como desecante. Se deja ahí hasta el día siguiente.

5.8.). ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA PENTACLORONITROBENCENO-CLORO-ACIDO CLOROSULFONICO-YODO

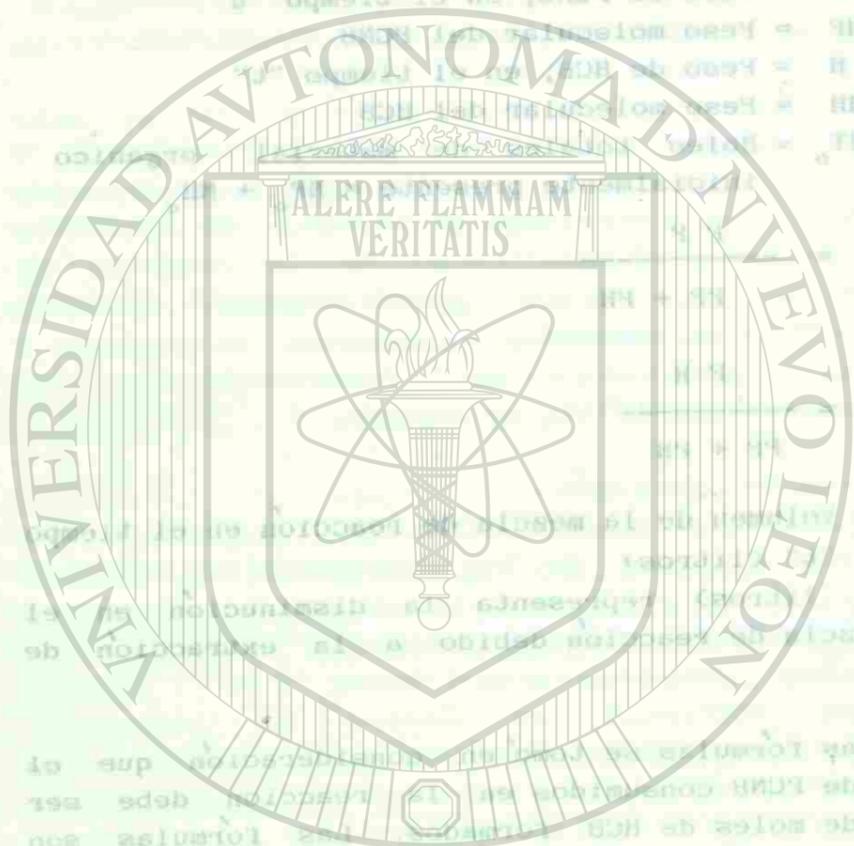
Como las mezclas de reacción que contienen 20 g. (0.068 mol) de pentacloronitrobenzono, 200 ml. de ácido cloroscúlfónico y 0.2 g de yodo (o de tricloruro de antimonio) constituyen sistemas homogéneos a la temperatura de reacción (generalmente 60 °C), es posible seguir el transcurso de la reacción de clorodesnitricación si se extraen periódicamente muestras alícuotas de la mezcla de reacción, "congelando" la reacción y determinando el contenido de hexaclorobenzono y pentacloronitrobenzono del sólido recuperado.

5.8.1). Condiciones de operación.

Se empleó una velocidad de flujo de cloro de 0.37 g/min y una velocidad de agitación de 150 rpm. Periódicamente (en general a intervalos de 15.0, 30.0 o 60.0 minutos) se extrajeron alícuotas de 10.0 mL de la mezcla de reacción empleando una pipeta volumétrica acoplada a un bulbo de succión ("propipeta"), se vertieron en hielo, se filtraron, neutralizaron (ver sección 5.7) y secaron para analizarse en seguida por cromatografía de gases siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.3. a fin de determinar su contenido en hexaclorobenzono y pentacloronitrobenzono. El procedimiento de normalización utilizado nos da porcentajes en peso de PCNB y HCB; para convertirlos en concentraciones instantáneas de PCNB y HCB (mol/l) se aplican las fórmulas:

$$[PCNB]_t = \frac{MP_t}{0.2 - VE} = \frac{(FP)MT}{FP + \frac{PMP}{PMH}} \cdot \frac{1}{0.2} \quad (3)$$

$$[HCB]_t = \frac{MH_t}{0.2 - VE} = \frac{(CFH) (CMT)}{FH + \frac{PMH}{PMP}} \cdot \frac{1}{0.2} \quad (4)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

VI.- RESULTADOS:

parte de la cuarta corrida, en que se elevó la temperatura a 110°C). Periódicamente se extrajeron alícuotas de la mezcla de reacción, se "congelaron" en hielo y se prepararon para ser analizadas por cromatografía de gases siguiendo un procedimiento similar al descrito en la sección 5.3.

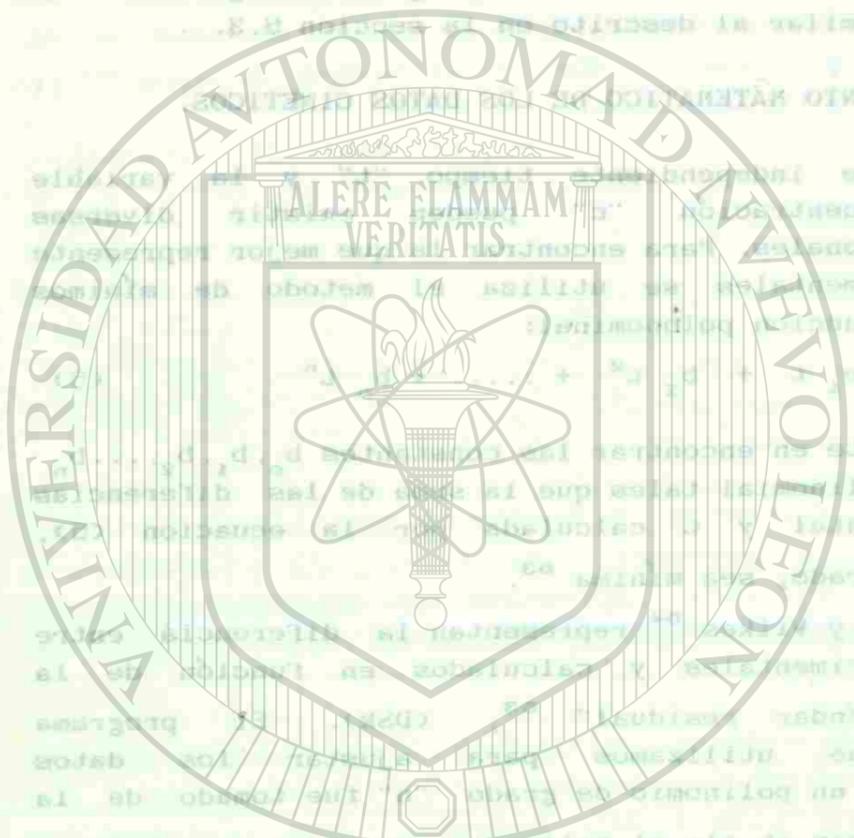
5.10.). TRATAMIENTO MATEMATICO DE LOS DATOS GINETICOS.

Entre la variable independiente tiempo "t" y la variable dependiente concentración "c" pueden existir diversas relaciones funcionales. Para encontrar la que mejor represente los datos experimentales se utiliza el metodo de mínimos cuadrados y la función polinomial al:

$$C = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + \dots + b_n t^n \quad (5)$$

El método consiste en encontrar las constantes $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ de la función polinomial tales que la suma de las diferencias entre C experimental y C calculada por la ecuacion (5), elevadas al cuadrado, sea mínima ⁶³.

Carnahan, Luther y Wilkes ⁶⁴ representan la diferencia entre los valores experimentales y calculados en función de la "desviación estándar residual" ⁶³, (DSR). El programa computacional que utilizamos para ajustar los datos experimentales a un polinomio de grado "n" fue tomado de la obra ⁶⁴ de Carnahan et al; el polinomio que mejor se ajuste a los datos experimentales será aquel en que DSK sea mínima. Cuando la función polinomial que mejor se ajusta a los datos experimentales es la de una línea recta, se puede calcular la desviación estándar de la ordenada al origen $DS(b_0)$ y la desviación estándar de la pendiente, $DS(b_1)$ aplicando las fórmulas proporcionadas por Draper y Smith ⁶³.



VI.- RESULTADOS:

6.1). ANALISIS DE PENTACLORONITROBENCENO RECRISTALIZADO EN ETANOL.

El pentacloronitrobenceno grado técnico se recristalizó dos veces en etanol al 95 %, obteniéndose aproximadamente 2 kg. de cristales blancos con p.f. 144-145.2 C (reportado ⁶⁵ 146 C).

De este lote se tomaron trece muestras, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases (ver sección 5.3); se encontró que la única impureza significativa era el hexaclorobenceno (0.65 ± 0.2 % p/p), ya que en conjunto las áreas de las demás impurezas constituyen en promedio menos del 0.3 % del área total. (excluyendo al solvente). De acuerdo con estos análisis, el pentacloronitrobenceno recristalizado contiene 99.35 ± 0.2 % p/p de HCB. *Mal expresado*

La desviación estándar de 0.2 en el porcentaje en peso es pequeña y perfectamente aceptable. Conviene aclarar que en la sumatoria de las áreas corregidas por los factores de respuesta relativos (ecuación 2, sección 5.3) sólo se incluyen las áreas del PCNB y HCB, excluyéndose las áreas de las demás impurezas.

6.2). CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO.

Los experimentos cuyos datos aparecen en la tabla 1, corresponden a intentos fallidos de efectuar la reacción de clorodesnitración. En ellos se cargó el reactor con 20 g. (0.068 mol) de pentacloronitrobenceno recristalizado, 0.1-0.4 g de catalizador, y 300-350 mL de "medio de reacción"; se hizo pasar a través de la mezcla un flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas/min. en la "unidad colectora del exceso de cloro" y se agitó a razón de 150 rpm. La temperatura de reacción (TR), tiempo de cloración "t", medio de reacción y catalizador están indicados para cada corrida en la tabla 1, así como el resultado del análisis cromatográfico del sólido seco recuperado.

Como el PCNB y el yodo no son solubles en ácido sulfúrico ni en ácido fosfórico, la mezcla de reacción en los experimentos

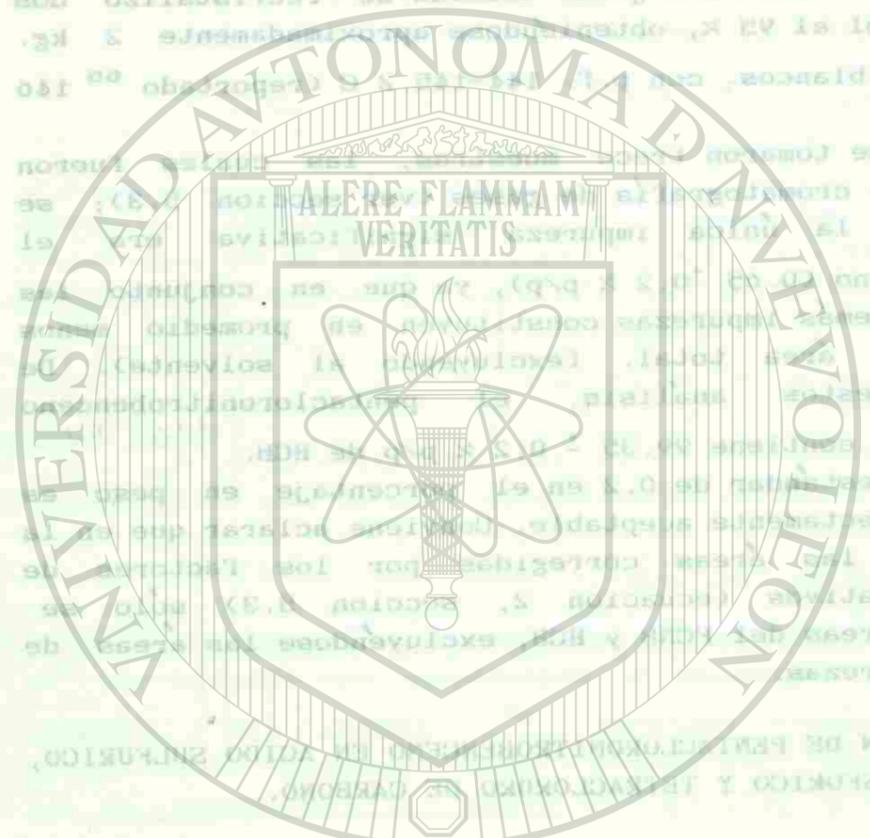
6.1) ANALISIS DE METACLOROINITROBENCENO RECRISTALIZADO EN ETANOL.

El pentacloronitrobeneno grado tecnico se recristaliza dos veces en etanol al 95% obteniendose aproximadamente 3 kg. de cristales blancos con un rendimiento del 80%.

De este lote se tomaron 100 g. para su analisis. Se encontraron por cromatografia en columna 99.2% de pentacloronitrobeneno y 0.8% de hexaclorobenceno. El analisis se hizo en columna de 20 x 0.5 cm. con fase estacionaria de 10% de H₂O en el 100% de H₂O. El tiempo de retencion de cada componente se midio en minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

6.2) REACCION DE PENTACLOROINITROBENCENO CON ACIDO SULFURICO Y ACIDO FOSFORICO Y RECRISTALIZADO EN ETANOL.

Los experimentos cuyos datos aparecen en la tabla 1, corresponden a intentos fallidos de efectuar la reaccion de clorodesnitracion. En ellos se cargo el reactor con 50 g. (0.508 mol) de pentacloronitrobeneno recristalizado. Se agito a 130 rpm y se agito a 130 rpm. La temperatura de reaccion (TR) y el tiempo de reaccion (t) se midieron en minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1. Como el H₂SO₄ y el H₃PO₄ se son solubles en acido sulfurico en acido fosforico, la mezcla de reaccion en los experimentos



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

6.3) REACCION DE PENTACLOROINITROBENCENO CON ACIDO SULFURICO Y ACIDO FOSFORICO Y RECRISTALIZADO EN ETANOL.

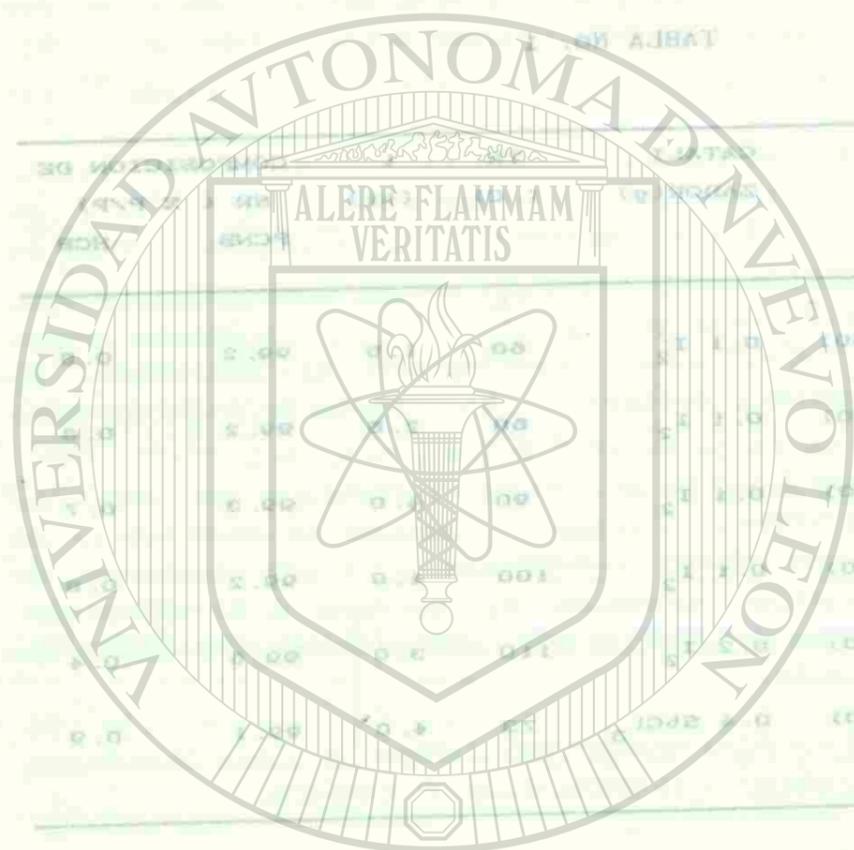
6.3.1) REACCION DE PENTACLOROINITROBENCENO CON ACIDO SULFURICO Y ACIDO FOSFORICO Y RECRISTALIZADO EN ETANOL. TABLA No. 1

EXP.	MEDIO DE REACCION (mL)	CATALIZADOR (g)	TR (C)	t (hr)	COMPOSICION DE SR (% P/P)	
					PCNB	HCB
1	H ₂ SO ₄ (350)	0.1 I ₂	60	1.5	99.2	0.8
2	H ₂ SO ₄ (350)	0.1 I ₂	60	2.5	99.2	0.8
3	H ₂ SO ₄ (350)	0.1 I ₂	90	4.0	99.3	0.7
4	H ₂ SO ₄ (350)	0.1 I ₂	100	4.0	99.2	0.8
5	H ₃ PO ₄ (300)	0.2 I ₂	110	3.0	99.6	0.4
6	CCl ₄ (300)	0.4 SbCl ₃	73	4.0	99.1	0.9

Tabla 1.- Datos sobre experimentos efectuados en diferentes medios y condiciones de reaccion en que no se observó clorodesnitracion.

NOTA: TR = Temperatura de reaccion. t = Tiempo de reaccion.
SK = Sólido recuperado (seco)

Los resultados de los experimentos se muestran en la tabla 1. En los experimentos 1, 2, 3, 4 y 5 se agito a 130 rpm y se agito a 130 rpm. La temperatura de reaccion (TR) y el tiempo de reaccion (t) se midieron en minutos. Los resultados se muestran en la tabla 1. Como el H₂SO₄ y el H₃PO₄ se son solubles en acido sulfurico en acido fosforico, la mezcla de reaccion en los experimentos



1 a 5 es una suspensión. En todos estos experimentos se formó una nata en la superficie de la mezcla de reacción, que persiste aun cuando se aumenta la velocidad de agitación a 500 rpm.

6.3.) CLORACION DE PENTAFLORONITROBENCENO EN ACIDO CLOROSULFONICO: Sistema PCNB-Cl₂ - ClSO₃H - I₂.

6.3.1.). Experimentos preliminares controlando el flujo de cloro mediante válvula de aguja. En cada uno de los 5 experimentos efectuados se utiliza 150 mL de ácido clorosulfónico, 20 g. (0.068 mol) de PCNB recristalizado, 0.2 g. de yodo, un tiempo de 3 horas, una velocidad de agitación de 150 rpm. y una velocidad del flujo de cloro de 120 burbujas por minuto. La temperatura de reacción TR, los gramos de sólido recuperado SR, la composición del sólido recuperado, el porcentaje de rendimiento de hexafluorobenceno con respecto al teórico (RH) y el porcentaje de recuperación de PCNB (RP) aparecen en la tabla No. 2.

6.3.2.). Estudio del efecto de algunos factores (incluyendo presencia de aditivos) sobre la reacción de clorodesnitración.

6.3.2.1.). Efectos de aditivos: experimentos con control de flujo de cloro mediante válvula de aguja. Estos experimentos se realizaron cuando no se contaba con el rotámetro. Todos ellos se efectuaron a 60 °C, cargando el reactor con 20 g. (0.068 mol) de PCNB recristalizado, 0.2 g. de yodo, 150 mL de ácido clorosulfónico y 9.1 milimoles de aditivo (la naturaleza y cantidad de cada aditivo en gramos se indican en la tabla No. 3). Se empleó una velocidad de agitación de 150 rpm. y una velocidad de flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto en la unidad colectora del exceso de cloro.

En la tabla No. 4 aparecen los resultados de los análisis del sólido recuperado (SR) en cada experimento, así como la cantidad del mismo.

6.3.2.2.). Efecto de aditivos: experimentos con control de flujo mediante regulador de presión y rotámetro.

La tabla No. 5 contiene los resultados de los experimentos que

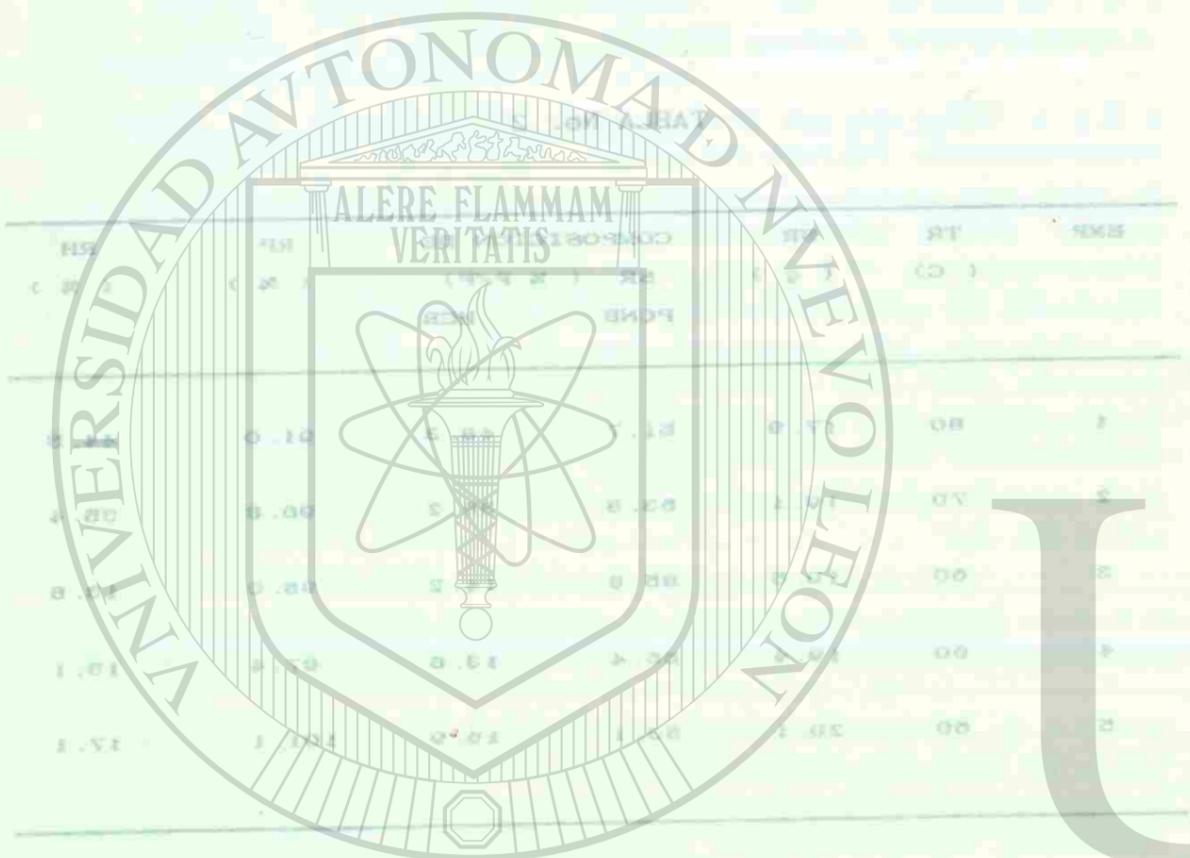


Tabla No. 2.- Datos sobre cloración de pentacloronitrobenzeno en ácido cloroscintílico y sobre como catalizador en los experimentos preliminares. (Campo de reacción = 3 hr.)

NOTA.- IR = tiempo de reacción en horas; R = rendimiento de HCl.

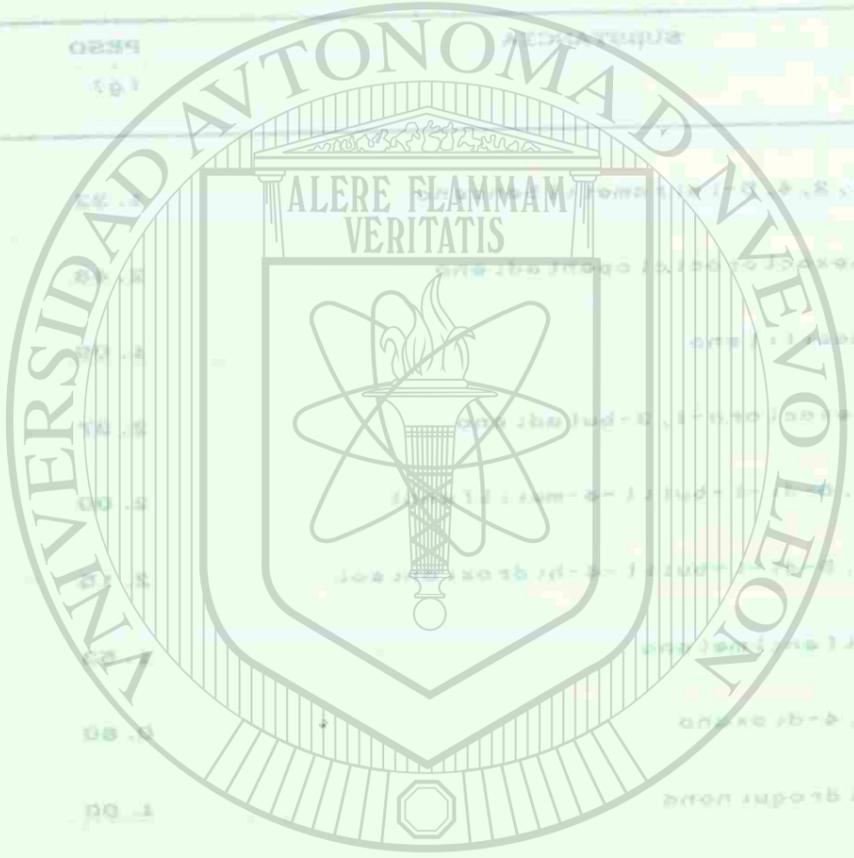
TABLA No. 3

ADITIVO No.	SUBSTANCIA	PESO (g)
1	1, 2, 4, 5-tetrametilbenceno	1.22
2	hexaclorociclopentadieno	2.48
3	metileno	1.09
4	hexacloro-1, 3-butadieno	2.37
5	2, 6-di-t-butil-4-metilfenol	2.00
6	3, 5-di-t-butil-4-hidroxianisol	2.15
7	difenilmetano	1.53
8	1, 4-dioxano	0.80
9	hidroquinona	1.00
10	tetraclorohidroquinona	2.25
11	ácido cloránico	1.90
12	2, 2'-azobis-2-metilpropionitrilo	1.49

Tabla No. 3.- Lista de aditivos y cantidad que se agrega a la mezcla de reacción para tratar de modificar la velocidad de la reacción de clorodesnitroación. Sistema PCNB - Cl₂ - ClSO₃H - I₂.

TABLA No. 3

ADITIVO	No.	ADITIVO	No.
1	1	1	1
2	2	2	2
3	3	3	3
4	4	4	4
5	5	5	5
6	6	6	6
7	7	7	7
8	8	8	8
9	9	9	9
10	10	10	10
11	11	11	11
12	12	12	12
13	13	13	13
14	14	14	14
15	15	15	15
16	16	16	16
17	17	17	17



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Tabla No. 3.- Lista de aditivos y cantidad que se agregó a la mezcla de reacción para tratar de modificar la velocidad de la reacción de clorodesnitración. Sistema PCNB-Cl₂-ClSO₃H-I₂.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

se efectuaron con base en la velocidad de reacción en el reactor de flujo de gases... TABLA No. 4

EXP	ADITIVO No.	SR* (g)	COMPOSICION DE SR (% P/P)		
			PCNB	HCB	CLORANILO
6	1	21.2	77.8	22.2	-----
7	2	21.1	76.5	23.5	-----
8	3	21.3	79.2	20.8	-----
9	4	19.8	86.8	13.2	-----
10	5	23.3	92.6	7.4	-----
11	6	23.4	90.2	9.8	-----
12	7	24.8	72.0	28.0	-----
13	8	19.3	82.8	17.2	-----
14	9	21.2	78.1	14.4	7.5
15	10	21.6	78.9	11.0	10.1
16	11	20.0	78.4	21.6	-----
17	12	21.4	87.2	12.8	-----

Tabla No. 4.- Datos sobre los experimentos donde se utilizó una serie de aditivos como catalizadores potenciales de la reacción de clorodesnitración. Sistema PCNB-Cl₂-ClSO₃H-I₂.

NOTA: La clave para la identidad de los aditivos está en la tabla No. 3.

* SR = Sólido recuperado (seco)

COMPOSICIÓN DE SR (g)	ADITIVO No.	SR (g)	ADITIVO No.
10.1	1	10.1	1
10.1	2	10.1	2
10.1	3	10.1	3
10.1	4	10.1	4
10.1	5	10.1	5
10.1	6	10.1	6
10.1	7	10.1	7
10.1	8	10.1	8
10.1	9	10.1	9
10.1	10	10.1	10
10.1	11	10.1	11
10.1	12	10.1	12
10.1	13	10.1	13
10.1	14	10.1	14
10.1	15	10.1	15
10.1	16	10.1	16
10.1	17	10.1	17
10.1	18	10.1	18
10.1	19	10.1	19
10.1	20	10.1	20
10.1	21	10.1	21
10.1	22	10.1	22
10.1	23	10.1	23
10.1	24	10.1	24
10.1	25	10.1	25
10.1	26	10.1	26
10.1	27	10.1	27
10.1	28	10.1	28
10.1	29	10.1	29
10.1	30	10.1	30

Tabla No. 4. - Datos sobre los experimentos donde se utilizó una serie de aditivos como catalizadores potenciales de la reacción de clorodesnitración. Sistema PCNB-Cl-ClSO₃H-1. Nota: La clave para la identidad de los aditivos está en la Tabla No. 3. * SR = Sólido recuperado (g)

se efectuaron con buena reproducibilidad en el control del flujo de cloro (0.37 g/min). Las condiciones de reacción en los experimentos 18-25 (tabla No. 5) con excepción del flujo de cloro, son iguales a las descritas en la sección 6.3.2.1.

6.3.2.3.). Efectos de concentración y experimentos de control.

Se efectuaron cinco experimentos (26-30) en los cuales se varió alguna de las condiciones de reacción previamente establecidas (sección 6.3.2.2.) controlando con alta reproducibilidad el flujo del cloro (0.37 g/min). Los resultados obtenidos, así como la variación introducida en cada experimento, aparecen en la tabla No. 6.

6.3.3.). Estudio cinético de la reacción de clorodesnitración: Sistema PCNB-cloro-ácido clorosulfónico-yodo.

En cada uno de los experimentos cuyos datos aparecen en la tabla No. 7 se cargó el reactor con 20.0 g. (0.068 mol) de PCNB, 0.2 g de yodo y 200 mL de ácido clorosulfónico. Se empleó una velocidad de agitación de 150 rpm. y un tiempo máximo de cloración de 3 horas, exceptuando el experimento 35 en el que se cloró durante 6 horas. La temperatura se indica para cada experimento en la misma tabla No. 7.

6.3.4.). Estudio cinético de la reacción de clorodesnitración: Sistema nitrobencono-cloro-ácido clorosulfónico-yodo.

Los resultados de cuatro corridas cinéticas en que se partió de nitrobencono y cantidades variables de yodo, así como las condiciones y tiempos de reacción correspondientes a la toma de alícuotas aparecen en la tabla No. 8.

El color inicial de la mezcla de reacción (cuando está presente yodo) es amarillo-anaranjado, pero durante el transcurso de la primer hora de cloración adquiere un color rojo-anaranjado igual al que se desarrolla cuando se parte de pentacloronitrobencono, con suspensión de sólido en la mezcla de reacción.

se efectuaron con buena reproducibilidad en el control del flujo de cloro (0.37 g/min). Las condiciones de reacción en los experimentos 18-23 (Tabla No. 5) con excepción del flujo de cloro, son iguales a las descritas en la reacción 3.3.1.

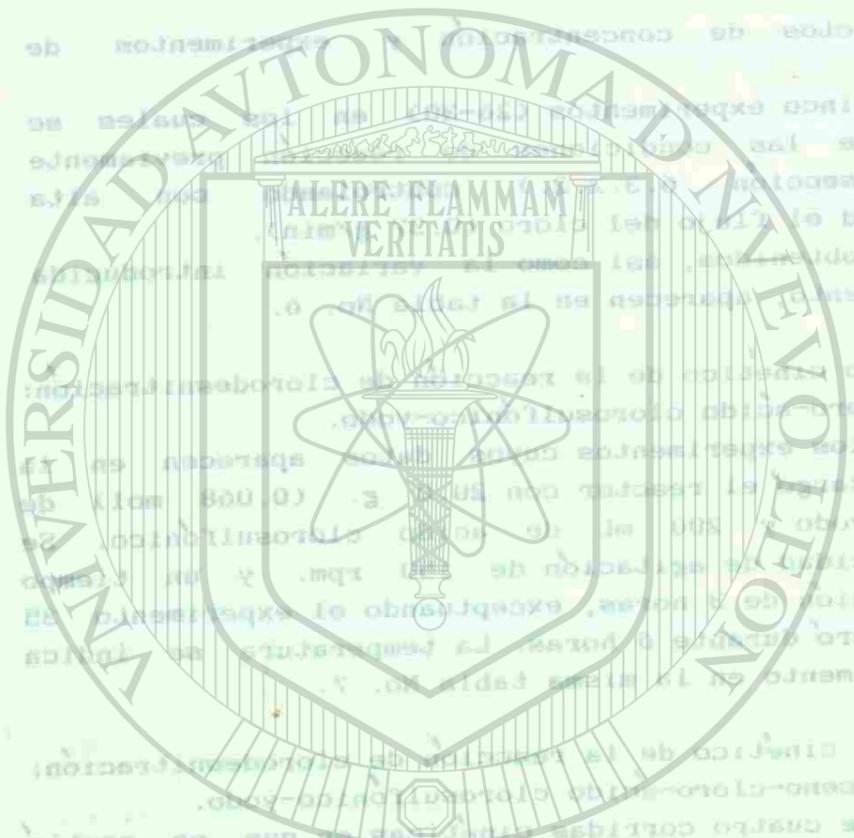
3.3.3.3. Efectos de concentración. Experimentos de control.

Se efectuaron cinco experimentos en los cuales se varió algunas de las condiciones de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla No. 5.

3.3.3.4. Efectos de la reacción de cloro. Sistema PCNB-cloro. Se efectuaron cinco experimentos en los cuales se varió algunas de las condiciones de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla No. 5.

3.3.4. Estudio cinético de la reacción. Sistema nitrobeneno-cloro. Se efectuaron cinco experimentos en los cuales se varió algunas de las condiciones de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla No. 5.

El color inicial de la mezcla de reacción cuando se agregaba el yodo era amarillo. Durante el curso de la reacción apareció un color rojo-oscuro igual al que se desarrollaba cuando se parte de nitrobeneno-cloro, con suspensión de sólido en la mezcla de reacción.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

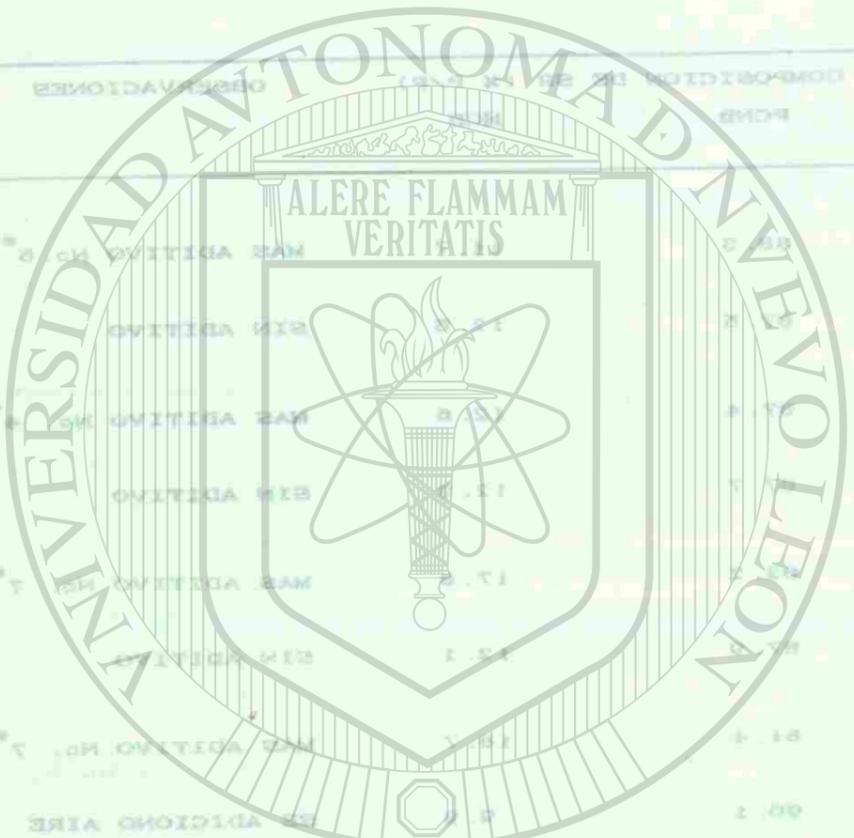
Tabla No. 5

EXP	COMPOSICION DE SR (% P/P)		OBSERVACIONES
	PCNB	HCB	
18	88.3	11.7	MAS ADITIVO No. 5*
19	87.5	12.5	SIN ADITIVO
20	87.4	12.6	MAS ADITIVO No. 4*
21	87.7	12.3	SIN ADITIVO
22	82.2	17.8	MAS ADITIVO No. 7*
23	87.9	12.1	SIN ADITIVO
24	81.4	18.7	MAS ADITIVO No. 7*
25	90.1	9.9	SE ADICIONA AIRE

Tabla No. 5 Experimentos efectuados con un suministro de cloro constante, con algunos aditivos seleccionados. Sistema PCNB - Cl₂ - ClSO₃H - I₂. Los experimentos aparecen en orden cronológico

NOTA: * Aditivo No. 4 = hexacloro-1,3-butadieno
 Aditivo No. 5 = 2,6-di-terbutil-4-metilfenol
 Aditivo No. 7 = difenilmetano.

Tabla No. 5



EXPERIMENTOS	COMPOSICIÓN EN % P/P	PCNB	HCB	OBSERVACIONES
18	87.7	12.3		
19	87.7	12.3		
20	87.7	12.3		
21	87.7	12.3		
22	87.7	12.3		
23	87.7	12.3		
24	87.7	12.3		
25	87.7	12.3		

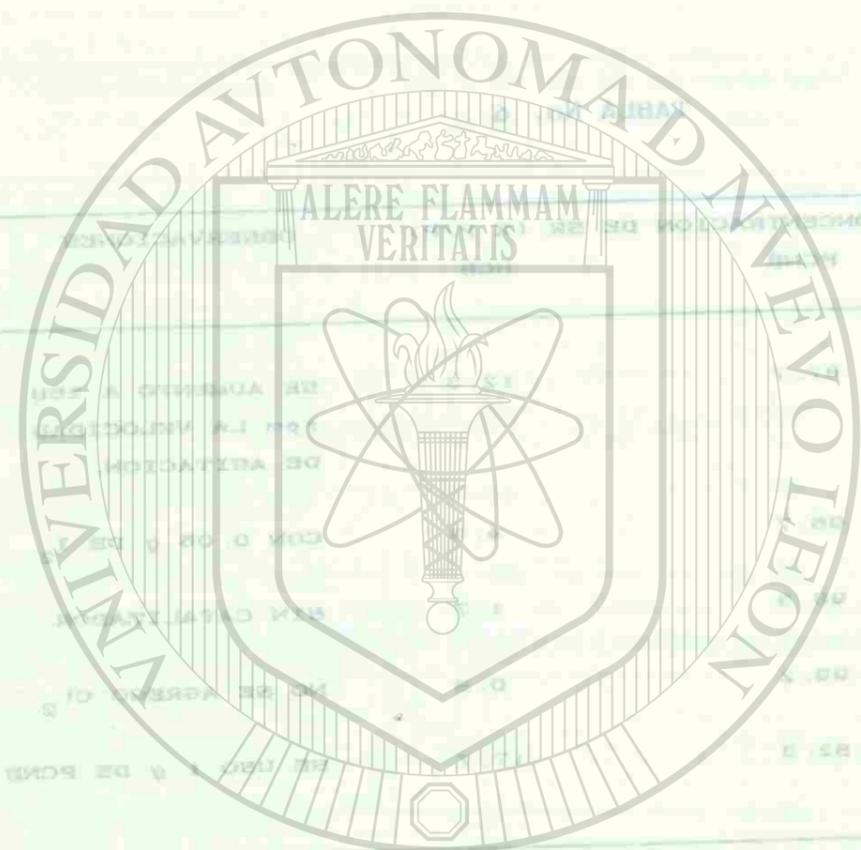
Tabla No. 5 Experimentos efectuados con un suministro de cloro constante, con algunas variaciones en los catalizadores. Sistema PCNB - Cl₂ - C₁₀H₈ - I₂. Los experimentos se realizaron en orden cronológico.

NOTA: * Aditivo No. 1 = hexacloro-1,3-butadieno
 Aditivo No. 2 = 2,4-dinitrofenol
 Aditivo No. 3 = 2,4,6-trinitrofenol
 Aditivo No. 4 = 2,4,6-trinitrofenol

Tabla No. 6

EXP	CONCENTRACION DE SR (% P/P)		CONCENTRACION EN MOL/L		OBSERVACIONES
	PCNB	HCB	PCNB	HCB	
26	87.7	12.3			SE AUMENTO A 250 rpm LA VELOCIDAD DE AGITACION.
27	95.7	4.3			CON 0.05 g DE I ₂
28	98.3	1.7			SIN CATALIZADOR
29	99.2	0.8			NO SE AGREGO Cl ₂
30	82.3	17.7			SE USO 1 g DE PCNB

Tabla No. 6.- Datos sobre los experimentos efectuados con algunas variaciones en las condiciones de reacción. Sistema PCNB - Cl₂ - C₁₀H₈ - I₂



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

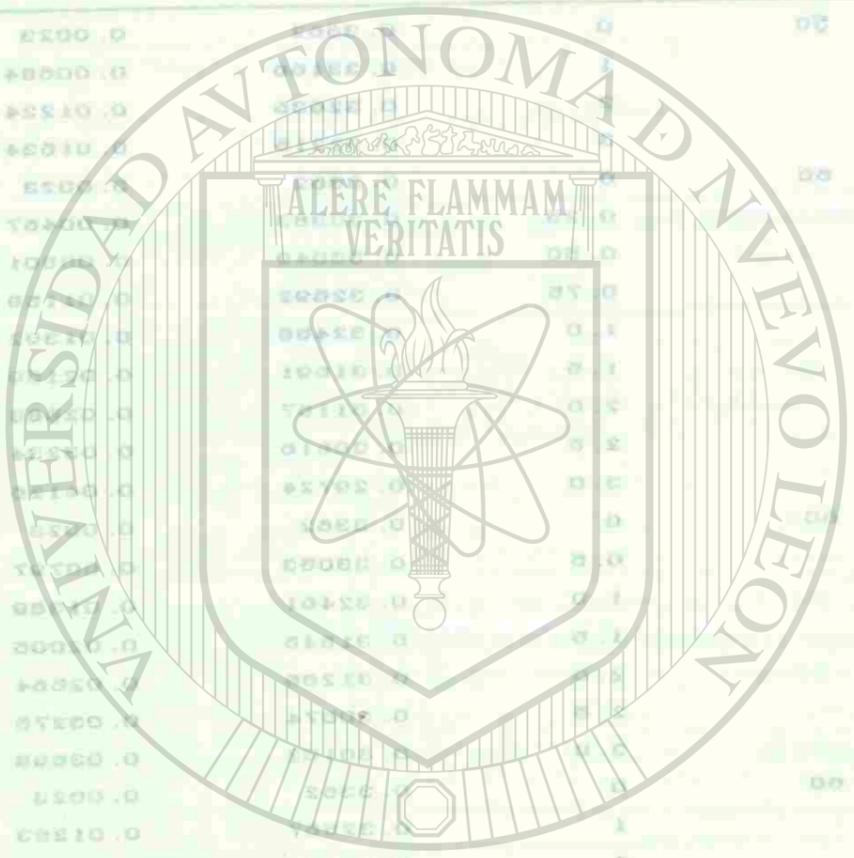
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA No. 7

EXP	TR (°C)	t (hr)	CONCENTRACION EN MOL/L	
			PCNB	HCB
31	50	0	0.3362	0.0023
		1	0.33166	0.00684
		2	0.32636	0.01224
32	60	3	0.32216	0.01634
		0	0.3362	0.0023
		0.25	0.33383	0.00467
		0.50	0.33049	0.00801
		0.75	0.32692	0.01158
		1.0	0.32458	0.01392
		1.5	0.31691	0.02159
		2.0	0.31167	0.02683
		2.5	0.30616	0.03234
		3.0	0.29724	0.04126
33	60	0	0.3362	0.0023
		0.5	0.33053	0.00797
		1.0	0.32461	0.01389
		1.5	0.31845	0.02005
		2.0	0.31286	0.02564
		2.5	0.30574	0.03276
34	60	3.0	0.30152	0.03698
		0	0.3362	0.0023
		1	0.32567	0.01283
		2	0.31038	0.02812
35	60	3	0.30152	0.03698
		0	0.3362	0.0023
		0.5	0.32983	0.00867
		1.0	0.32402	0.01448
		1.5	0.31905	0.01945
		2.0	0.31265	0.02584
		3.0	0.30246	0.03604
		4.0	0.29602	0.04248
5.0	0.27899	0.05951		
6.0	0.27175	0.06675		

Tabla No. 7.- Datos para el estudio cinético de la reacción de clorodesnitración de PCNB. Sistema PCNB - Cl₂ - ClSO₃H - I₂.

EXP	CATALIZADOR (g)	T.R (hr)	COMPOSICION EN % P/P
			TCNB1 TCNB2 HCB PCNB
1	0.0	6	0.0 0.0 0.0 0.0
2	0.05 I ₂	4	27.99 19.30 0.34 52.36
		6	12.48 11.52 0.76 75.24
		7	9.49 9.81 0.87 79.83
3	0.20 I ₂	2	5.64 6.04 1.23 87.09
		3	0.24 0.49 3.82 95.45
		4	0.05 0.22 5.83 93.89
		5	0.04 0.05 8.41 91.49
		6	10.06 89.94
		7	13.05 86.95
		8	15.32 84.68
		4	0.20 I ₂
		2.0 60 2.11 2.12 2.03 93.74	
		2.5 60 0.31 0.44 3.82 95.43	
		3.0 60 0.29 0.16 6.44 93.11	
		3-5 110 0.02 0.05 45.52 54.41	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla No. 7 - Datos para el estudio cinético de la reacción de clorosulfonación de PCNB. Sistema PCNB - Cl₂ - Cl₂O - I₂

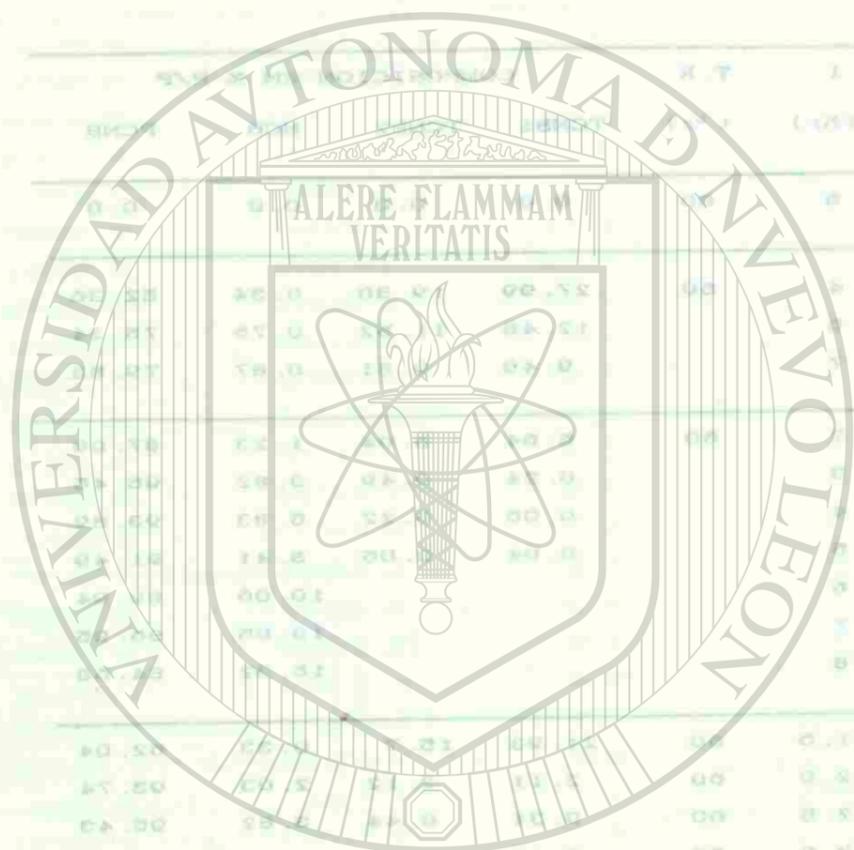
En cada experimento se utilizó un volumen de 100 ml de solución de PCNB en ácido cloroscúlfónico y un volumen de 10 ml de solución de I₂ en ácido cloroscúlfónico. Los datos de la reacción se muestran en la Tabla No. 8.

Tabla No. 8

EXP	CATALIZADOR (g)	T.R (hr)	T.R (°C)	COMPOSICION EN % P/P
				TCNB1 TCNB2 HCB PCNB
1	0.0	6	60	0.0 0.0 0.0 0.0
2	0.05 I ₂	4	60	27.99 19.30 0.34 52.36
		6		12.48 11.52 0.76 75.24
		7		9.49 9.81 0.87 79.83
3	0.20 I ₂	2	60	5.64 6.04 1.23 87.09
		3		0.24 0.49 3.82 95.45
		4		0.05 0.22 5.83 93.89
		5		0.04 0.05 8.41 91.49
		6		10.06 89.94
		7		13.05 86.95
		8		15.32 84.68
		4	0.20 I ₂	1.5 60 21.93 15.7 0.33 62.04
		2.0 60 2.11 2.12 2.03 93.74		
		2.5 60 0.31 0.44 3.82 95.43		
		3.0 60 0.29 0.16 6.44 93.11		
		3-5 110 0.02 0.05 45.52 54.41		

Tabla 8.- Datos selectos de cuatro corridas cinéticas: Sistema nitrobenzeno-cloro-acido clorosulfónico-yodo.

NOTA: TCNB1 = 2,3,5,6-tetracloronitrobenzeno;
TCNB2 = 2,3,4,5-tetracloronitrobenzeno



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

6.4.). CLORACION DE PENTACLOKONITROBENCENO EN OLEUM.

En cada experimento se utilizó un volumen de 300 mL de óleum conteniendo 20 % de trióxido de azufre libre, con excepción de los experimentos 15 y 16 que se efectuaron en una mezcla de óleum y ácido sulfúrico concentrado 1:1 y 2:1 en volumen, respectivamente. La temperatura de reacción, TR, el tiempo de cloración t, y la naturaleza y cantidad de catalizador están indicados en la tabla No. 9, así como el resultado del análisis del sólido seco recuperado, SR, en % en peso; además se presentan el porcentaje de recuperación de PCNB (RP), el rendimiento de cloranilo, KC y el rendimiento de HCB (RH).

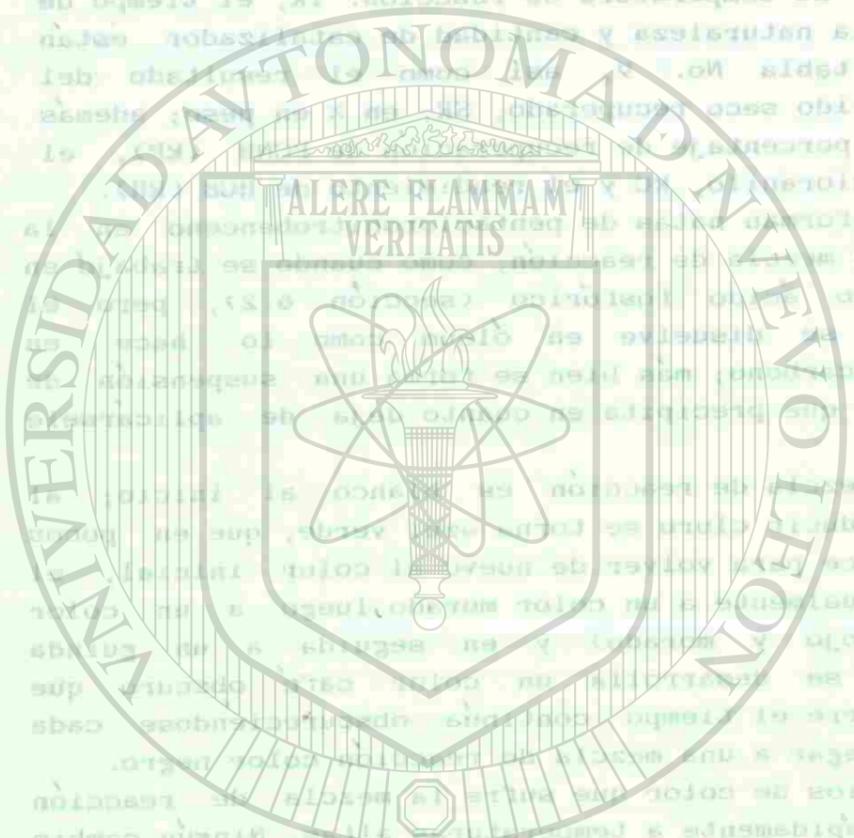
Con óleum no se forman natas de pentacloronitrobenceno en la superficie de la mezcla de reacción, como cuando se trabajó en ácido sulfúrico o ácido fosfórico (sección 6.2), pero el sólido tampoco se disuelve en óleum como lo hace en tetracloruro de carbono; más bien se forma una suspensión de sólido en oleum, que precipita en cuanto deja de aplicársele agitación.

El color de la mezcla de reacción es blanco al inicio; al momento de introducir cloro se torna azul verde, que en pocos minutos desaparece para volver de nuevo al color inicial, el cual cambia gradualmente a un color morado, luego a un color púrpura (entre rojo y morado) y en seguida a un guinda oscuro. Después se desarrolla un color café oscuro que conforme transcurre el tiempo continúa oscureciéndose cada vez más hasta llegar a una mezcla de reacción color negro.

La serie de cambios de color que sufre la mezcla de reacción se efectúa más rápidamente a temperaturas altas. Ningún cambio de color es brusco exceptuando el cambio inicial del blanco al azul verde, y en el experimento 12 se observó la formación casi inmediata de una nata amarillenta cuando el color de la mezcla de reacción se tornó café; la nata se fue deshaciendo lentamente hasta desaparecer por completo en el transcurso de la primer hora de cloración.

A temperaturas mayores de 90°C se obtiene un condensado color violeta en la superficie libre del reactor, es decir, en las paredes del mismo por encima de la mezcla de reacción.

Cuando se enfría la mezcla de reacción se forma un precipitado amarillo canario en una solución color café claro. Al momento de verter la mezcla de reacción en hielo desaparece el color café de la fase líquida.



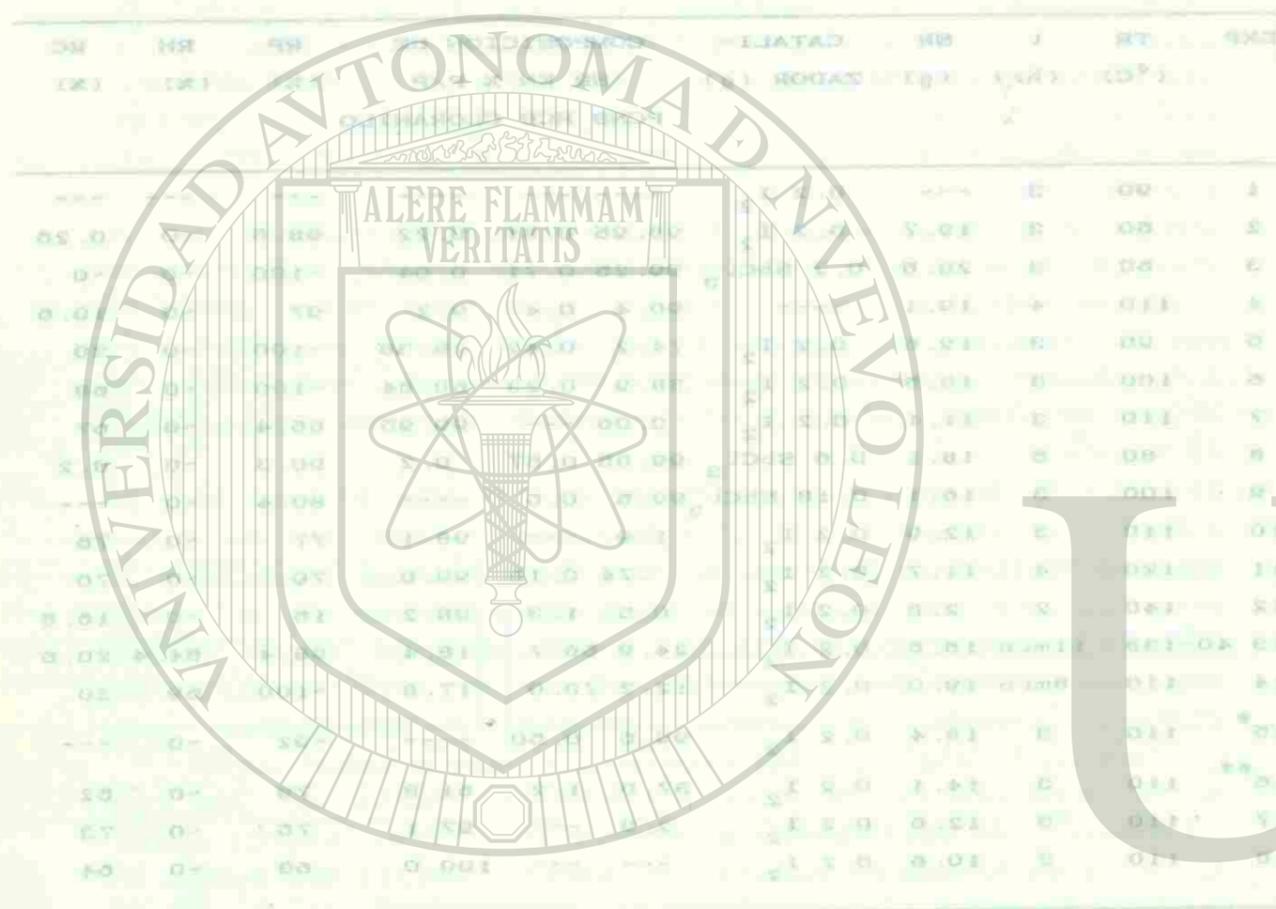
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla No. 9. Cloración de pentacloronitrobenzeno en óleum.

EXP	TR (°C)	t (hr)	SR (g)	CATALI- ZADOR (g)	COMPOSICION DE			RP (%)	RH (%)	RC (%)
					SR EN	% P/P				
					PCNB	HCB	CLORANILO			
1	90	3	---	0.2 I ₂	---	---	---	---	---	---
2	60	3	19.7	0.2 I ₂	98.95	0.81	0.22	98.5	~0	0.26
3	60	3	20.5	0.2 SbCl ₃	99.25	0.71	0.04	~100	~0	~0
4	110	4	19.1	---	90.4	0.4	9.2	97	~0	10.6
5	90	3	19.6	0.2 I ₂	74.2	0.42	25.38	~100	~0	30
6	100	3	18.5	0.2 I ₂	38.9	0.23	60.84	~100	~0	68
7	110	3	11.1	0.2 I ₂	0.05	---	99.95	66.4	~0	67
8	80	5	18.1	0.6 SbCl ₃	99.05	0.57	0.2	90.3	~0	0.2
9	100	3	16.1	0.18 SbCl ₃	99.5	0.5	---	80.4	~0	---
10	110	3	12.9	0.2 I ₂	1.9	---	98.1	77	~0	76
11	120	4	11.7	0.2 I ₂	.74	0.16	99.0	70	~0	70
12	140	2	2.8	0.2 I ₂	0.5	1.3	98.2	15	~0	16.5
13	40-138	11 min	18.6	0.2 I ₂	24.9	56.7	18.4	98.4	54.4	20.6
14	110	8 min	19.0	0.2 I ₂	12.2	70.0	17.8	~100	69	20
15*	110	3	18.4	0.2 I ₂	99.5	0.50	---	~92	~0	---
16**	110	3	14.1	0.2 I ₂	37.0	1.2	61.8	79	~0	52
17	110	3	12.6	0.2 I ₂	2.9	---	97.1	75	~0	73
18	110	3	10.6	0.2 I ₂	---	---	100.0	63	~0	64

Tabla No. 9.- Cloración de pentacloronitrobenzeno en óleum. Condiciones de reacción y resultados

* Se empleó óleum-ácido sulfúrico 1:1 (v/v)
 ** Se empleó óleum-ácido sulfúrico 2:1 (v/v)
 NOTA: SR = Sólido recuperado (seco); RP = Porcentaje de recuperación de PCNB; RH = Rendimiento de HCB (%); RC = Rendimiento de cloraniilo (%).



6.4.1.). Identificación del cloranilo.

El sólido de color amarillo obtenido en el experimento 1 se aisló y purificó por doble recrystalización en acetona, obteniéndose laminillas de color amarillo-dorado, p_f 286-287 °C en tubo sellado. (la bibliografía ^{66, 67} señala un punto de fusión de 290 °C para el cloranilo). A las laminillas amarillo-doradas se les determinó su espectro de absorción en el infrarrojo después de haber obtenido una placa transparente por prensado con bromuro de potasio; dicho espectro y el que aparece en el Catálogo Sadtler ⁶⁸ son idénticos.

TABLA NO. 10

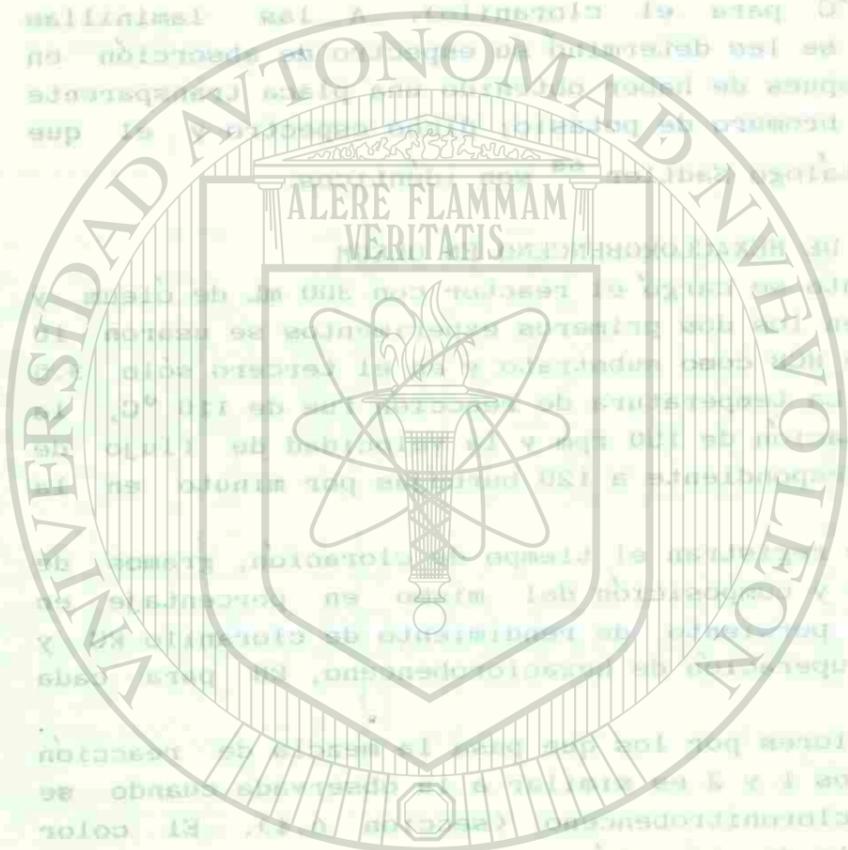
6.5.). CLORACION DE HEXACLOROBENCENO EN OLEUM

En cada experimento se cargó el reactor con 300 mL de óleum y 0.2 g. de yodo; en los dos primeros experimentos se usaron 10 g. (0.035 mol) de HCB como sustrato y en el tercero sólo 3.5 g. (0.0123 mol), La temperatura de reacción fue de 110 °C, la velocidad de agitación de 150 rpm y la velocidad de flujo de cloro fue la correspondiente a 120 burbujas por minuto en la unidad colectora.

En la tabla 10 se registran el tiempo de cloración, gramos de sólido recuperado y composición del mismo en porcentaje en peso, así como el porcentaje de rendimiento de cloranilo RC y porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno, RH para cada experimento.

La sucesión de colores por los que pasa la mezcla de reacción en los experimentos 1 y 2 es similar a la observada cuando se partió de pentacloronitrobenzono (sección 6.4). El color morado de la mezcla de reacción, aparece al minuto 13 de cloración y al minuto 30 ya se obtuvo el color negro de la mezcla de reacción, mientras que en los casos en que se parte de pentacloronitrobenzono se necesita de una a dos horas para alcanzar el color negro en la mezcla de reacción.

En el experimento 3 no se suministró cloro a la mezcla de reacción, pero las demás condiciones de reacción fueron iguales a las de los experimentos 1 y 2. En el experimento 3 se mantuvo la temperatura de reacción en 110 °C por un tiempo total de 3 horas; el color inicial de la mezcla de reacción es azul-verde y conforme transcurre el tiempo la mezcla va oscureciéndose hasta alcanzar un color casi negro (azul verdoso oscuro), pero sin pasar por el color morado; además en este experimento tampoco se formó el condensado color



0.4.1.1. Identificación del cloruro.
El sulfato de color amarillo obtenido en el experimento 1 se
añadió y perlitico por doble rectificación en acetona,
obteniendo laminillas de color amarillo-brunado, pt. 280-287.
En caso de las laminillas, las laminillas se
lavaron de 200 °C para el cloruro. A las laminillas
amarillo-brunadas se les detuvo la reacción en
el intervalo después de haber estado en la acetona
por presión con presión de 100 mm Hg. El que
aparece en el catálogo.

0.5.1. CLORACIÓN DE HEXACLOROBENCENO EN OLEUM.
En cada experimento se usó el reactor con tubo de vidrio
0.5 g. de yodo, en las primeras horas se usaron
5. (0.025 mol) de hexaclorobenceno y 10. (0.025 mol)
5. (0.025 mol) de oleum. La temperatura de reacción
velocidad de reacción de 120 mm y la velocidad de flujo
cloro fue la correspondiente a 120 mm por minuto en
unidad colectora.
En la tabla 10 se indican el tiempo de reacción, gramos de
sólido recuperado y porcentaje de recuperación de cloruro.
Se usó como el punto de partida de cloración, la
potencia de recuperación de hexaclorobenceno, en cada
experimento.

La sucesión de colores por los que pasó la reacción
en los experimentos 1 y 2 se indica en la tabla cuando se
partió de hexaclorobenceno. En el caso de la
mezcla de la mezcla de reacción, aparece al minuto 13 de
reacción y al minuto 30 ya se obtuvo el color negro de la
mezcla de reacción, mientras que en los casos en que se parte
de hexaclorobenceno se necesita de una a dos horas para
alcanzar el color negro de la mezcla de reacción.
En el experimento 3 no se suministró cloro y la mezcla de
reacción, pero las demás condiciones de reacción fueron
iguales a las de los experimentos 1 y 2. En el experimento 3
se usó la temperatura de reacción en 110 °C por un tiempo
total de 3 horas. El color negro de la mezcla de reacción se
alcanzó y por lo tanto se suministró el cloro a la mezcla ya
operando hasta alcanzar el color casi negro (casi
verdoso oscuro), pero sin pasar por el color morado; además
en este experimento tampoco se formó el condensado color

0.5.2. IDENTIFICACIÓN DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE
HEXACLOROBENCENO EN OLEUM.
La Tabla No. 10 muestra los datos de la reacción de
oxidación de hexaclorobenceno en oleum. Se usó el reactor
con tubo de vidrio y se usó el punto de partida de
reacción de 120 mm y la velocidad de flujo de cloro
fue la correspondiente a 120 mm por minuto. La
temperatura de reacción fue de 110 °C. La potencia de
recuperación de hexaclorobenceno fue de 100.0 % en el caso
de la mezcla de reacción. La potencia de recuperación de
cloruro fue de 0.0 % en el caso de la mezcla de reacción.

TABLA No. 10

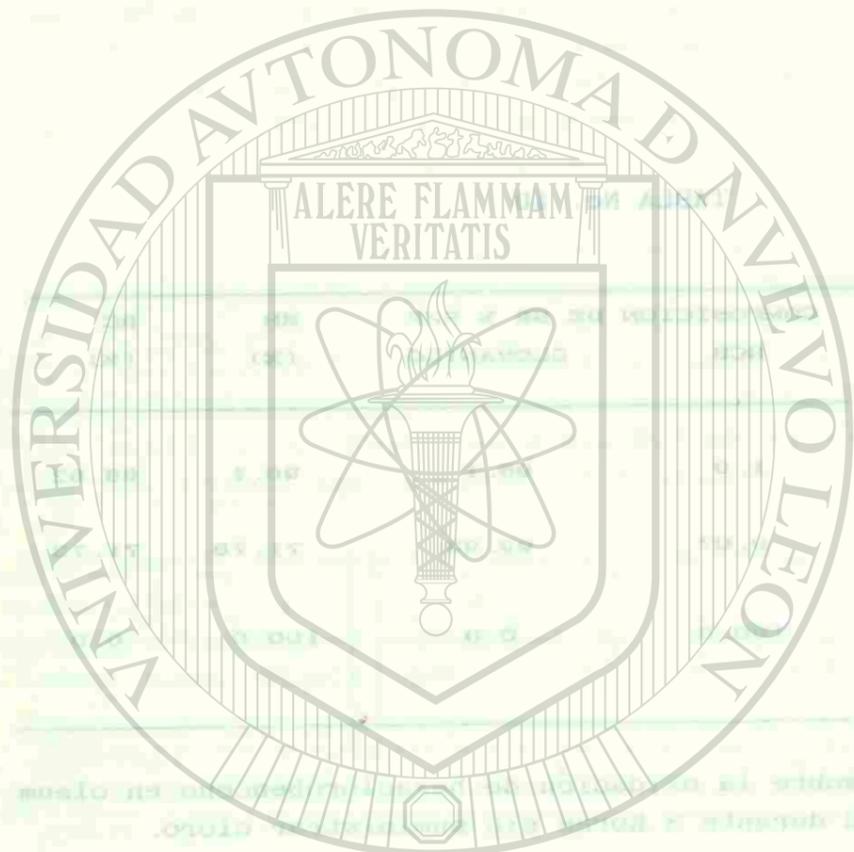
EXP	t (hr)	SR (g)	COMPOSICIÓN DE SR % P/P		RH (%)	RC (%)
			HCB	CLORANILO		
1	1	7.8	1.9	98.1	90.1	88.62
2	2	6.2	0.07	99.93	71.78	71.73
3*	0	3.5	100.0	0.0	100.0	0.0

Tabla No. 10 Datos sobre la oxidación de hexaclorobenceno en oleum
* Se calentó a 110 °C durante 3 horas sin suministrar cloro.

NOTA: t (hr) = Tiempo de cloración
SR = Sólido recuperado (seco)
RH (%) = Porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno
RC (%) = Porcentaje de rendimiento de cloruro.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

violeta en la superficie libre del reactor y/o condensador.

6.6.). ESTEQUIOMETRIA DE LA DESCLORACION OXIDATIVA DE HEXACLOROBENCENO EN OLEUM

La determinación⁵⁹ de "cloro total" y "cloro activo" por triplicado en el contenido del primer matraz-trampa (sección 5.6) arrojó los siguientes resultados:

Concentración de NaCl = 0.26 mol/L

Concentración de NaOCl = 0.28 mol/L

En el caso del tercer matraz-trampa se obtuvo:

Concentración de NaCl = 0.147 mol/L

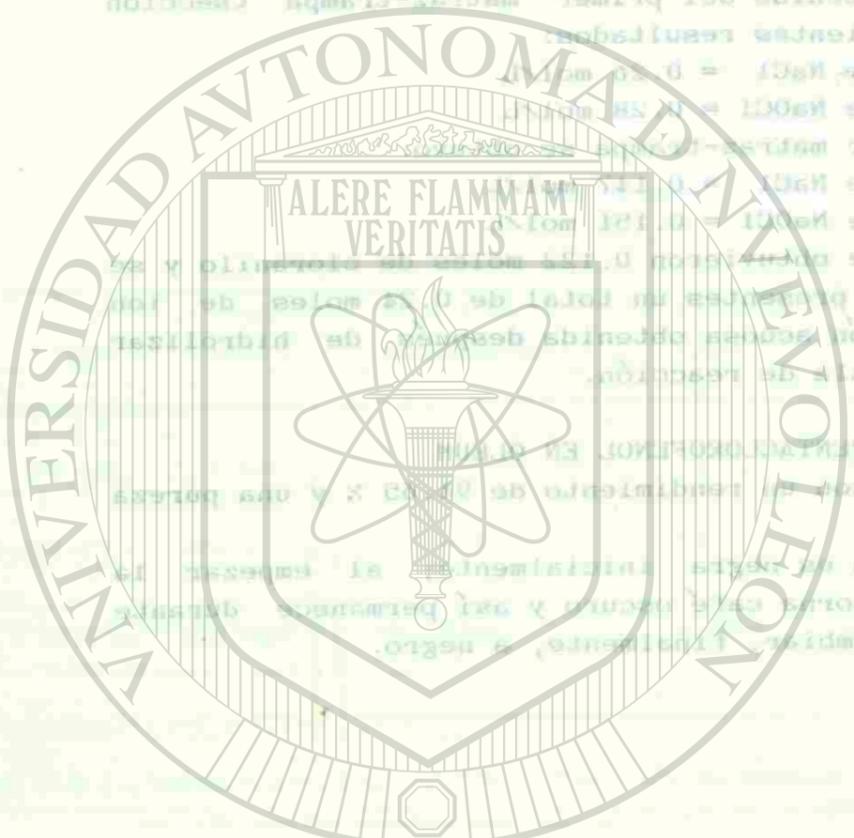
Concentración de NaOCl = 0.151 mol/L

En ese experimento se obtuvieron 0.122 moles de cloranilo y se encontró que estaban presentes un total de 0.24 moles de ion cloruro en la solución acuosa obtenida después de hidrolizar (sección 5.7) la mezcla de reacción.

6.7.). CLORACIÓN DE PENTACLOROFENOL EN OLEUM

Se obtuvo cloranilo con un rendimiento de 94.65 % y una pureza de 97 %.

La mezcla de reacción es negra inicialmente; al empezar la adición de cloro se torna café oscuro y así permanece durante 2-2 1/2 horas para cambiar, finalmente, a negro.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

VII - DISCUSIÓN

7.1.3. ANALISIS DE MUESTRAS POR CROMATOGRAFIA DE GASES

El método usado en la sección 5.3 resultó ser de gran utilidad por su precisión, exactitud y versatilidad, ya que puede aplicarse a cualquier muestra que contenga un porcentaje apreciable de cloruro de aluminio.

TABLA No. 10

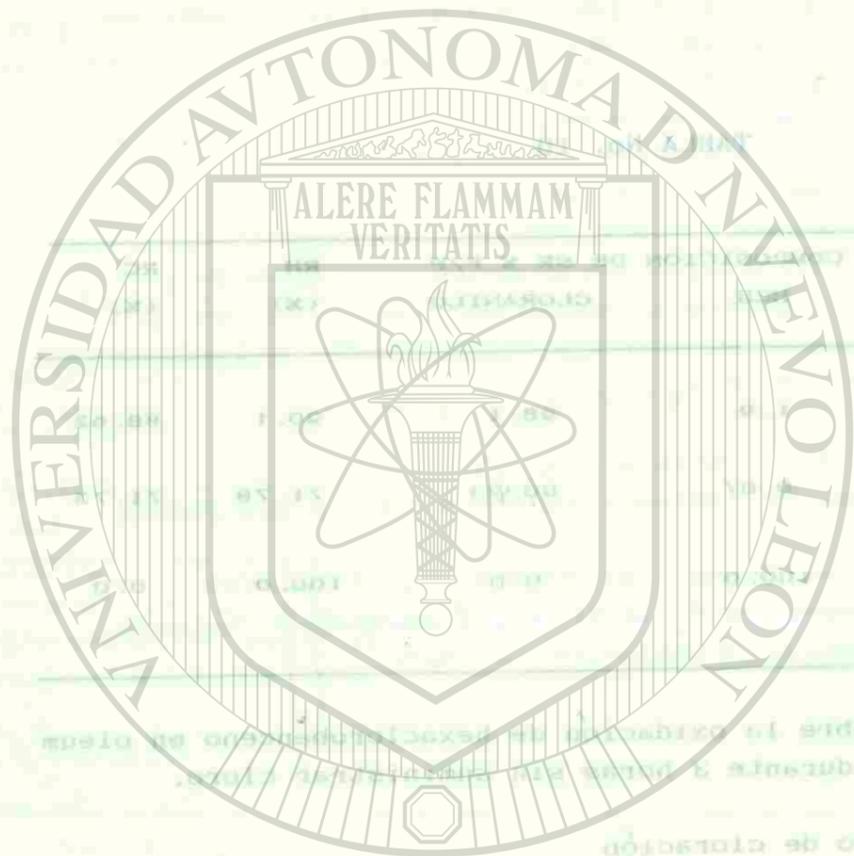
EXP	t (hr)	SR (g)	COMPOSICION DE SR % P/P		RH (%)	RC (%)
			HCB	CLORANILO		
1	1	7.8	1.9	98.1	90.1	88.52
2	2	6.2	0.07	99.93	71.78	71.73
3*	0	3.5	100.0	0.0	100.0	0.0

Tabla No. 10 Datos sobre la oxidación de hexaclorobenceno en oleum
* Se calentó a 110°C durante 3 horas sin suministrar cloro.

NOTA: t (hr) = Tiempo de cloración
SR = Sólido recuperado (seco)
RH (%) = Porcentaje de recuperación de hexaclorobenceno
RC (%) = Porcentaje de rendimiento de cloraniilo.

7.1.3. CLORACION DE PENTAFLUOROBENCENO EN ¹⁸O₂

Los resultados de estos experimentos aparecen en la Tabla No. 2. A las diferentes temperaturas de reacción empleadas (50-80°C) se le adicionó un exceso de ácido nítrico en los 150 ml de ácido



VII.- DISCUSION:

7.1.). ANALISIS DE MUESTRAS POR CROMATOGRAFIA DE GASES

El método descrito en la sección 5.3 resultó ser de gran utilidad por su precisión, exactitud y versatilidad, ya que pudo aplicarse (con una ligera modificación cuando la muestra contenía un porcentaje apreciable de cloranilo) a muestras en las que estaban presentes uno o varios de los siguientes componentes: pentacloronitrobenzono, 2,3,5,6-tetracloronitrobenzono, 2,3,4,5-tetracloronitrobenzono, hexaclorobenzono y tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo).

7.2.). CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO.

En estos medios y a temperaturas de 73-110°C no se lleva a cabo la reacción de clorodesnitración, ya que de acuerdo con los resultados reunidos en la Tabla No. 1- el sólido recuperado de las mezclas de reacción después de 3-4 horas contiene un porcentaje de HCB igual (dentro de los límites de error del método analítico) al originalmente presente como impureza en el PCNB (ver sección 6.1).

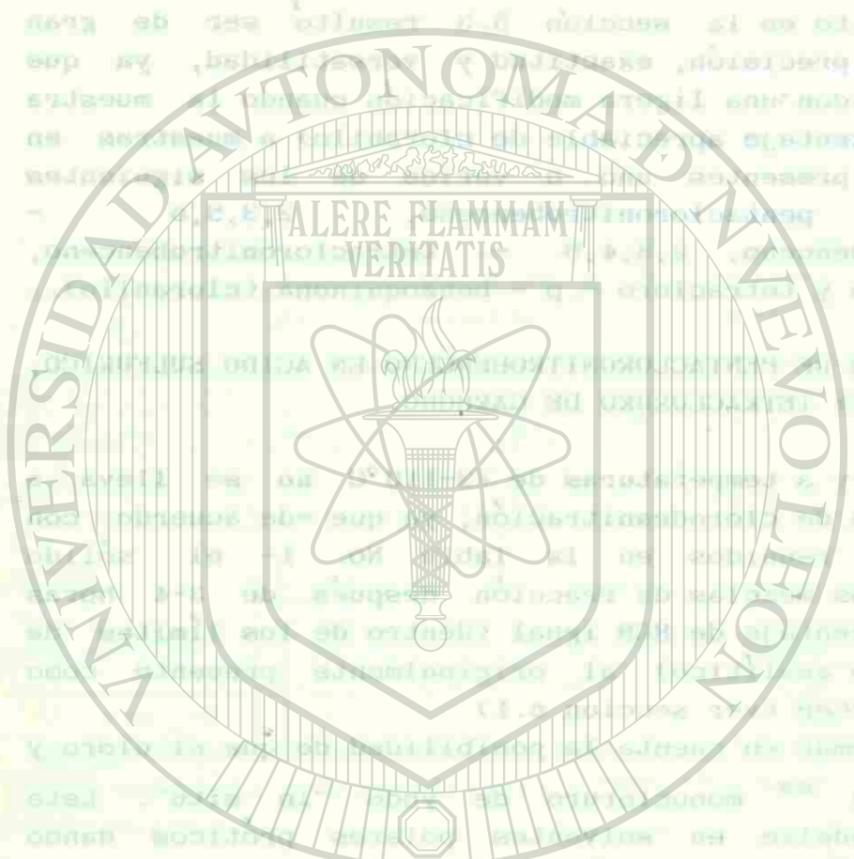
Es importante tomar en cuenta la posibilidad de que el cloro y el yodo formen ⁶⁹ monocloruro de yodo "in situ". Este compuesto se disuelve en solventes polares próticos dando soluciones de color amarillo ⁶⁹, que fué justamente el color adquirido por la mezcla de reacción al pasar el cloro a través de ella en los experimentos 1-5 (tabla No. 1).

El carácter heterogéneo de estos sistemas es posiblemente responsable -al menos parcialmente- de la ausencia de reacción.

7.3). CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN [®] ACIDO CLOROSULFONICO: SISTEMA PCNB - Cl₂ - ClSO₃H - I₂.

7.3.1.). Experimentos preliminares controlando el flujo de cloro mediante una válvula de aguja.

Los resultados de estos experimentos aparecen en la Tabla No. 2. A las diferentes temperaturas de reacción empleadas (60-80 C) los 20 g. de PCNB se disuelven en los 150 mL de ácido



clorosulfónico, formando junto con el catalizador (I_2) una solución café-rojiza. Después de 1 hora de reacción (el tiempo es menor a mayor temperatura) Se observa que la mezcla de reacción cambia paulatinamente hasta adquirir un color rojo-anaranjado (ladrillo) con separación de un sólido. Cuando se deja de agitar y se enfría la mezcla de reacción se obtiene una solución roja transparente y un precipitado color blanco, siendo éste el color del sólido recuperado.

De una consideración de los resultados reunidos en la tabla No. 15 se puede concluir que al aumentar la temperatura de reacción se incrementa la conversión de pentacloronitrobenzeno a hexaclorobenceno, es decir, incrementa la velocidad de la reacción de clorodesnitración.

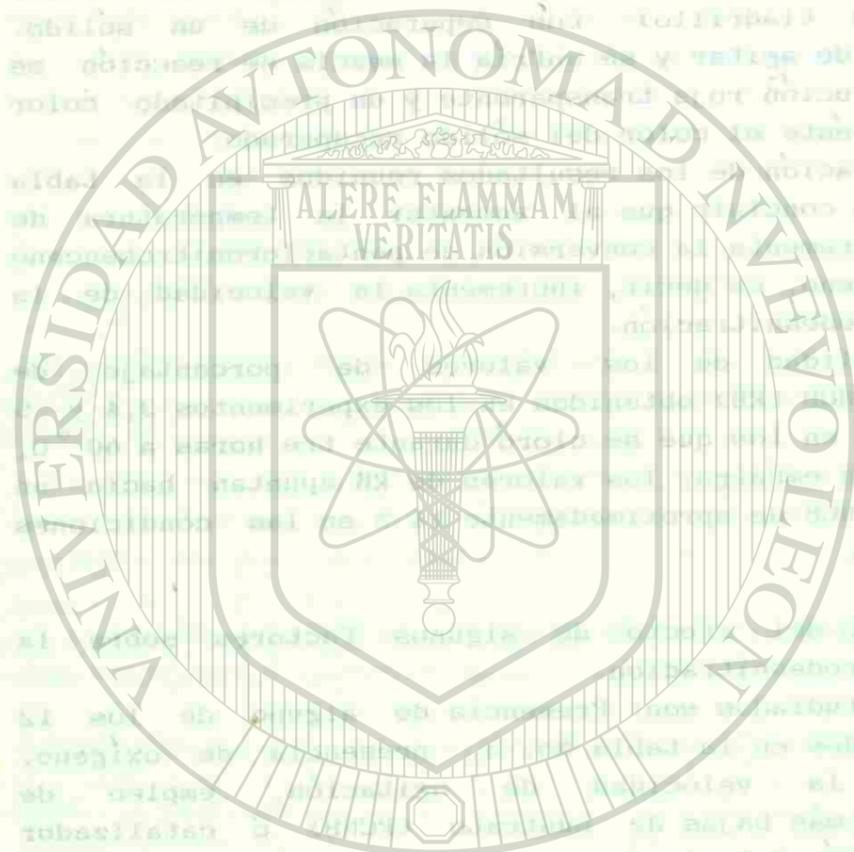
La reproducibilidad de los valores de porcentaje de rendimiento de HCB (RH) obtenidos en los experimentos 3,4 y 5 (tabla No. 15), en los que se cloró durante tre horas a $60^\circ C$, no es buena. Sin embargo, los valores de RH apuntan hacia un rendimiento de HCB de aproximadamente 14 % en las condiciones arriba anotadas.

7.3.2.) Estudio del efecto de algunos factores sobre la reacción de clorodesnitración.

Los factores estudiados son: Presencia de alguno de los 12 aditivos mostrados en la tabla No. 3, presencia de oxígeno, incremento en la velocidad de agitación, empleo de concentraciones más bajas de sustrato (PCNB) ó catalizador (I_2) y eliminación del cloro.

7.3.2.1.). Efecto de aditivos: Experimentos con control de flujo del cloro mediante válvula de aguja.

La mayoría de los aditivos mostrados en la tabla No. 3 fueron escogidos porque poseen características que les permiten acelerar o inhibir reacciones homolíticas, es decir, reacciones en que participan radicales libres. Así, el 2,2'-azobis - 2 - metilpropionitrilo es ampliamente utilizado como iniciador ⁷⁰ de reacciones homolíticas y tanto el 2,6 - di - terbutil - 4 - metilfenol como el 3,5 - di - terbutil - 4 - hidroxianisol han sido empleados para interrumpir reacciones en cadena ⁷⁰ (aún en sistemas en que el solvente es ácido clorosulfónico⁷¹). También el oxígeno es capaz de inhibir ciertas reacciones homolíticas ^{60,71,72}.



Todos los experimentos reportados en la tabla No. 4 fueron llevados a cabo en condiciones estandarizadas, empleándose las mismas que para los experimentos 3,4 y 5 de la tabla No. 2. Aunque el control de flujo de cloro no es muy adecuado, se espera obtener un valor cercano a 14 por ciento de hexaclorobenceno si el aditivo no tiene ningún efecto sobre la velocidad de la reacción de clorodesnitración (ver apartado 7.3.1.).

Los resultados consignados en la tabla No. 4 sugieren efectos de inhibición para los aditivos Nos. 5 y 6 (los fenoles bloqueados) y de aceleración en el caso del aditivo No. 7 (difenilmetano).

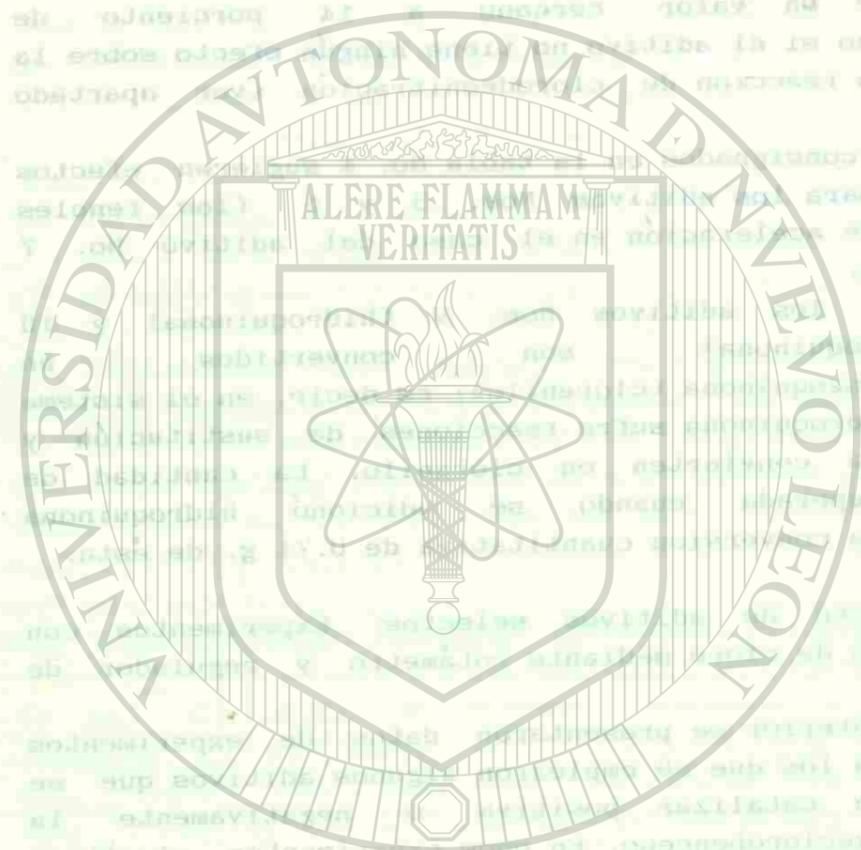
Por otra parte, los aditivos Nos. 9 (hidroquinona) y 10 (tetraclorohidroquinona) son convertidos en tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo); es decir, en el sistema estudiado la hidroquinona sufre reacciones de sustitución y oxidación que la convierten en cloranilo. La cantidad de cloranilo recuperada cuando se adicionó hidroquinona corresponde a la conversión cuantitativa de 0.71 g. de ésta.

7.3.2.2.). Efecto de aditivos selectos: Experimentos con control de flujo de cloro mediante rotámetro y regulador de presión.

En la sección anterior se presentaron datos de experimentos (tabla No. 4) en los que se emplearon algunos aditivos que se pensaba podrían catalizar positiva o negativamente la formación de hexaclorobenceno. En esos experimentos el flujo de cloro se controló con el número de burbujas formadas en la unidad colectora del exceso de cloro; como fué necesario abrir o cerrar la válvula de aguja para mantener el flujo aproximadamente constante la reproducibilidad de los resultados fué baja.

De entre los aditivos empleados se seleccionaron tres para hacerlos reaccionar con un flujo de cloro de 0.37 g/min, controlado por un regulador para materiales corrosivos y un rotámetro.

Los aditivos escogidos fueron aquéllos en que se había obtenido una conversión a hexaclorobenceno mínima y máxima: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (aditivo 5) y difenilmetano (aditivo 7), reespectivamente; además se seleccionó al hexacloro-1,3-butadieno (aditivo 4) como control ("testigo") porque con él se obtuvo un producto con un contenido de



hexaclorobenceno intermedio.

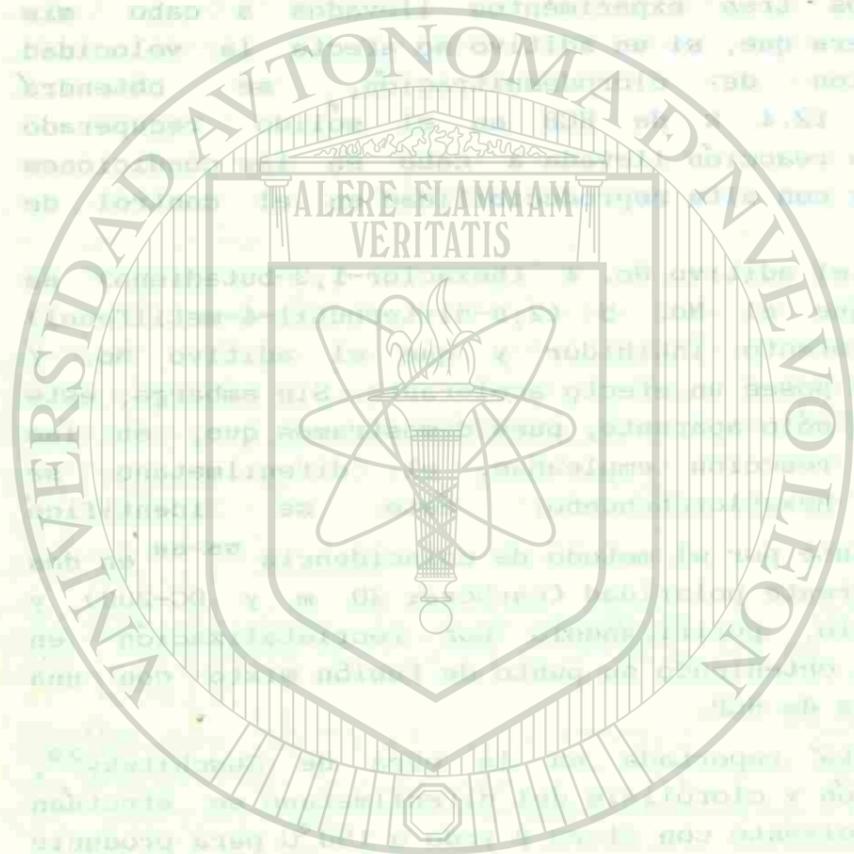
La Tabla No.5 contiene los resultados de los experimentos que se efectuaron con un buen control del flujo de cloro (0.37 g/min).

Considerando los tres experimentos llevados a cabo sin aditivo, se espera que, si un aditivo no afecta la velocidad de la reacción de clorodesnitración, se obtendrá aproximadamente 12.4 % de HCB en el sólido recuperado al término de la reacción llevada a cabo en las condiciones estandarizadas y con alta reproducibilidad en el control de flujo del cloro.

Se concluye que el aditivo No. 4 (hexaclor-1,3-butadieno) no tiene efecto, que el No. 5 (2,6-di-terbutil-4-metilfenol) tiene un ligero efecto inhibitor y que el aditivo No. 7 (difenilmetano) posee un efecto acelerante. Sin embargo, este ultimo efecto es sólo aparente, pues demostramos que, en las condiciones de reacción empleadas, el difenilmetano se convierte en hexaclorobenceno; éste se identificó cromatográficamente por el metodo de coincidencia ⁵⁶⁻⁵⁸ en dos columnas de diferente polaridad (carbowax 20 m y DC-200) y además aislándolo, purificándolo por recristalización en benceno-etanol y obteniendo su punto de fusión mixto con una muestra auténtica de HCB.

Esta reacción esta reportada en la obra de Suschitzky²³, donde la cloración y clorólisis del difenilmetano se efectúan en ausencia de solvente con cloro y yodo a 150°C para producir hexaclorobenceno, tetracloruro de carbono y acido clorhídrico; mientras que en la presente investigación, utilizando como solvente al acido clorosulfónico la temperatura de reacción empleada fué de solamente 60°C, comprobándose que el sistema cloro-yodo-acido clorosulfónico es un poderoso agente clorante ⁷⁷.

Cuando se usó aire como aditivo (experimento 25) se produjo un abatimiento apreciable en el porcentaje de HCB del sólido recuperado, pero es arriesgado afirmar que tal abatimiento se debe al efecto inhibitor del oxígeno, pues el aire puede haber arrastrado catalizador (probablemente ⁶⁹ como ICl) y -como se muestra en las secciones 7.3.2.3 y 7.3.4.2- la velocidad de clorodesnitración puede ser fuertemente afectada por la concentración de catalizador.



7.3.2.3.). Efectos de concentración y experimentos de control. Los resultados obtenidos en estos experimentos, así como las variaciones introducidas en el procedimiento estándar aparecen en la tabla No. 6.

En estos experimentos (exceptuando el 29) se mantuvo un flujo de cloro constante utilizando regulador y rotámetro (0.37 g/min). También aquí esperaríamos obtener aproximadamente 12.4 % de HCB en el sólido recuperado si el cambio introducido no afecta la velocidad de la reacción de clorodesnitración, como efectivamente se observa en el experimento 26. En cambio, la disminución de la concentración de catalizador (yodo) por un factor de 4 en el experimento 27 provoca un abatimiento en la velocidad de la clorodesnitración por un factor de 3.

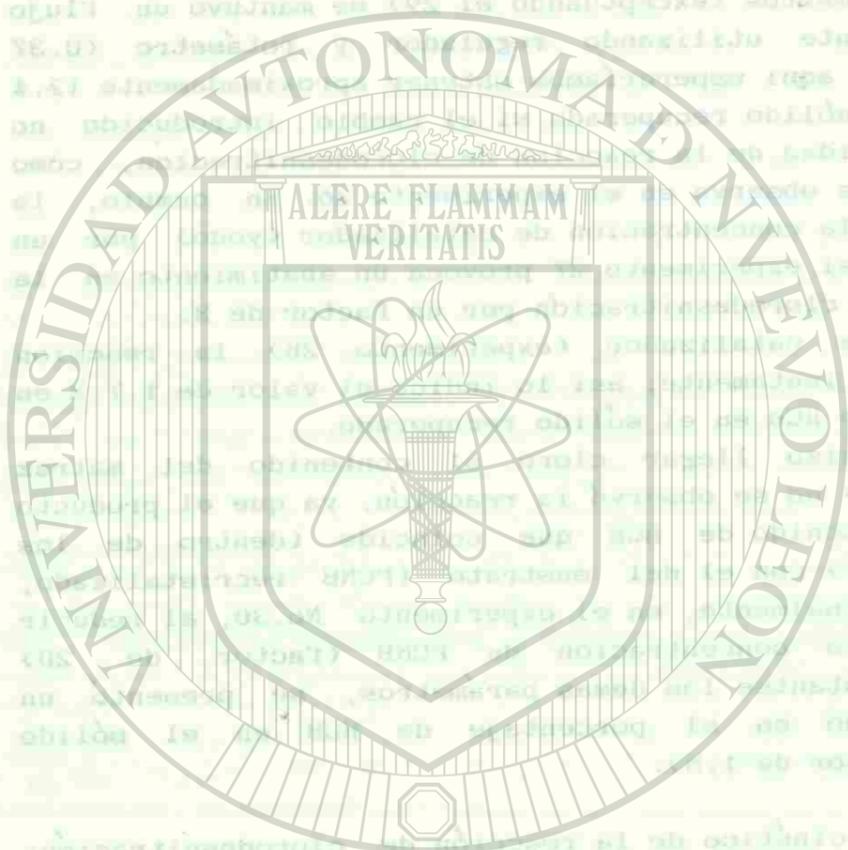
En ausencia de catalizador (experimento 28) la reacción transcurrió muy lentamente; así lo indica el valor de 1.7 % en el porcentaje de HCB en el sólido recuperado.

Cuando no se hizo llegar cloro al contenido del matraz (experimento 29) no se observó la reacción, ya que el producto presenta un contenido de HCB que coincide (dentro de los límites de error) con el del sustrato (PCNB recristalizado, sección 6.1). Finalmente, en el experimento No.30, al reducir drásticamente la concentración de PCNB (factor de 20) manteniendo constantes los demás parámetros, se presentó un aumento moderado en el porcentaje de HCB en el sólido recuperado (factor de 1.5).

7.3.3.) Estudio cinético de la reacción de clorodesnitración: Sistema $PCNB-Cl_2 - ClSO_3H - I_2$.

7.3.3.1.). Tratamiento matemático de los datos experimentales. Los datos de concentración de pentacloronitrobenzoceno C_p , concentración de hexaclorobenceno C_H y tiempo t , de cada uno de los experimentos de la tabla No. 7 se ajustaron con el método de mínimos cuadrados, ensayando para cada conjunto de "m" pares de datos polinomios de primer, segundo y/o tercer grado.

La función polinomial que tuvo una desviación estándar residual (DSR) menor en el ajuste de los datos de tiempo (hr) versus concentración (mol/L) de cada uno de los experimentos de la tabla No. 7 fue una función de primer grado, es decir, la ecuación de una línea recta de tipo $Y = b_0 + b_1X$, exceptuando el experimento 34 en el cual la DSR fue



ligeramente menor para un polinomio de segundo grado.

En las tablas Nos. 11 y 12 se resumen las funciones ajustadas de concentración de pentacloronitrobenzono contra tiempo de cloración (C_p vs t) y de concentración de hexaclorobenzono contra tiempo de reacción (C_H vs t), respectivamente.

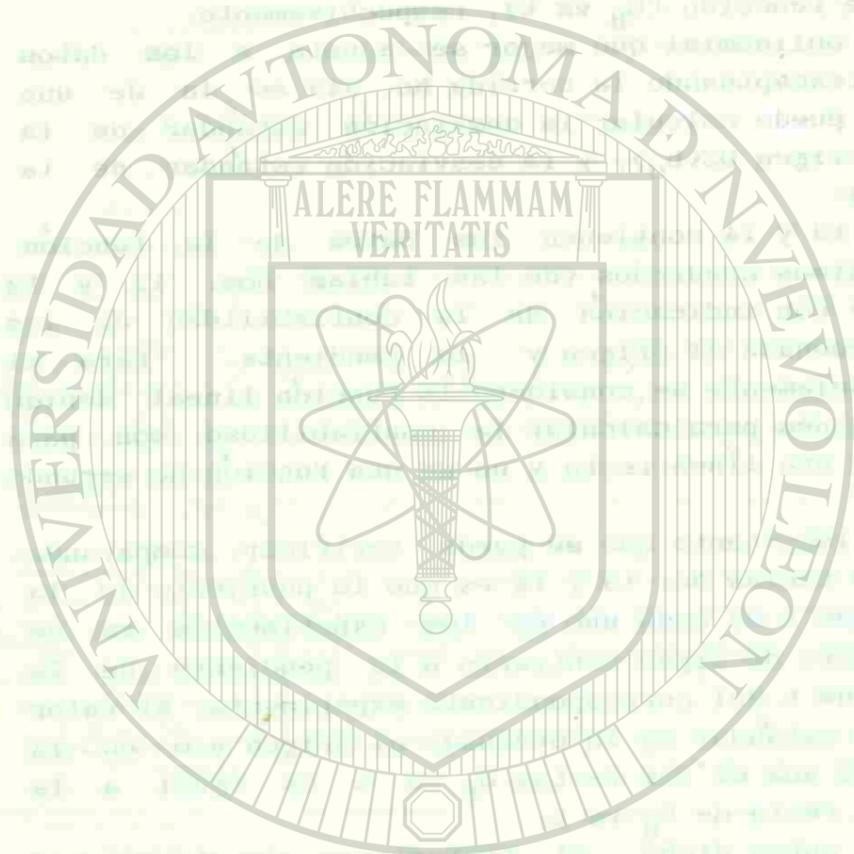
Como la función polinomial que mejor se ajusta a los datos experimentales (exceptuando la corrida No. 34) es la de una línea recta, se puede calcular la desviación estándar de la ordenada en el origen $DS(b_0)$, y la desviación estándar de la pendiente $DS(b_1)$.

Las tablas Nos. 13 y 14 contienen los datos de la función ajustada por mínimos cuadrados (de las tablas Nos. 11 y 12 respectivamente) con indicación de la confiabilidad de los valores de la ordenada al origen y la pendiente. Para el experimento 34 solamente se consideró la función lineal debido a que las ecuaciones para calcular la confiabilidad son para uso exclusivo de una línea recta y no de una función de segundo grado.

Una observación importante que se puede verificar comparando los datos de las tablas No. 13 y 14 es que la pendiente de la recta de C_p versus t de cada uno de los experimentos es de igual magnitud pero de signo contrario a la pendiente de la recta de C_H versus t del correspondiente experimento. El valor de la desviación estándar en la ordenada al origen y/o en la pendiente de cada una de las rectas C_p vs t es igual a la desviación de la recta de C_H vs t .

De acuerdo a lo antes dicho, el tratamiento de los datos puede basarse únicamente sobre los valores de C_p vs t o los valores de C_H vs t .

Aunque la desviación estándar residual DS_R de la tabla No. 11 es máxima para el experimento 35, cuando se calculan las desviaciones estándar de la ordenada al origen y la pendiente el experimento con mayor desviación en la pendiente es el No. 34; este cambio se debe a que en el experimento 35 se tienen datos hasta la sexta hora de cloración, ya que la desviación estándar en la ordenada al origen o en la pendiente se acentúa si no se considera el total de los pares de datos de C_p vs t y solamente se toman en cuenta los pares de datos hasta la tercera hora de cloración.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA No. 11

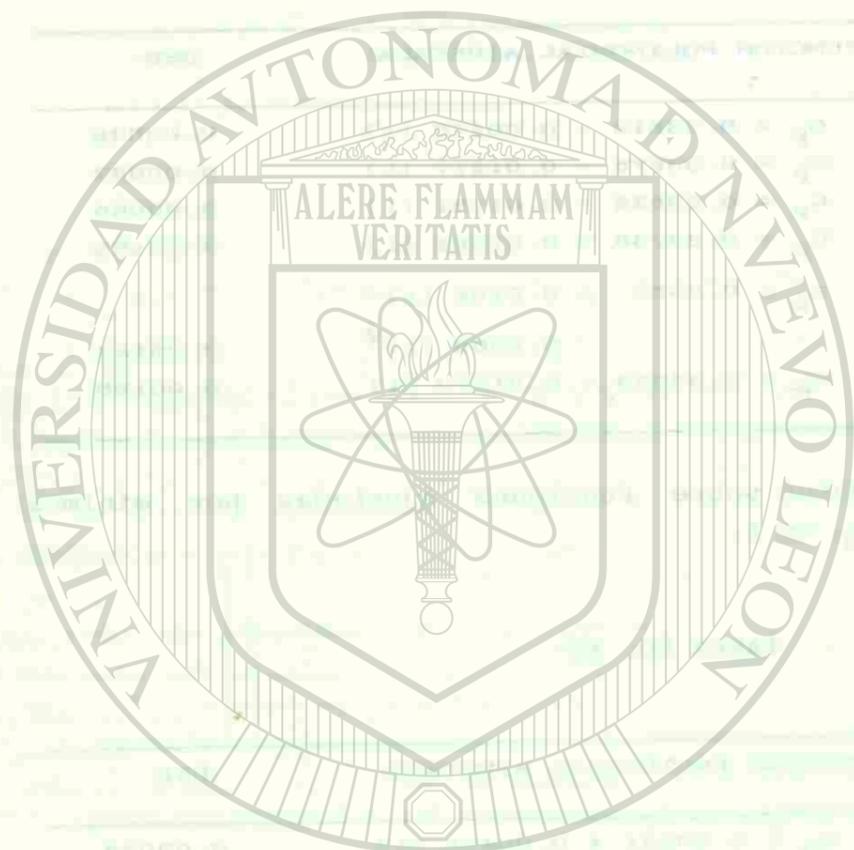
EXP	FUNCION POLINOMIAL AJUSTADA:	DSR
31	$C_P = 0.33618 - 0.00475 (t)$	0.00038
32	$C_P = 0.33675 - 0.01277 (t)$	0.00082
33	$C_P = 0.33626 - 0.01181 (t)$	0.00056
34	$C_P = 0.33738 - 0.01352 (t)$	0.00159
	σ^2 $C_P = 0.3365 - 0.0108 (t) -$ $0.0009 (t)^2$	0.00132
35	$C_P = 0.33523 - 0.01070 (t)$	0.00185

Tabla No. 11.- Datos sobre funciones ajustadas por mínimos cuadrados para C_P vs t.

TABLA No. 12

EXP	FUNCION POLINOMIAL AJUSTADA:	DSR
31	$C_H = 0.00231 + 0.00475 (t)$	0.00038
32	$C_H = 0.00175 + 0.01277 (t)$	0.00082
33	$C_H = 0.00223 + 0.01181 (t)$	0.00056
34	$D_H = 0.00111 + 0.01352 (t)$	0.00159
	σ^2 $C_H = 0.002 + 0.0108 (t) +$ $0.00091 (t)^2$	0.00132
35	$C_H = 0.00327 + 0.01070 (t)$	0.00185

Tabla No. 12.- Datos sobre funciones ajustadas por mínimos cuadrados para C_H vs t.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA No. 13

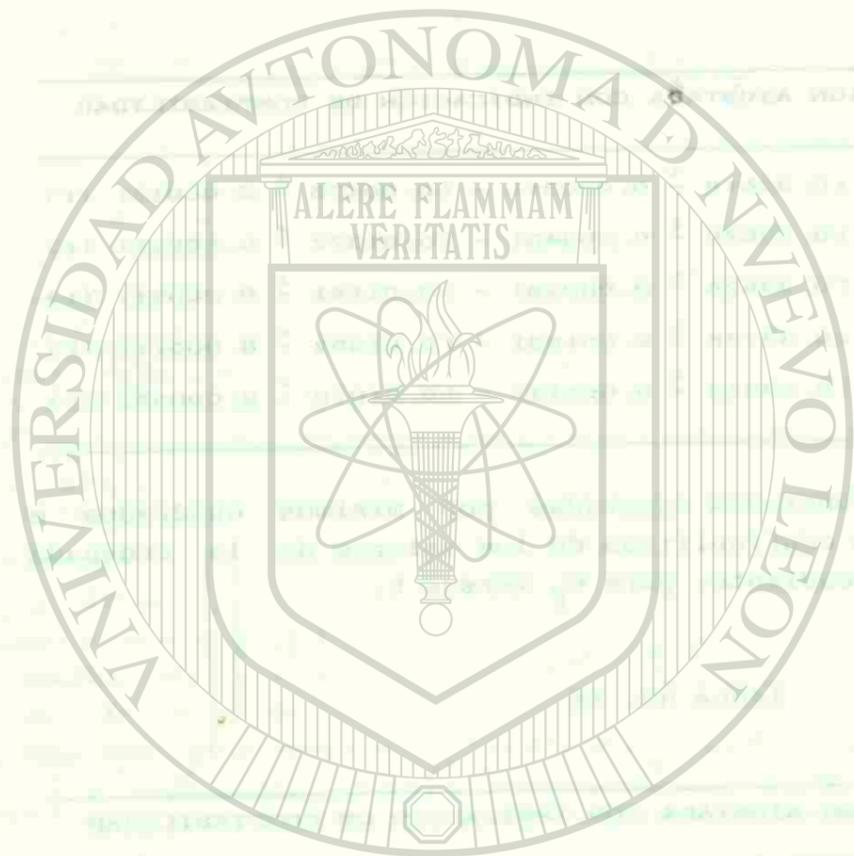
EXP	FUNCION AJUSTADA CON INDICACION DE CONFIABILIDAD
31	$C_P = [0.33618 \pm 0.00031] - [0.00475 \pm 0.00017] (t)$
32	$C_P = [0.33675 \pm 0.00045] - [0.01277 \pm 0.00028] (t)$
33	$C_P = [0.33626 \pm 0.00038] - [0.01181 \pm 0.00021] (t)$
34	$C_P = [0.33738 \pm 0.00133] - [0.01352 \pm 0.00071] (t)$
35	$C_P = [0.33623 \pm 0.00112] - [0.01070 \pm 0.00035] (t)$

Tabla No. 13.- Funciones ajustadas por mínimos cuadrados e indicación de la confiabilidad de los valores de la ordenada al origen y de pendiente, para C_P versus t .

TABLA No. 14

EXP	FUNCION AJUSTADA CON INDICACION DE CONFIABILIDAD
31	$C_H = [0.00231 \pm 0.00031] + [0.00475 \pm 0.00017] (t)$
32	$C_H = [0.00175 \pm 0.00045] + [0.01277 \pm 0.00028] (t)$
33	$C_H = [0.00223 \pm 0.00038] + [0.01181 \pm 0.00021] (t)$
34	$C_H = [0.00111 \pm 0.00133] + [0.01352 \pm 0.00071] (t)$
35	$C_H = [0.00327 \pm 0.00112] + [0.00112 \pm 0.00035] (t)$

Tabla No. 14.- Funciones ajustadas por mínimos cuadrados e indicación de la confiabilidad de los valores de la ordenada al origen y la pendiente, para C_H versus t .



En la tabla No. 15 se acomodaron los datos de C_p vs t , tomados de la tabla No. 7, para calcular la desviación estándar D , la media M y desviación estándar relativa DR respecto a la media para los resultados de las muestras analizadas cada media hora hasta la tercer hora de cloración. Se exceptúan: el experimento 31 porque se efectuó a 50°C , mientras que los demás se hicieron a 60°C y el experimento 34 por haber tenido una desviación máxima en la pendiente de la recta.

Los datos de la tabla No. 15 (C_p versus t), excepto los resultados obtenidos a la tercera hora de cloración (ya que éstos tienen una desviación estándar relativa considerablemente mayor que la de las demás muestras), se ajustaron por el método de mínimos cuadrados resultando la siguiente función:

$$C_p = 0.33634 - 0.01207 (t) \quad (6)$$

con desviación estándar residual $DSR = 0.00057$, desviación estándar de la ordenada al origen $DS (b_0) = 0.00042$ y desviación estándar de la pendiente $DS (b_1) = 0.00027$.

En conclusión, la función que mejor expresa la relación entre C_p y t durante las primeras 2.5 horas de reacción es la ecuación (6), en la cual se indica la confiabilidad de los valores de la pendiente y ordenada al origen.

$$C_p = 10.33634 \pm 0.000421 - 10.01207 \pm 0.000271 (t) \quad (7)$$

7.3.3.2.). Determinación del orden de la reacción de clorodesnitración.

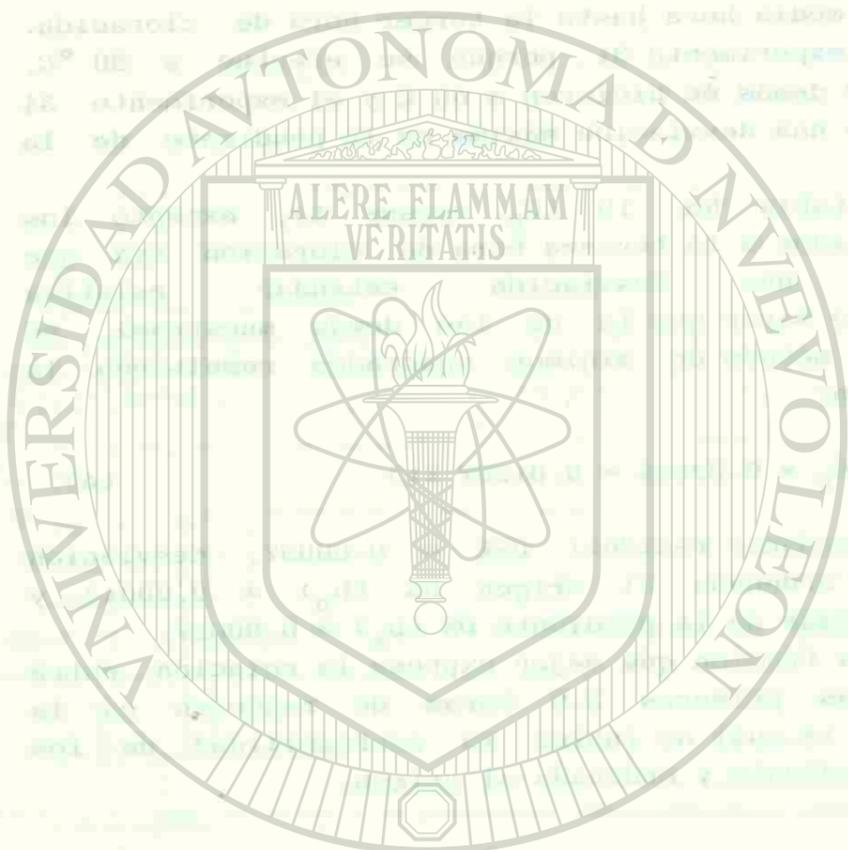
Para muchas reacciones^{73,75} la expresión de velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición: ®

$$r_i = f_1 (\text{temperatura}) \cdot f_2 (\text{composición}) \quad (8)$$

o, a temperatura constante, como:

$$r_i = k \cdot f_2 (\text{composición}) \quad (9)$$

donde: r_i es la velocidad de cambio en la concentración del componente i .



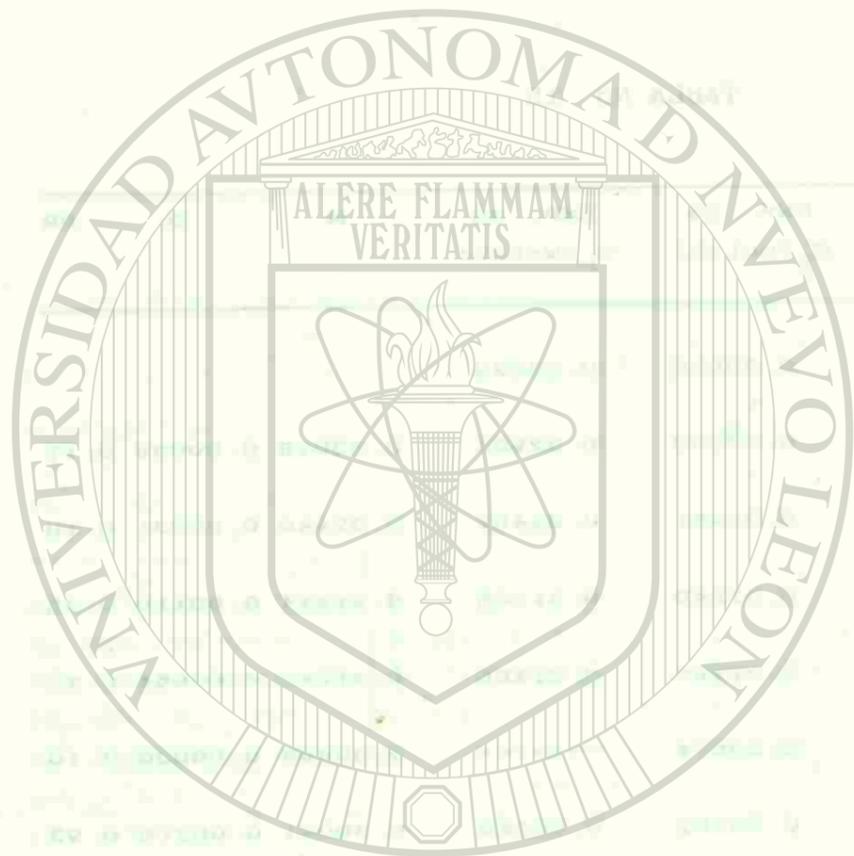
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA No. 15

t (hr)	EXP. 32 C_p (mol/L)	EXP. 33 C_p (mol/L)	EXP. 35 C_p (Mol/L)	M	D	DR
0	0.33620	0.33620	0.33620			
0.5	0.33049	0.33053	0.32982	0.33028	0.00039	0.12
1.0	0.32458	0.32461	0.32402	0.32440	0.00031	0.10
1.5	0.31591	0.31845	0.31905	0.31814	0.00110	0.35
2.0	0.31167	0.31286	0.31266	0.31240	0.00064	0.20
2.5	0.30616	0.30574	-----	0.30595	0.00030	0.10
3.0	0.29724	0.30152	0.30246	0.30041	0.00278	0.93

Tabla No. 15.- Datos sobre los cálculos de la media M, desviación estándar D y desviación estándar relativa respecto a la media DR, para los resultados de las muestras analizadas cada media hora en los experimentos 32, 33 y 35.



Una manera simple de representar la velocidad de desaparición del pentacloronitrobenzono ($-r_p$) cuando se mantienen constantes la concentración de catalizador y el flujo de cloro en la reacción de clorodesnitración del pentacloronitrobenzono es:

$$-r_p = k'(C_p)^n = -\frac{dC_p}{dt} \quad (10)$$

o, en función de la velocidad de aparición del hexaclorobenzono (r_H), como:

$$r_H = k'(C_p)^n = \frac{dC_H}{dt} \quad (11)$$

donde k' es el coeficiente cinético que probablemente engloba una función de la concentración de ICl y/o Cl_2 ; C_p es la concentración de pentacloronitrobenzono, C_H es la concentración de hexaclorobenzono, n es el orden de la

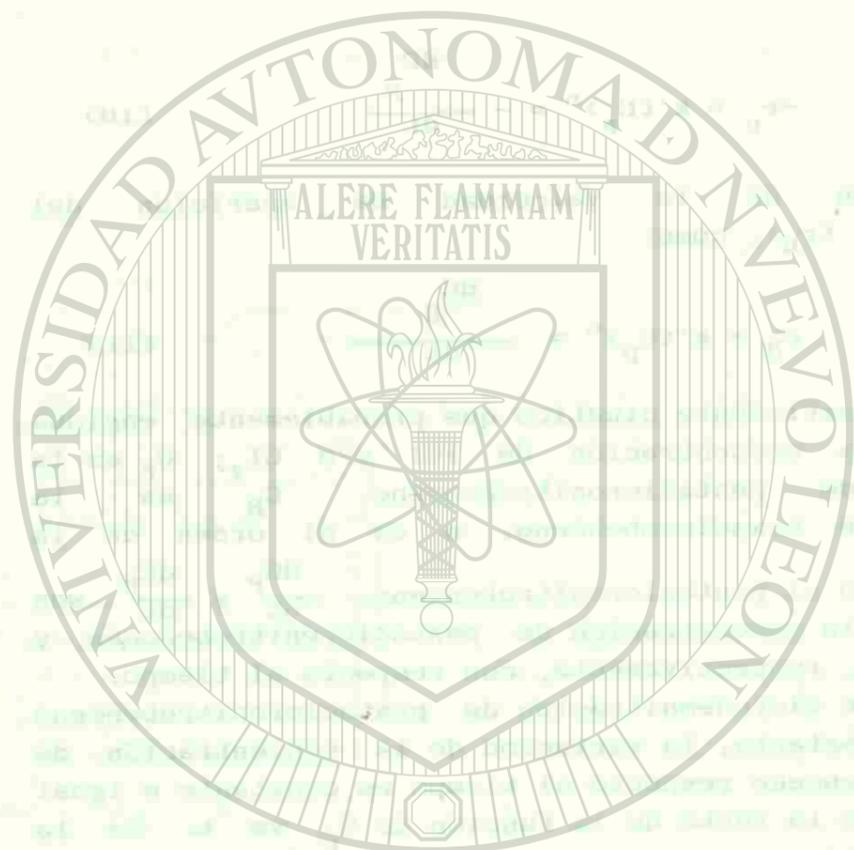
reacción respecto al pentacloronitrobenzono, $\frac{dC_p}{dt}$ y $\frac{dC_H}{dt}$ son la variación de la concentración de pentacloronitrobenzono y hexaclorobenzono, respectivamente, con respecto al tiempo.

En la reacción de clorodesnitración de pentacloronitrobenzono a temperatura constante, la variación de la concentración de pentacloronitrobenzono respecto al tiempo es constante e igual a la pendiente de la recta de la función de C_p vs t . De la ecuación 10 se tiene que:

$$-r_p = -\frac{dC_p}{dt} = k'(C_p)^n = \text{constante} \quad (12)$$

Para que el término $k'(C_p)^n$ se mantenga constante con la variación de la concentración de pentacloronitrobenzono durante el transcurso de la reacción, es necesario que el exponente "n" sea igual a cero, es decir, el orden de la reacción respecto al pentacloronitrobenzono es igual a cero ($n = 0$). De la ecuación 12:

$$-r_p = -\frac{dC_p}{dt} = k' = \text{constante} \quad (13)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El valor de la constante k' cuando la temperatura de la reacción es de 50°C es igual a la pendiente de la ecuación del experimento 31 (tabla No. 13):

$$-\frac{dC_p}{dt} = k'_{50} = 0.00475 \pm 0.00017 \text{ mol}/(\text{L hr}) \quad (14)$$

y si la reacción se efectúa a 60°C la constante k' es igual a la pendiente de la ecuación (7).

$$-\frac{dC_p}{dt} = k'_{60} = 0.01207 \pm 0.00027 \text{ mol}/(\text{L hr}) \quad (15)$$

7.3.3.3.). Cálculo de la energía de activación E y factor de frecuencia k_0 .

En la gran mayoría de las reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura k (ecuación 9) se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

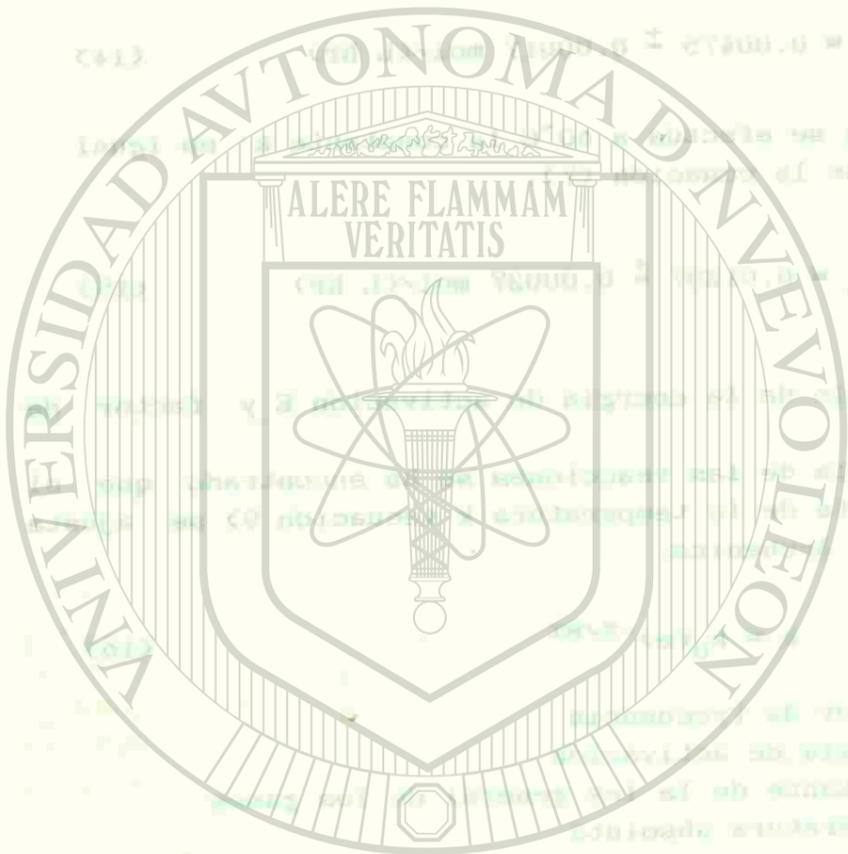
$$k = k_0(e)^{-E/RT} \quad (16)$$

- Donde: k_0 = Factor de frecuencia
 E = Energía de activación
 R = Constante de la ley general de los gases
 T = Temperatura absoluta

Con base en la ecuación 16 y en los valores de los coeficientes cinéticos más confiables con que se cuenta (es decir, los correspondientes a 50 y 60°C ; ver ecuaciones 14 y 15) pueden calcularse la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (k_0), obteniéndose los valores

$$E = 20,590 \text{ cal/mol}; \quad k_0 = 3.8 \times 10^{11} \text{ mol}/(\text{L.h.}) \quad \text{®}$$

Es decir, si se cumple la ecuación de Arrhenius en este sistema (lo cual no podemos asegurar por haber trabajado sólo a dos temperaturas), la expresión de velocidad para la reacción de clorodesnitración del PCNB en ácido clorosulfúrico-yodo cuando se mantiene constante la concentración de yodo en 1% p/p con respecto al sustrato orgánico inicialmente presente y el flujo de cloro en 0.37



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

g./min., será:

$$r = k' = 3.8 \times 10^{11} (e)^{-20,590/RT} \text{ mol/(L.h.)} \quad (17)$$

El coeficiente cinético k' evaluado de esta manera corresponde a una reacción de pseudo cero orden respecto al pentacloronitrobenzono, ya que existe evidencia de que la velocidad de la reacción se incrementa al aumentar la concentración de yodo inicialmente añadido a la mezcla de reacción (véanse las secciones 7.3.2.3. y 7.4.) y posiblemente dicha velocidad se ve afectada también por la velocidad del flujo de cloro suministrado a la mezcla de reacción.

En la sección 7.4 se presentan evidencias de que la velocidad de la reacción depende de la concentración del monocloruro de yodo elevada al cuadrado; el efecto de la concentración de cloro no se estudió.

7.3.4. Estudio cinético de la reacción de clorodesnitración:

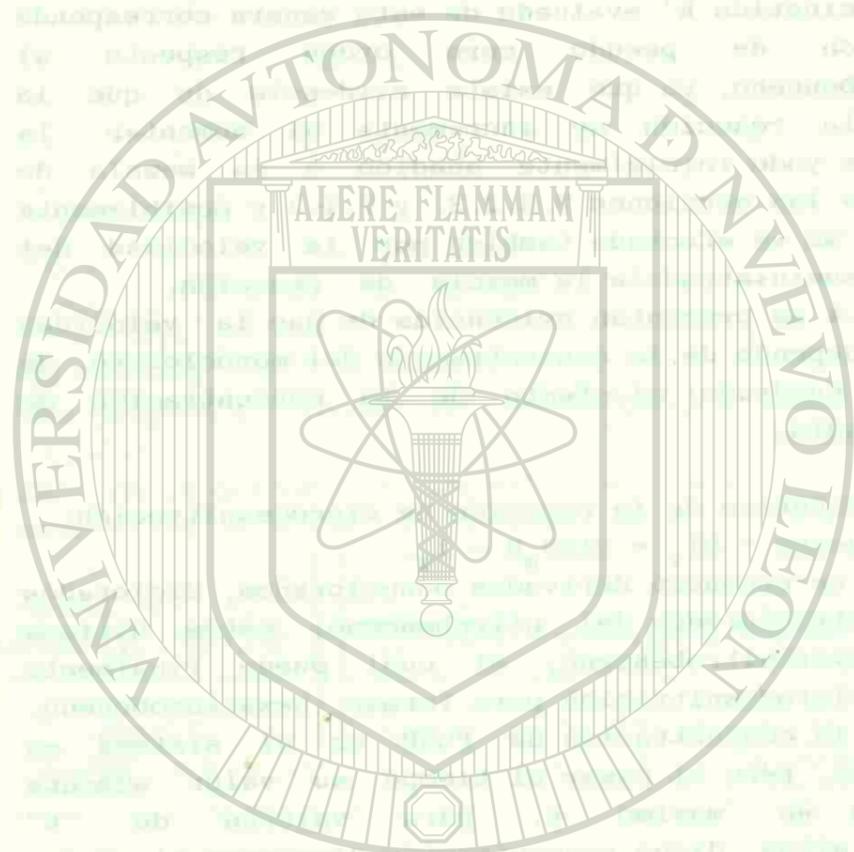
Sistema nitrobenzono - Cl_2 - ClSO_3H - I_2 .

En este sistema se producen derivados monoclorados, diclorados triclorados y tetraclorados del nitrobenzono; estos últimos originan pentacloronitrobenzono, el cual puede finalmente reaccionar por clorodesnitración para formar hexaclorobeneno. De esta manera, la concentración de PCNB en el sistema es inicialmente nula, pero al pasar el tiempo su valor aumenta hasta llegar a un máximo y, para valores de "t" suficientemente altos, dicha concentración disminuye al dejar de formarse PCNB a partir de los tetracloronitrobenzenos y continuar convirtiéndose en HCB por clorodesnitración.

Si la velocidad de la reacción de clorodesnitración es efectivamente de orden cero en PCNB, como concluimos en la sección 7.3.3.2, ese mismo orden cero deberá ser observado en sistemas cinéticamente más complejos en los cuales la concentración de PCNB varíe por participar este sustrato en dos o más reacciones simultáneamente ⁷⁵

7.3.4.1. Determinación del orden cinético en PCNB.

En la tabla No. 8 se incluyeron únicamente los resultados correspondientes a alícuotas cuyo análisis por cromatografía de gases arrojó porcentajes de área mayores de 99 al sumar las contribuciones correspondientes al PCNB,



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2,3,5,6-tetracloronitrobenzoceno (TCNB1),
2,3,4,5-tetracloronitrobenzoceno (TCNB2) y HCB.

Al ajustar los datos de concentración de hexaclorobenceno (% peso) contra tiempo de reacción (horas) por el método de mínimos cuadrados a una función polinomial de orden "n", se obtiene una desviación estándar residual (DSR) mínima cuando la función polinomial es de primer grado (línea recta).

El ajuste óptimo de los datos se obtiene, al igual que cuando se parte de pentacloronitrobenzoceno, si no se consideran los últimos datos de cada experimento, pues la desviación estándar residual de la función lineal correspondiente a cada experimento es todavía más baja; posiblemente esta variación en los últimos datos sea debida a arrastre de catalizador.

Así, al ajustar por mínimos cuadrados los datos de concentración de hexaclorobenceno (%p/p) contra el tiempo de cloración (horas), de la tabla No. 8 a una función polinomial de primer grado y calcular la desviación estándar de la ordenada al origen y de la pendiente se obtiene que:

a).- Cuando se utilizaron 0.05 g de yodo (experimento 2), para los 3 datos tabulados la ecuación ajustada con indicación de la variabilidad de sus parámetros es:

$$C_H = [-0.371 \pm 0.143] + 10.181 \pm 0.025] (t) \quad (18)$$

b).- Para el experimento 3, con 0.2 g de yodo, los datos tabulados se ajustaron a:

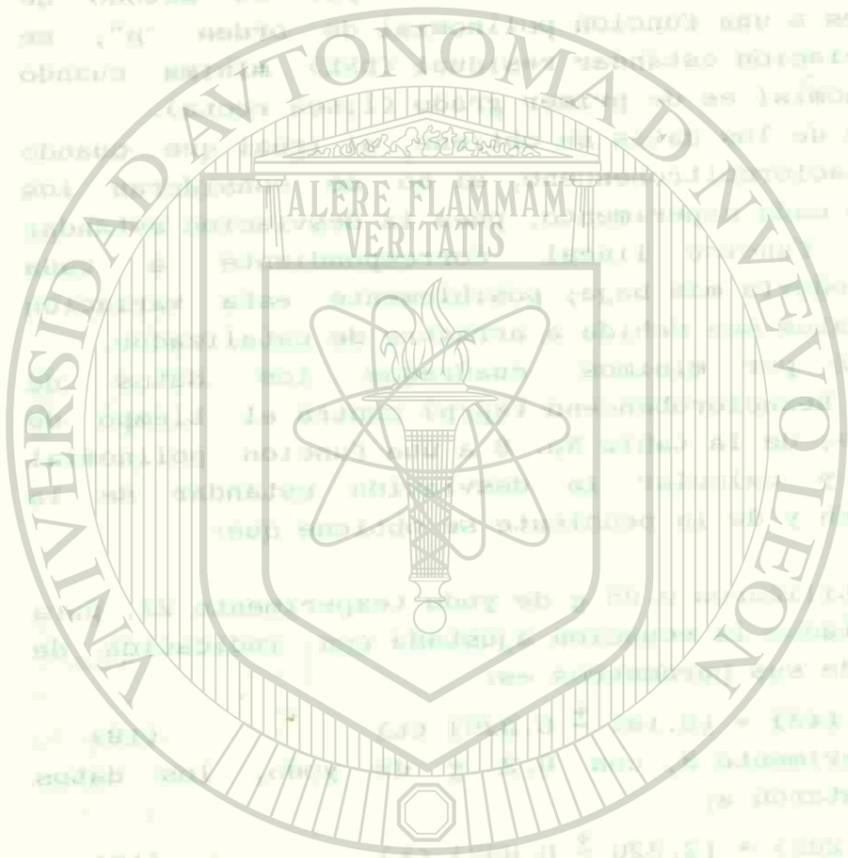
$$C_H = [-3.354 \pm 0.282] + 12.320 \pm 0.052] (t) \quad (19)$$

c).- En el experimento 4, con 0.2 g de yodo, los tres primeros datos tabulados se ajustaron a:

$$C_H = [-4.920 \pm 0.104] + 13.490 \pm 0.005] (t) \quad (20)$$

Habiendo demostrado que la reacción de clorodesnitración es de orden cero en PCNB aún en sistemas cinéticamente complejos, concluimos esta sección con la comparación de valores absolutos de la velocidad de reacción en los dos sistemas estudiados ($PCNB - Cl_2 - ClSO_3H - I_2$ y $C_6H_5NO_2 - Cl_2 - ClSO_3H - I_2$) cuando se trabajó a la misma temperatura y con idénticas velocidades de flujo de cloro, concentración de catalizador y concentración inicial de sustrato orgánico.

Se ajustaron los datos de % en peso de hexaclorobenceno contra tiempo (C_H vs t) que se usaron para generar la tabla No. 8, utilizando los valores encontrados para los experimentos 32,



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

33 y 35 hasta las dos horas y media de reacción porque con esos experimentos y ese tiempo se obtiene una desviación mínima de los datos, resultando la siguiente ecuación:

$$C_H = 10.609 \pm 0.1071 + [3.450 \pm 0.0711] (t) \quad (21)$$

Al comparar el valor de la pendiente de la ecuación 21 contra la pendiente de los experimentos 3 y 4 (ecuaciones 19 y 20, respectivamente) se observa que la pendiente de la ecuación 20 es muy similar la de la ecuación 21 (se utilizó la misma cantidad de yodo en ambos experimentos), lo cual está de acuerdo con la independencia de la velocidad de la reacción respecto a la concentración de pentacloronitrobenzoceno. El valor de la ordenada al origen las ecuaciones 20 y 21 es diferente debido a que en los experimentos en que se partió de pentacloronitrobenzoceno como substrato ya existía inicialmente una pequeña cantidad de hexaclorobenceno.

7.3.4.2.). Estimación del orden cinético en catalizador.

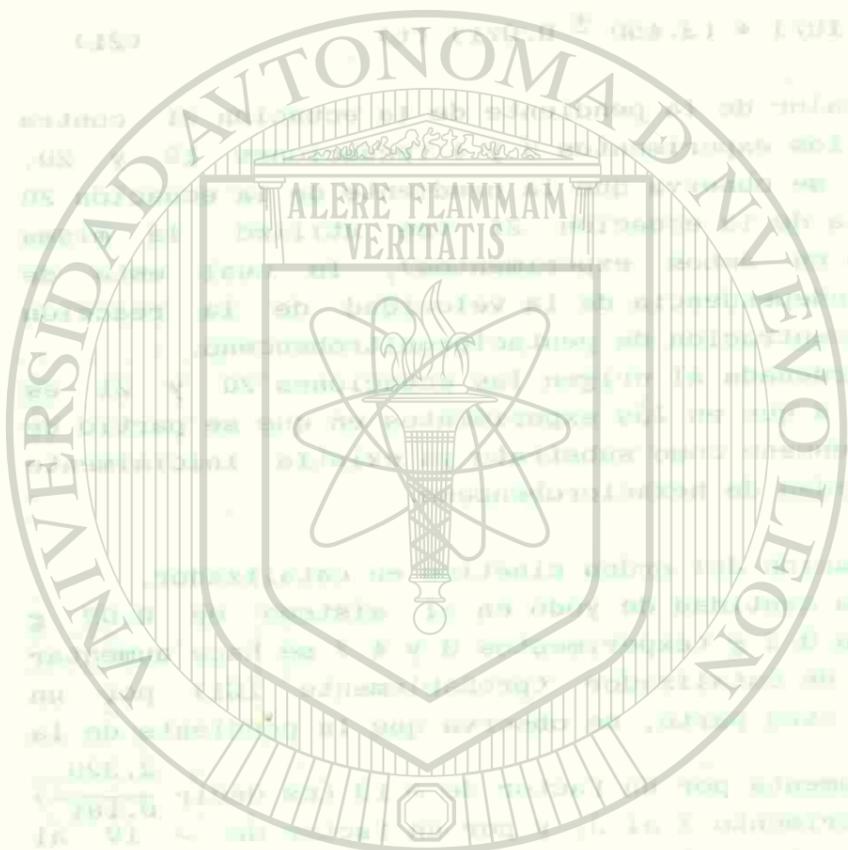
Al incrementar la cantidad de yodo en el sistema de 0.05 g (experimento 2) a 0.2 g (experimentos 3 y 4) se hace aumentar la concentración de catalizador (probablemente ICl) por un factor de 4. Por otra parte, se observa que la pendiente de la función lineal aumenta por un factor de ~ 13 (es decir $\frac{2.320}{0.181}$) al pasar del experimento 2 al 3, y por un factor de ~ 19 al pasar del experimento 2 al 4; podemos entonces afirmar que al elevarse la concentración de catalizador a 4 veces su valor inicial, la velocidad de reacción aumenta (en promedio) 16 veces.

El razonamiento anterior sugiere que existe una dependencia cuadrática entre velocidad de clorodesnitración y concentración de catalizador, es decir:

$$-r_p = r_H \propto [ICl]^2 \quad (22)$$

7.4. CLORACION DE PCNB EN OLEUM.

Los resultados asentados en la tabla No. 9 son sumamente interesantes pues indican (ver experimentos 13 y 14) que en oleum-yodo se acelera notablemente la reacción de clorodesnitración de PCNB y que el HCB formado es convertido



BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

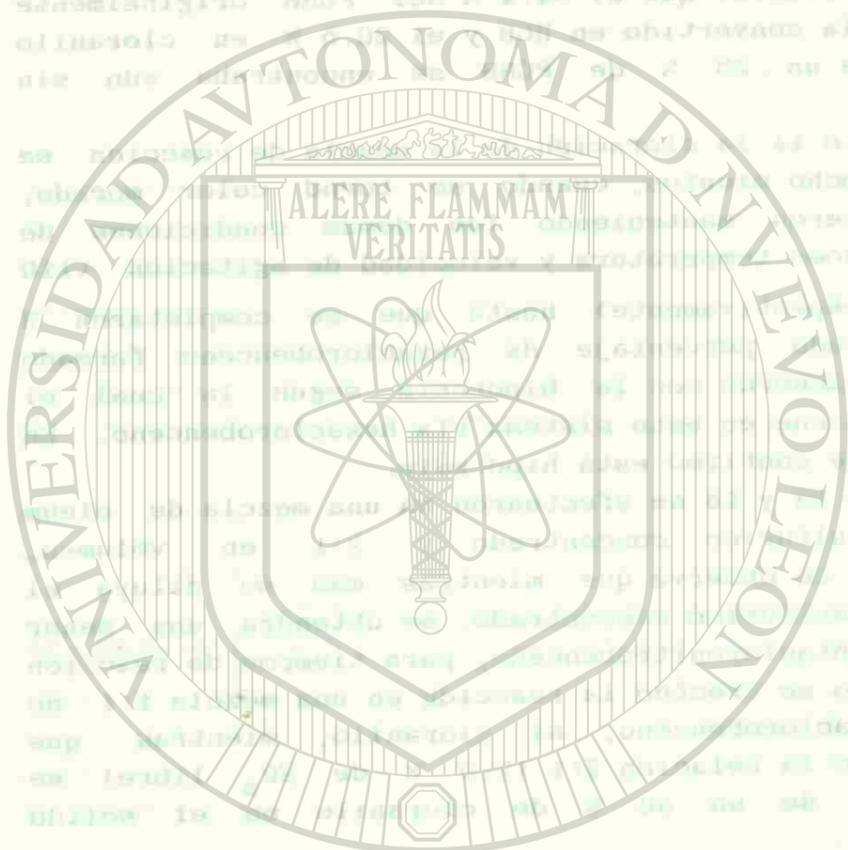
en cloranilo en 2-3 horas a temperaturas de 100-120°C. El experimento 13 se suspendió al minuto 11 de calentamiento, justamente cuando apareció el color café en la mezcla de reacción, encontrándose que el 54.4 % del PCNB originalmente presente se había convertido en HCB y el 20.6 % en cloranilo (aproximadamente un 25 % de PCNB se encontraba aún sin reaccionar).

En el experimento 14 la cloración de la mezcla de reacción se suspendió a los ocho minutos, cuando se tornó color morado, aunque se siguieron manteniendo las demás condiciones de reacción tales como temperatura y velocidad de agitación (110 °C y 150 rpm, respectivamente) hasta que se completaron 3 horas. El elevado porcentaje de hexaclorobenceno formado también está de acuerdo con la hipótesis según la cual el cloranilo se obtiene en este sistema vía hexaclorobenceno. En la sección 7.5 se confirmó esta hipótesis.

Los experimentos 15 y 16 se efectuaron en una mezcla de óleum y ácido 1:1 sulfúrico concentrado y 2:1 en volumen, respectivamente. Se observa que mientras más se diluya el óleum con ácido sulfúrico concentrado, se obtendrá una menor conversión de pentacloronitrobenzono, para tiempos de reacción idénticos; cuando se efectuó la reacción en una mezcla 1:1 no se produjo hexaclorobenceno, ni cloranilo, mientras que cuando se utilizó la relación 2:1 (7.5 % de SO₃ libre) se obtuvo alrededor de un 60 % de cloranilo en el sólido recuperado.

En el experimento 17 se cubrió el reactor y tuberías con papel de aluminio y asbesto para evitar que penetrara la luz a la mezcla de reacción. Si se compara el rendimiento de cloranilo de este experimento contra los que se efectuaron en condiciones de reacción iguales pero sin estar protegidos de la luz, se observará que la ausencia de ésta no tiene un efecto importante en la reacción.

El sólido que precipitó en la mezcla de reacción del experimento 18 cuando se suspendió la agitación y calentamiento, se filtró sin ponerlo en contacto con agua; para esto el ácido adherido al sólido se intentó arrastrar con tetracloruro de carbono y en seguida con eter etílico. Después se recrystalizó 2 veces en acetona y se le determinó el punto de fusión, así como también el punto de fusión mixto de una mezcla con 50 % p/p del sólido recrystalizado en acetona del



experimento 7. La temperatura de fusión del producto recristalizado del experimento 7, la del producto del experimento 18 y la temperatura de fusión mixta de la mezcla fue de 286-287°C. Debido a que el punto de fusión mixto no se abate, comparado contra los puntos de fusión de los experimentos 7 y 18, se deduce que no hay reacción química cuando el agua y sólido recuperado de la mezcla de reacción entran en contacto; es decir, el cloranilo se forma en la mezcla de reacción y no durante las etapas de separación y/o lavado del sólido recuperado.

El rendimiento de cloranilo RC es reducido a temperaturas bajas (ver experimentos 2 y 5); alrededor de 110°C se pueden obtener los máximos rendimientos dentro de los límites del espacio experimental ("superficie de respuesta") investigado. En el experimento 10 se obtuvo un rendimiento máximo de cloranilo de 76 %, con una pureza de 98.1 %.

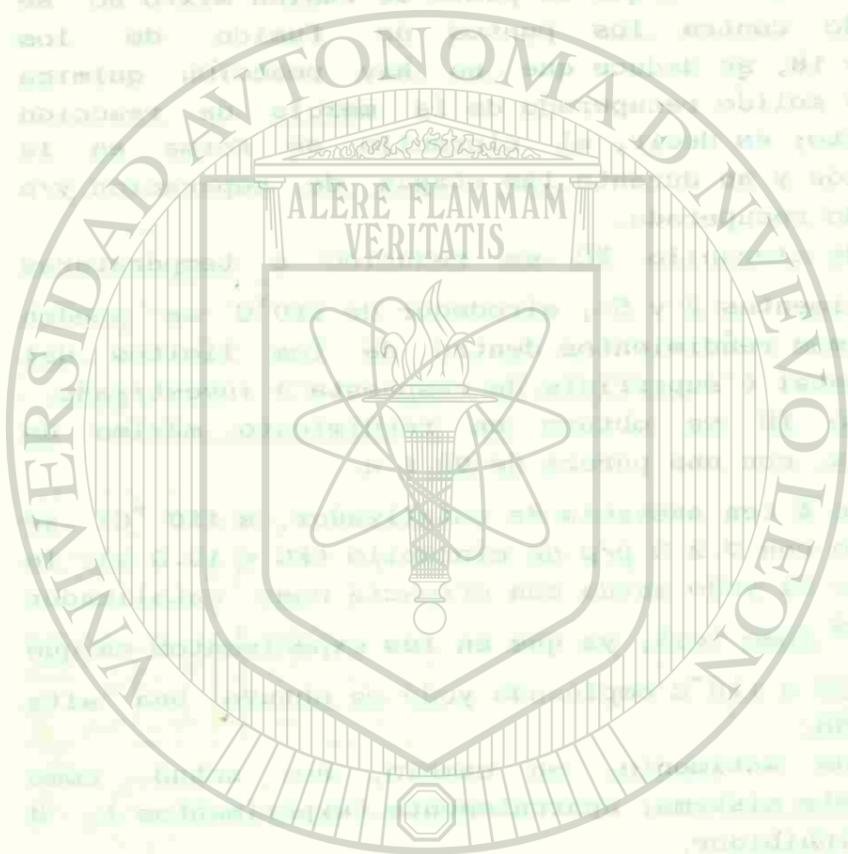
En el experimento 4 (en ausencia de catalizador, a 110 °C) se produjo un sólido con 9.2 % p/p de cloranilo (RC = 10.6 %), lo que significa que el yodo actúa con eficacia como catalizador (probablemente ⁶⁹ como ICl), ya que en los experimentos en que también se trabajó a 110°C empleando yodo se obtuvo una alta conversión de PCNB.

El tricloruro de antimonio, en cambio, no actuó como catalizador en este sistema; aparentemente (experimentos 4, 8 y 9) actúa como inhibidor.

7.5.). CLORACION DE HEXACLOROBENCENO EN OLEUM.

Al considerar los resultados asentados en la tabla No. 10 encontramos que basta 1 hora de tratamiento con cloro a 110°C para que el 88.6 % del HCB inicialmente presente se convierta en cloranilo (experimento 1); después de 2 horas el HCB ha desaparecido del sistema casi por completo (experimento 2).

En el experimento 3 no se suministró cloro a la mezcla de reacción pero la temperatura se mantuvo en 110°C durante 3 horas; la ausencia de cloranilo al finalizar ese período indica claramente que la acción del cloro es determinante en la oxidación de hexaclorobenceno a cloranilo en ácido sulfúrico fumante.



7.6.) ESTEQUIOMETRIA DE LA DESCLORACION OXIDATIVA DE HEXACLOROBENCENO EN OLEUM.

Cuando se obtiene cloranilo por reacción entre cloro y HCB en el seno de ácido sulfúrico fumante, es obvio que se pierden dos átomos de cloro de cada molécula de HCB que se transforma en cloranilo. Logramos demostrar que el único gas atrapado por la solución acuosa que se coloca en las trampas de absorción es cloro, ya que, al analizar el contenido de los matraces-trampa encontramos que el número de "moles" de ion cloruro era igual al número de "moles" de ion hipoclorito. Esto significa que sólo el cloro en exceso fué absorbido por las trampas, según la ecuación:

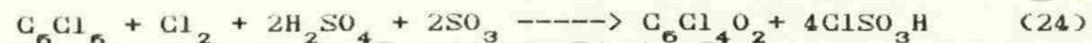


Si se hubiera desprendido ácido clorhídrico del medio de reacción, el número de moles de ion cloruro habría resultado ser mayor que el de ion hipoclorito al formarse iones cloruro adicionales por reacción entre HCl y NaOH.

En conclusión, los dos átomos de cloro que se pierden de cada molécula de HCB que se transforma en cloranilo permanecen en la mezcla de reacción, probablemente incorporados en moléculas de ácido clorosulfónico.

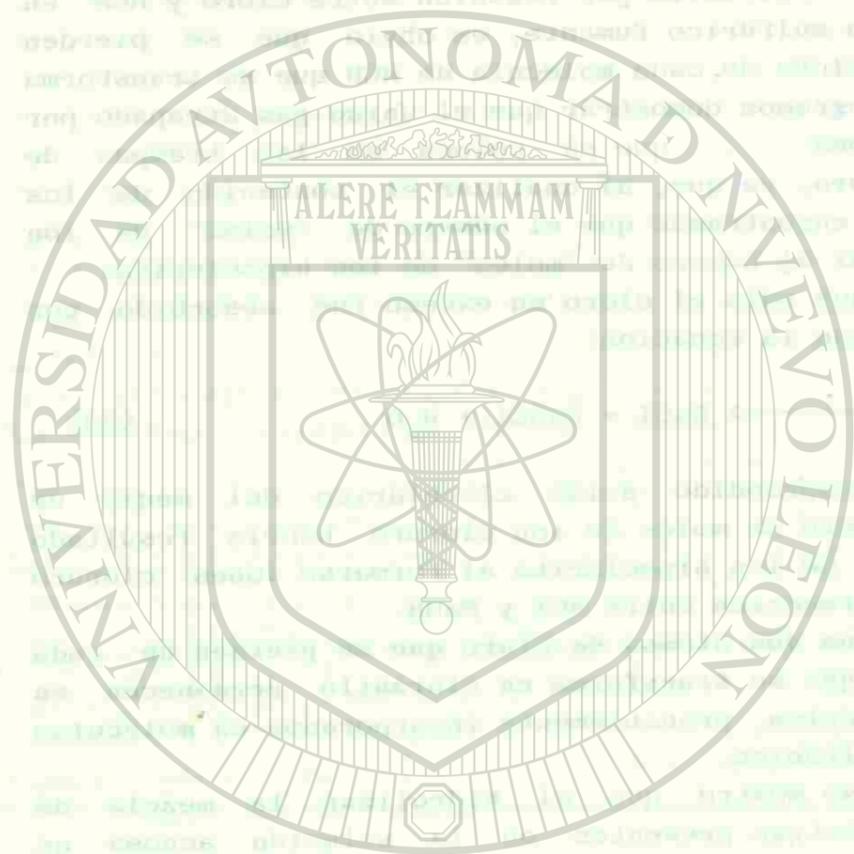
Por otra parte, se mostró que al hidrolizar la mezcla de reacción se encuentran presentes en la solución acuosa un número de iones cloruro igual al doble de las moléculas de cloranilo formadas en la reacción.

Tomando en consideración lo anterior, así como el dato de que el ácido clorosulfónico se hidroliza fácilmente para dar ácido clorhídrico y ácido sulfúrico⁷⁶, postulamos la siguiente estequiometría para esta nueva reacción de descloración oxidativa-1,4:



7.7.) CLORACION DE PENTAFLOROFENOL EN OLEUM.

Creemos que esta nueva reacción de oxidación desclorativa-1,4 es aplicable a una gran variedad de sustratos, incluyendo el hexafluorobenceno, hexabromobenceno, hexayodobenceno y, en general, a derivados perhalogenados aromáticos. Decidimos



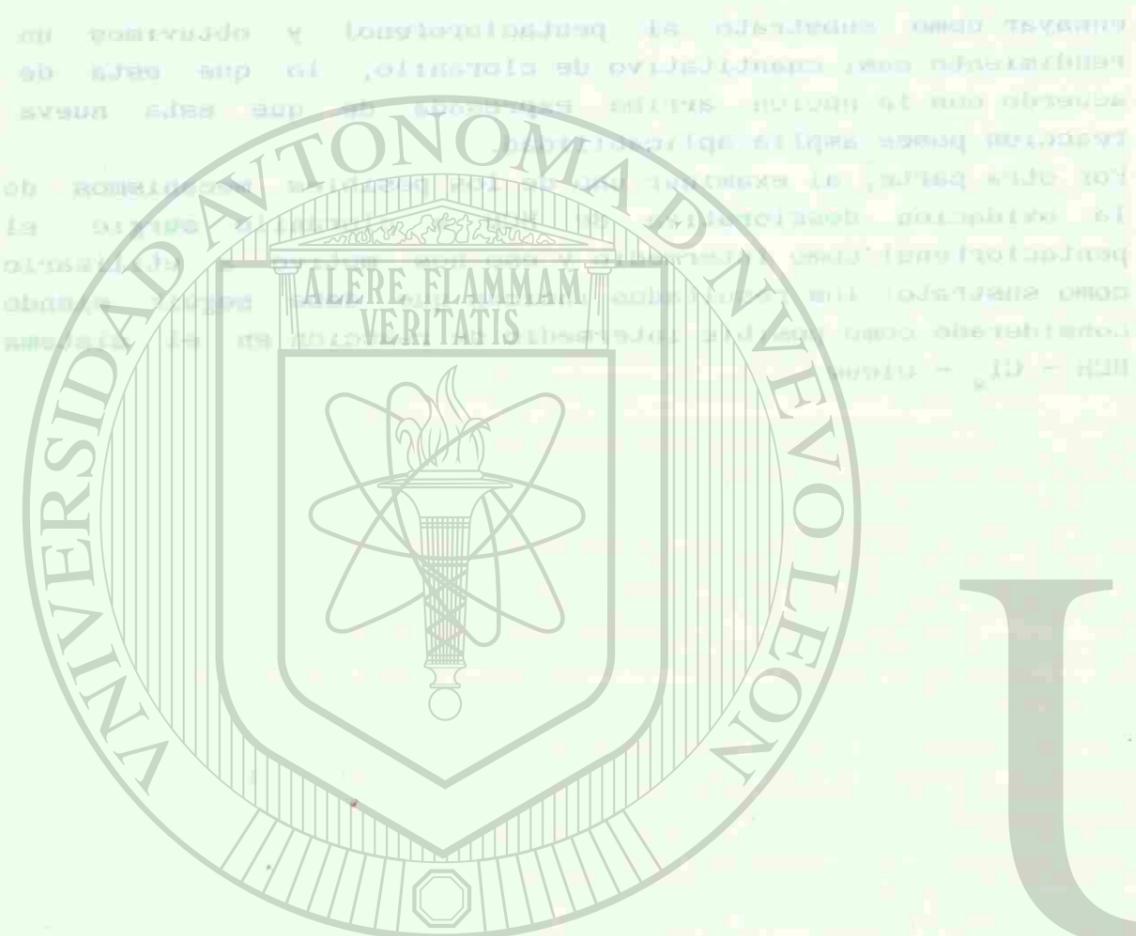
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ensayar como sustrato al pentaclorofenol y obtuvimos un rendimiento casi cuantitativo de cloranilo, lo que está de acuerdo con la noción arriba expresada de que esta nueva reacción posee amplia aplicabilidad. Por otra parte, al examinar uno de los posibles mecanismos de la oxidación desclorativa de HCB a cloranilo surgió el pentaclorfenol como intermedio y eso nos motivó a utilizarlo como sustrato: los resultados indican que debe seguir siendo considerado como posible intermedio de reacción en el sistema HCB - Cl₂ - oleum.

JUANIL





VIII.- CONCLUSIONES:

8.1.). REACCION DE CLORODESNITRACION EN ClSO_3H .

8.1.1.). Aspectos cinéticos.

En los sistemas $\text{PCNB} - \text{Cl}_2 - \text{ClSO}_3\text{H} - \text{I}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - \text{Cl}_2 - \text{ClSO}_3\text{H} - \text{I}_2$ la conversión de PCNB en HCB por clorodesnitación obedece a una cinética de orden cero en PCNB; es decir, la velocidad de clorodesnitación es independiente de la concentración de PCNB. La concentración de catalizador (yodo) tiene un efecto importante sobre la velocidad de la reacción de clorodesnitación en estos dos sistemas.

La pendiente para la correlación de los datos de C_P (concentración de PCNB) vs t es de igual magnitud pero de signo contrario a la pendiente de los datos de C_H (concentración de HCB) vs t , en cada uno de los experimentos en que se siguió el transcurso de la reacción:

$$-\frac{dC_P}{dt} = \frac{dC_H}{dt} = 0.00475 \text{ a } 50^\circ\text{C}; \quad \text{y}$$

$$-\frac{dC_P}{dt} = \frac{dC_H}{dt} = 0.01207 \text{ a } 60^\circ\text{C}.$$

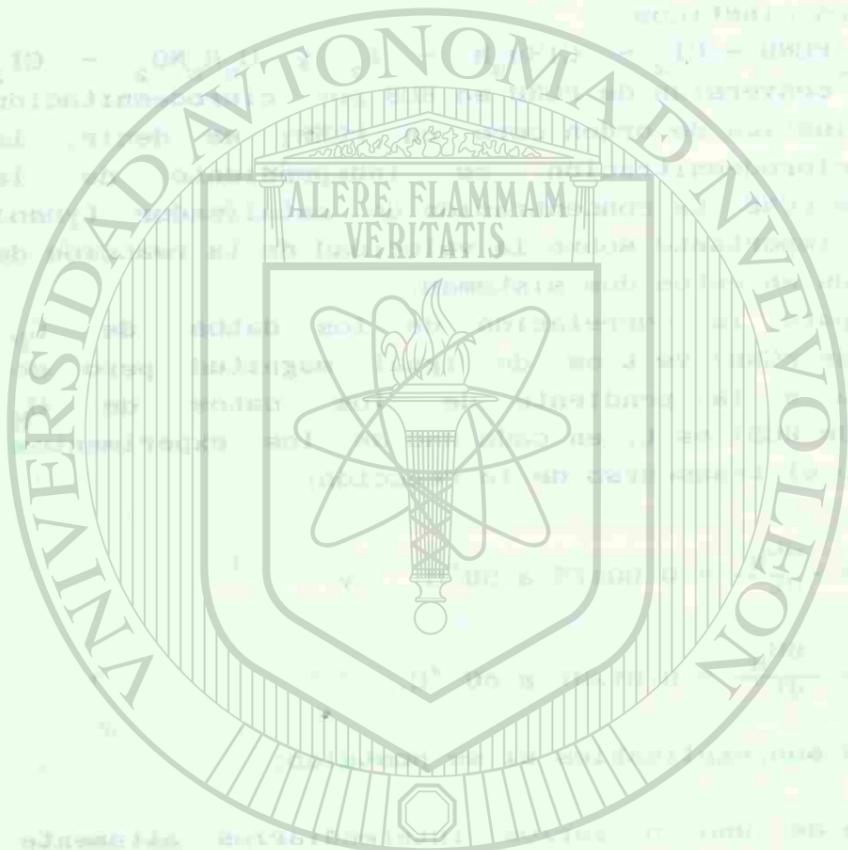
Estas igualdades son explicables si se postulan:

- La formación de uno o varios intermediarios altamente reactivos en la conversión de pentacloronitrobenzénico en hexaclorobenceno, ó bien la ausencia total de los mismos (es decir una reacción elemental) y
- Una estequiometría en que a partir de un mol de pentacloronitrobenzénico se forma un mol de hexaclorobenceno.

Si se cumple la ecuación de Arrhenius, la velocidad de la reacción puede representarse por: R

$$-r_P = r_H = 3.8 \times 10^{11} (e)^{-20,690/RT} \text{ mol}/(\text{L hr})$$

que engloba la concentración de monoclóruo de yodo utilizada en la mayoría de nuestros experimentos y posiblemente la concentración de cloro, ó por:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$-r_p = r_H = 6.2 \times 10^{15} (e)^{-20,590/RT} [ICl]^{-2}$$

siempre que la concentración de monocloruro de yodo se mantenga dentro de los límites estudiados; en esta última expresión el factor de frecuencia (6.2×10^{15}) posiblemente engloba la concentración de cloro.

Si la velocidad de la reacción de clorodesnitración fuera proporcional a la concentración de cloro elevada a un orden mayor o igual a uno, al estimarse que la concentración de cloro en el sistema es igual a la solubilidad máxima de cloro en ácido clorosulfónico, la energía de activación se incrementaría debido a la disminución de la solubilidad del cloro en el ácido a una mayor temperatura.

Como el valor de la energía de activación es apreciable (20,590 cal/mol), la velocidad de la reacción de clorodesnitración es muy sensible al cambio de temperatura, lo cual significa que la etapa controlante de la velocidad es una reacción química⁷⁸⁻⁸¹; generalmente se admite⁸² que cuando la reacción química controla un proceso su energía de activación es mayor de 6,000 cal/mol.

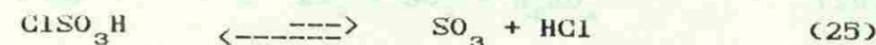
Si la etapa controlante es verdaderamente de naturaleza química y no de origen difusional⁸³, puede afirmarse que en ella no interviene el pentacloronitrobenceno con base en el orden cero con respecto a este compuesto.

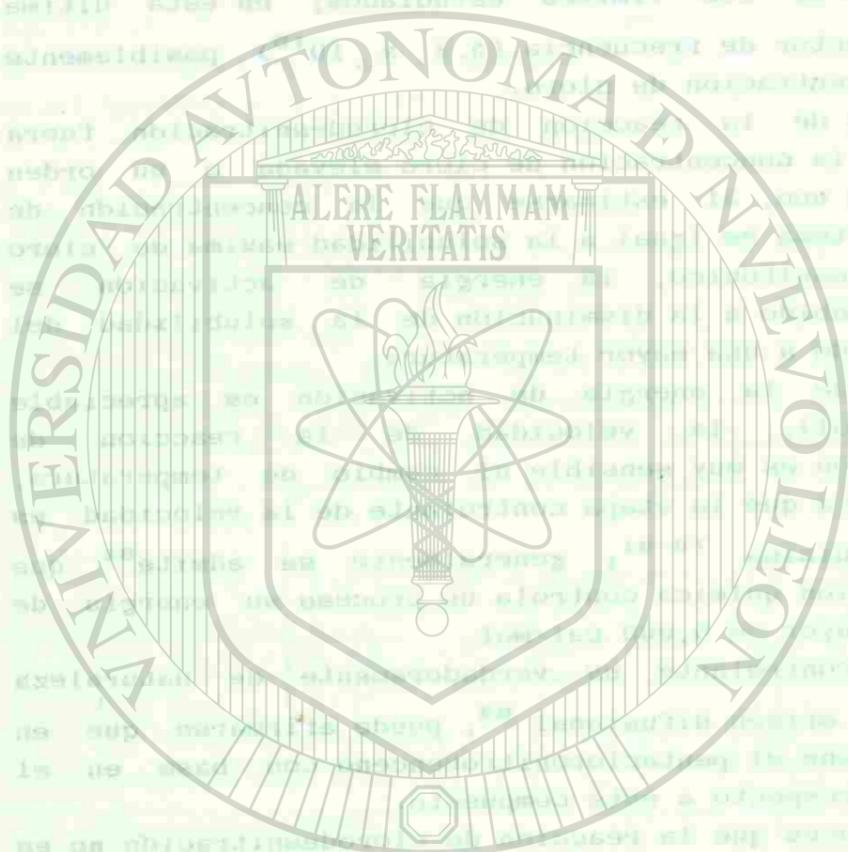
Concluimos entonces que la reacción de clorodesnitración no es una reacción elemental (cinéticamente simple) y que debe involucrar la intervención de por lo menos un intermedio, pero que la concentración de éste se mantiene a niveles sumamente bajos puesto que la velocidad de desaparición del pentacloronitrobenceno resultó ser idéntica a la de formación del hexaclorobenceno.

8.1.2.) Aspectos mecanísticos (sistema PCNB-Cl₂-ClSO₃H-I₂ y C₆H₅NO₂-Cl₂-ClSO₃H-I₂)

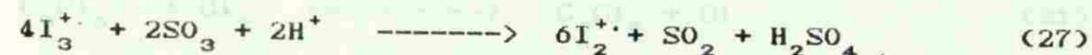
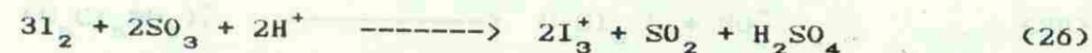
Considerando que:

a). El ácido clorosulfónico se encuentra en equilibrio con pequeñas cantidades de trióxido de azufre y ácido clorhídrico⁸⁴





b). Se sabe ⁸⁵ que el yodo, por reacción con el trióxido de azufre presente en oleum al 20 %, genera los cationes I_3^+ (a baja temperatura) e I_2^+ (a temperaturas superiores a 50°C), capaces de introducir átomos de yodo en moléculas altamente desactivadas con respecto a reacciones de sustitución electrofílica aromática tales como el nitrobenzenu. Las reacciones generadoras de dichos cationes son:



las cuales pueden combinarse para dar la siguiente ecuación global (a temperaturas superiores a 50°C):



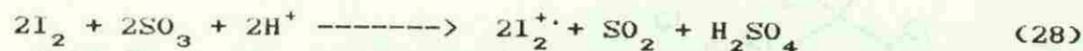
c). Kotzias y colaboradores ⁸⁶ han reportado la presencia de pequeñas cantidades (0.2 %) de 3-yodo-2,4,5,6-tetracloronitrobenzenu en una muestra de pentacloronitrobenzenu técnico (conteniendo 2.7 % de hexaclorobenzeno, 0.1 % de 2,3,5,6-tetracloronitrobenzeno y 0.2 % de 2,3,4,5-tetracloronitrobenzeno) que fue seguramente obtenido por cloración de nitrobenzeno en ácido clorosulfónico-yodo ⁵²

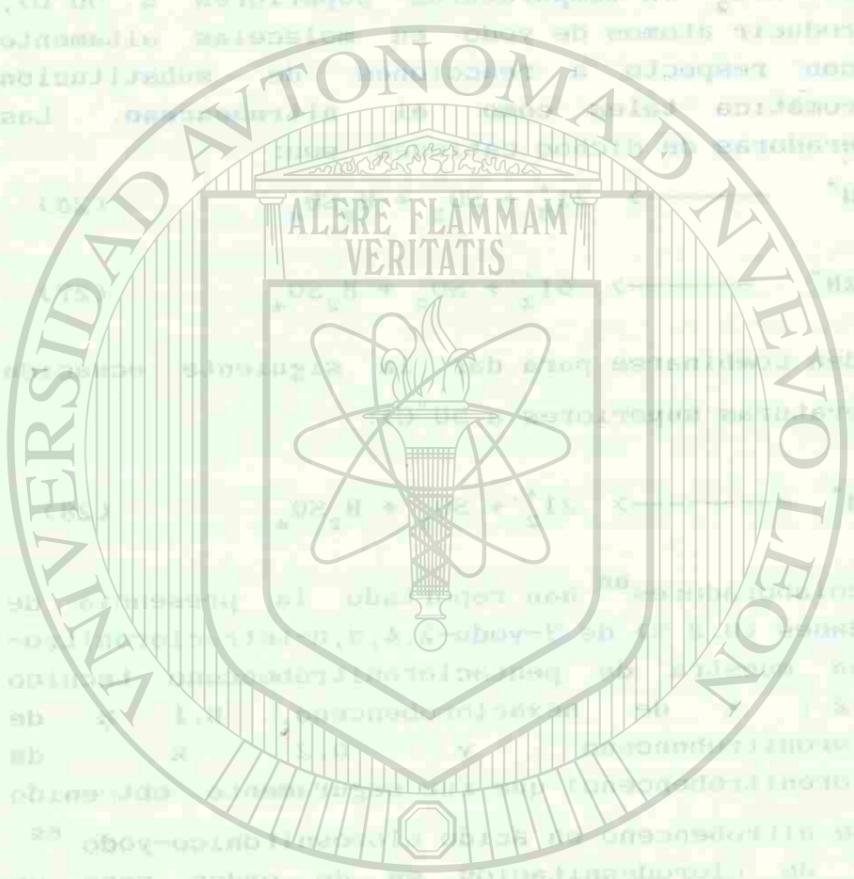
d). El proceso de clorodesnitación es de orden cero en pentacloronitrobenzeno, es acelerado fuertemente por el yodo y su velocidad es controlada por una reacción química.

e). La reacción entre pentacloronitrobenzeno y cloro no es cinéticamente simple e involucra por lo menos la formación de un intermedio altamente reactivo. Además, su estequiometría es tal que a partir de un mol de pentacloronitrobenzeno se forma un mol de hexaclorobenzeno.

postulamos el mecanismo que sigue:

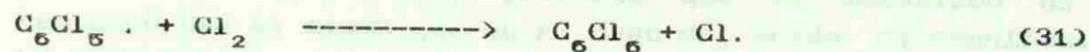
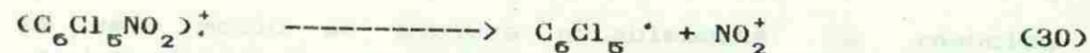
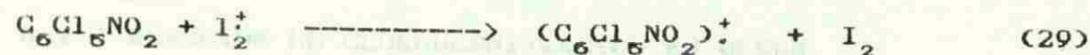
1. Una serie de reacciones elementales entre yodo (en equilibrio con monocloruro de yodo), trióxido de azufre y protones que generan radicales cationicos I_2^+ a través de la ecuación global:



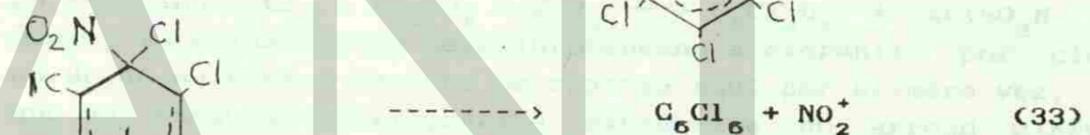
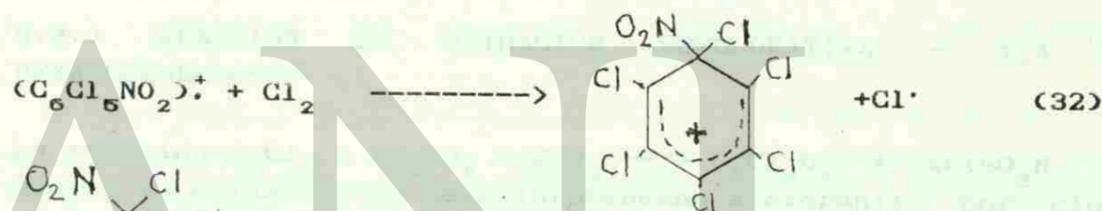


Este proceso de generación de radicales catiónicos I_2^{++} es mucho más lento que las reacciones que siguen y es el controlante de la velocidad de la reacción de clorodesnitración.

2. Las reacciones elementales (29) - (31):



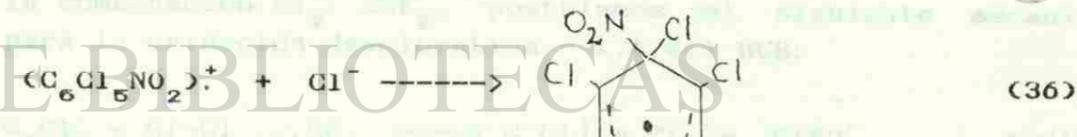
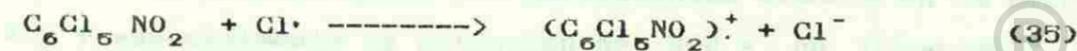
3. Otra posibilidad estriba en que el radical catiónico derivado del pentacloronitrobenzeno $(C_6Cl_5NO_2)^+$ forme hexaclorobenceno vía las reacciones elementales (32) y (33):



finalmente, los átomos de cloro generados en la etapa (31) ó en la (32) se recombinan:

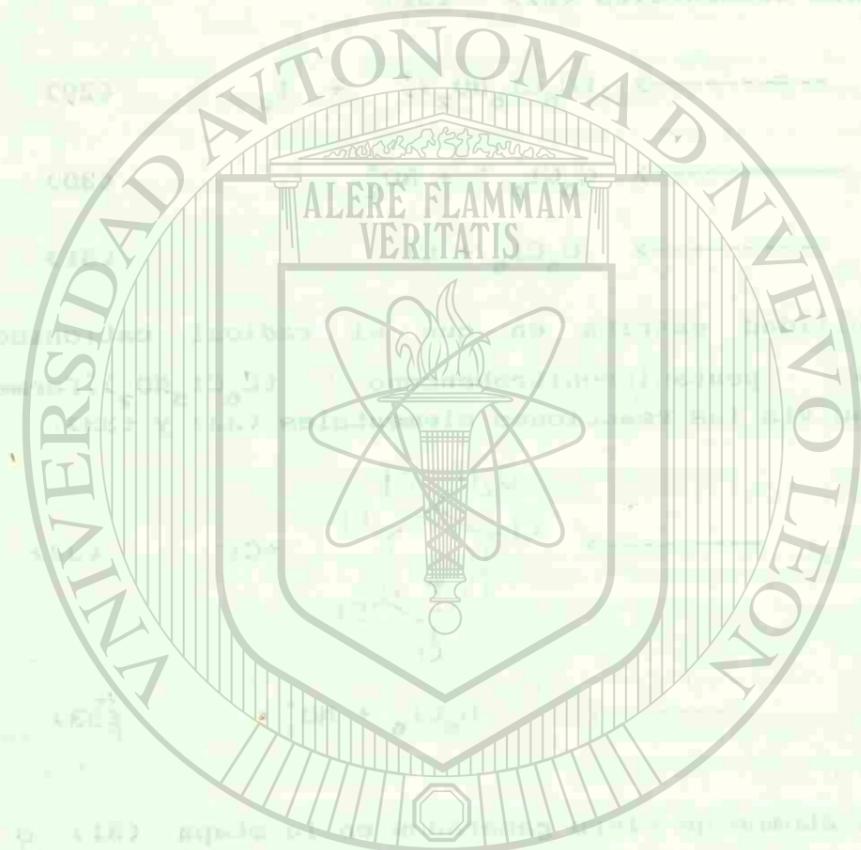


ó atacan al $C_6Cl_5NO_2$:

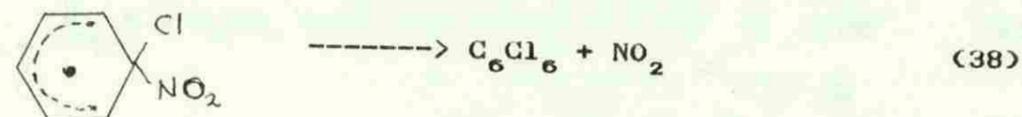


ó bien:





Los radicales ciclohexadienilo reaccionan para formar C_6Cl_6 y dióxido de nitrógeno:



8.2.) REACCION DE CLORODESNITRACION EN OLEUM.

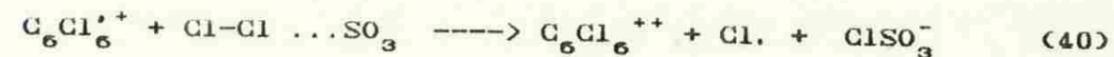
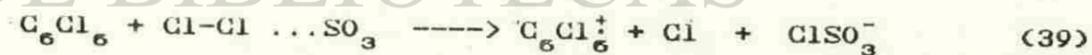
En este medio se acelera notablemente la reacción de clorodesnitricación; es muy probable que el mecanismo de la reacción sea el mismo que en el seno de ácido clorosulfónico. La aceleración se debe seguramente a que la generación de radicales catiónicos l_2 vía la ecuación 28 (en que participa SO_3) es más rápida a medida que aumenta la concentración de SO_3 libre en el medio.

8.3.) REACCION DE OXIDACION DESCLORATIVA - 1,4 DE HEXACLOROBENCENO

La reacción $C_6Cl_6 + 2H_2SO_4 + 2SO_3 \longrightarrow C_6Cl_4O_2 + 4ClSO_3H$, es decir, la oxidación de hexaclorobenceno a cloranilo por cloro en ácido sulfúrico fumante se reporta aquí por primera vez, ya que una búsqueda bibliográfica exhaustiva no arrojó ninguna referencia pertinente. Este hallazgo reviste un interés extraordinario al considerar:

- 1) La elevada estabilidad del hexaclorobenceno frente a agentes oxidantes tales como el ácido nítrico fumante ²³.
- 2) Que es necesaria la intervención del cloro como agente oxidante en una reacción de descloración.
- 3) Que por primera vez se reconoce el elevado poder oxidante de la combinación cloro-oleum.

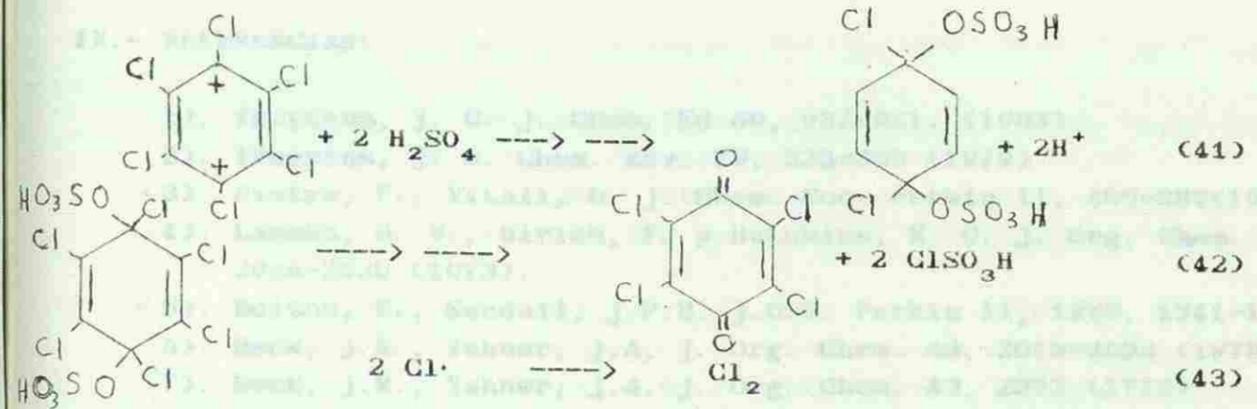
Tomando en consideración los antecedentes citados en la sección 4.2 y especialmente la oxidación del HCB a un dication ³⁶ por la combinación $Cl_2 - SbF_6$, postulamos el siguiente mecanismo para la oxidación desclorativa - 1,4 del HCB:



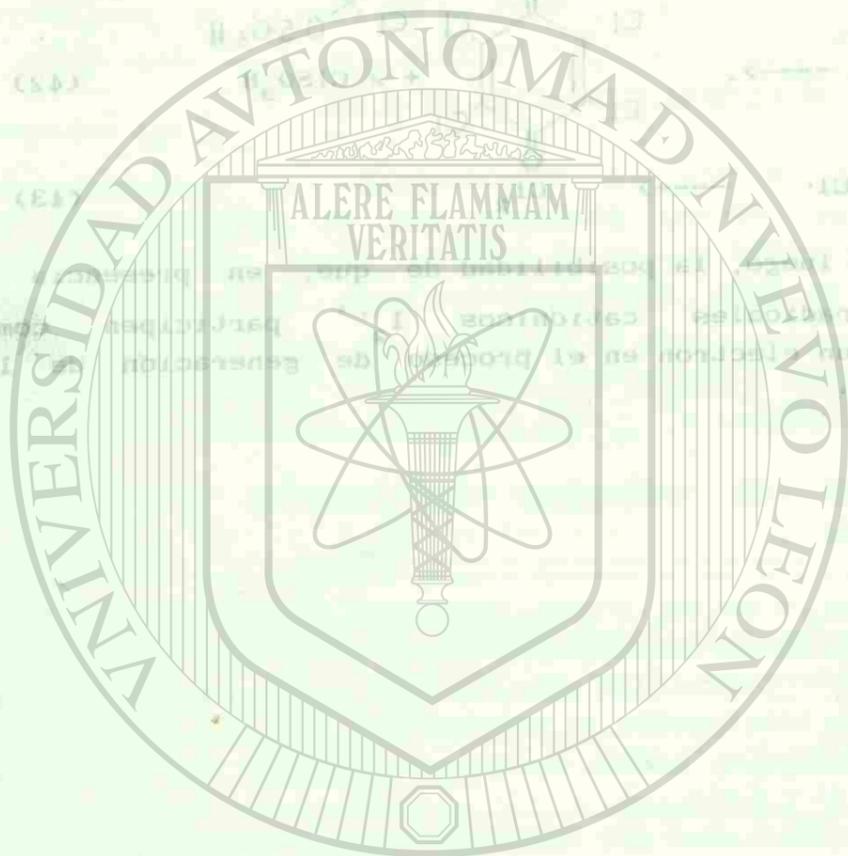


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Existe, desde luego, la posibilidad de que, en presencia de yodo, los radicales cationicos $\text{I}_2^{\cdot+}$ participen como aceptores de un electrón en el proceso de generación de la especie $\text{C}_6\text{Cl}_6^{\cdot+}$.



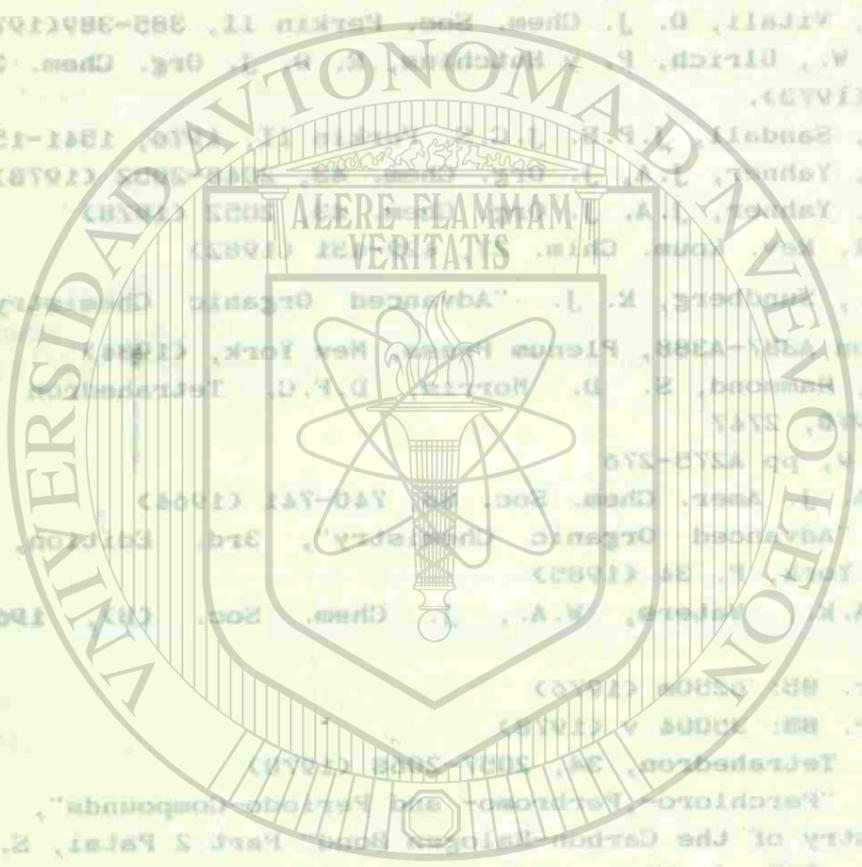
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

IX.- REFERENCIAS:

- 1). Traynham, J. G. J. Chem. Ed 60, 937-941. (1983)
- 2). Traynham, J. G. Chem. Rev. 79, 323-330 (1979)
- ✓ 3). Pietra, F., Vitali, D. J. Chem. Soc. Perkin II, 385-389(1972)?
- 4). Lamson, D. W., Ulrich, P. y Hutchins, R. O. J. Org. Chem. 38, 2928-2930 (1973).
- ✓ 5). Bolton, R., Sandall, J.P.B. J.C.S. Perkin II, 1976, 1541-1545
- 6). Beck, J.R., Yahner, J.A, J. Org. Chem. 43, 2048-2052 (1978)
- 7). Beck, J.R., Yahner, J.A. J. Org. Chem. 43, 2052 (1978)
- ✓ 8). Hashem, A.I. Rev. Roum. Chim. 27, 429-431 (1982)
- 9). Carey, F.A., Sundberg, R. J. "Advanced Organic Chemistry", 2nd. Edition A387-A388, Plenum Press, New York, (1984)
- 10). Gore, P.H., Hammond, S. D. Morris, D.F.C. Tetrahedron Letters, 1970, 2747
- 11). Referencia 9, pp A275-276
- 12). Kaplan, L.A. J. Amer. Chem. Soc. 86, 740-741 (1964)
- 13). March, J., "Advanced Organic Chemistry", 3rd. Edition, J. Wiley, New York, P. 34 (1985)
- 14). Metcalfe, A.K., Waters, W.A., J. Chem. Soc. (B), 1969, 918-922
- 15). Chem. Abstr. 85: 6250m (1976)
- 16). Chem. Abstr. 88: 35004 v (1978)
- ✓ 17). Beck, J. R. Tetrahedron, 34, 2057-2068 (1978)
- 18). Chivers, T. "Perchloro-, Perbromo- and Periodo-Compounds", en "The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond" Part 2 Patai, S. (editor), p. 928, J. Wiley, New York. (1973)
- 19). Hudlicky, M. y Hudlicky, T. "Formation of Carbon-Halogen Bonds", en "Supplement D, The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides and Azides", Part 1, Patai, S. y Rappoport, Z. (editores), p. 1095, J. Wiley, New York. (1983).
- 20). Perrin, C. L., Skinner, G. A., J. Amer. Chem. Soc. 93 3389-3394 (1971)
- 21). Referencia 9, pp. 518-520
- 22). Tiecco, M., Acc. Chem. Res. 13, 51-57 (1980)
- 23). Ballester, M. y Olivella, S. "Aromatic and Alkaromatic Chlorocarbons", en "Polychloroaromatic Compounds" Suschitzky, H. (editor)., Plenum Press, New York pp. 7-10 (1974)
- 24). Zoltewicz, J. A. "New Directions in Aromatic Nucleophilic Substitution", in "Organic Synthesis" (Vol. 59 of Topics in

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA



IX - REFERENCIAS

1) Traynham, J. G. *J. Chem. Ed.* 60, 937-941 (1983)

2) Traynham, J. G. *Chem. Rev.* 79, 323-330 (1979)

3) Prieta, F., Vilali, D. *J. Chem. Soc. Faraday II*, 385-389 (1973)

4) Lawson, D. W., Ulrich, F. *J. Org. Chem.* 38, 2438-2439 (1973)

5) Bolton, K., Sandall, J. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 1541-1543

6) Beck, J. E., Yahnke, J. A. *J. Org. Chem.* 42, 3172-3173 (1977)

7) Beck, J. E., Yahnke, J. A. *J. Org. Chem.* 42, 3174-3175 (1977)

8) Haslam, A. I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1541-1543

9) Carey, F. A., Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1975

10) Gore, F. N., Hammond, S. D. *J. Org. Chem.* 42, 3172-3173 (1977)

11) Kelenyi, G., Papp, L. *J. Org. Chem.* 42, 3172-3173 (1977)

12) Kaplan, L. A. *J. Org. Chem.* 42, 3172-3173 (1977)

13) March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley, New York, 1980

14) McCallie, A. K., Hester, V. A. *J. Org. Chem.* 42, 3172-3173 (1977)

15) Chem. Abstr. 88, 2300 (1978)

16) Chem. Abstr. 88, 2300 (1978)

17) Beck, J. E., Yahnke, J. A. *J. Org. Chem.* 42, 3172-3173 (1977)

18) Chivers, T. *Perchloro Tetrahedron and Perchloro Compounds*, in *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Part 2, Patai, S. (editor), p. 928, Wiley, New York, 1973

19) Hudlicky, M., Hudlicky, T. *Formation of Carbon-Halogen Bonds*, in *Supplement D, The Chemistry of Halides*, Patai, S. (editor), Part 2, Wiley, New York, 1983

20) Patai, S. *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Part 2, Wiley, New York, 1973

21) Referencia 5, pp. 218-220

22) Tiesco, H. *Acc. Chem. Res.* 13, 51-57 (1980)

23) G. N. S. *Radicals and Alkylaromatic Compounds*, in *Organic Free Radicals*, Szwarc, B. (editor), Wiley, New York, 1973

24) Solovick, J. A. *New Directions in Aromatic Nucleophilic Substitution*, in *Organic Synthesis* (Vol. 59 of Topics in Chemistry), Wiley, New York, 1978

25) Kochi, J. K. (editor), *"Free Radicals"*, J. Wiley and Sons, New York, Vol. I, pp. 643-648 (1973)

26) Mark, V. et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 3538-3540 (1971)

27) Suzuki, H., Kawamura, K., *Bull. Chem. Soc., Japan*, 45, 1945 (1972)

28) Carrington, A. et al. *J. Chem. Soc.* 1959, 947-952

29) Carter, M. K., Vincow, G., *J. Chem. Phys.* 47, 302-312 (1967)

30) Singer, L. S., Lewis, I. G. *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4695-4700 (1965)

31) Kon, H., Blois, M. S. *J. Chem. Phys.* 28, 743-744 (1958)

32) Olah, G. A., Singh, B. P. *J. Org.-Chem.* 48, 4830-4835 (1983)

33) Hammerich, O., Parker, V. D. *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 4289-4296 (1974) Ver pp. 4295 y 4296

34) Pagni, R. M. *Tetrahedron*, 40, 4161-4215 (1984)

35) Bohlmann, F., Riemann, J., *Chemische Berichte*, 97, 1515-1526 (1964)

36) Wasserman, E., Hutton, R. S., Kuck, V. J., Chandross, E. A. *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1965-1966 (1974)

37) Wasserman, E., Hutton, R. S. *Acc. Chem. Res.* 10, 27-32 (1977)

38) Referencia 32, p. 4831

39) Referencia 34, p. 4169

40) Alder, K. W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1184

41) Ebersson, L., *J. Molec. Catalysis*, 20, 27-52 (1983)

42) Referencia 41, pp. 30-32, 45-50

43) Ebersson, L., Nyberg, K., *Tetrahedron*, 32, 2185-2206 (1976). Ver especialmente las páginas 2192 y 2193

44) Ebersson, L., Jönsson, L., Wistrand, L. G., *Tetrahedron*, 38, 1087-1093 (1982)

45) Referencia 43, pp. 2189, 2190, 2199

46) Parker, V. D. *Acta Chem. Scand.* 24, 2775-2784 (1970)

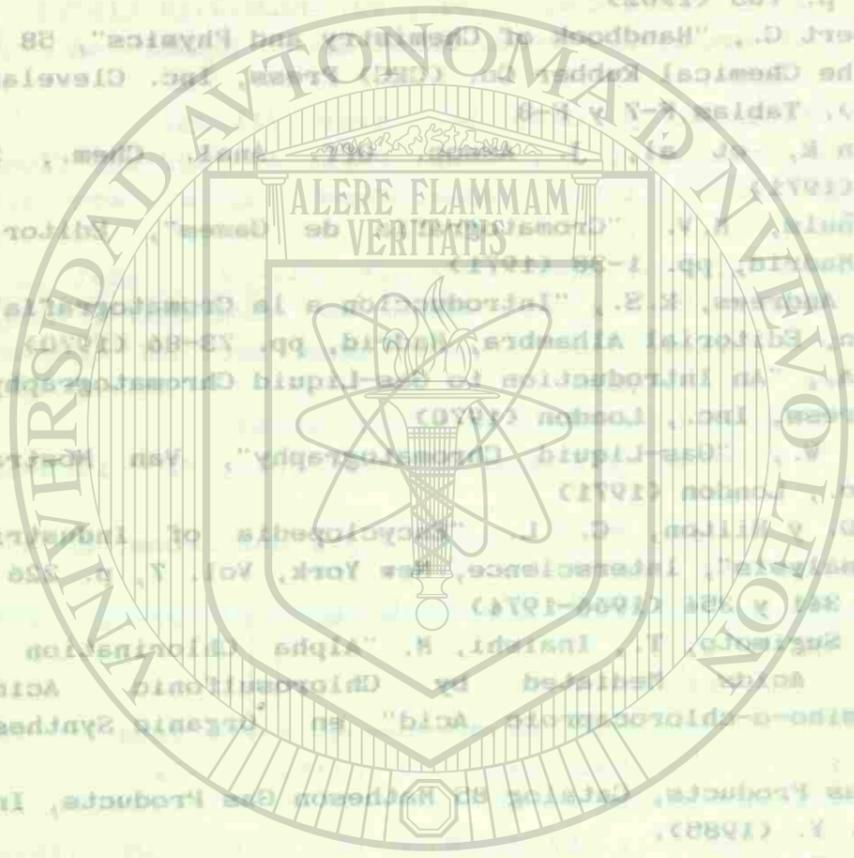
47) Hammerich, O., Parker, V. D., *Acta. Chem. Scand.* B36, 519-527 (1982)

48) Deger, H. M., Müllen, K., Vogel, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 957-958 (1979)

49) Shine, H. J. *"Electrophilic Reactions of Aromatic Cation Radicals"*, in *"Organic Free Radicals"*, William A. Pryor (editor), pp. 359-373, A.C.S. Symposium Series 69, American Chemical Society, Washington, D. C. (1978)

50) *Chem. Abstr.* 104: 148466 t (1986)

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA



51). Miller, R.E., White, W. A., J. Org. Chem. 25, 1249-1250 (1960)

52). Stroh, K., Hahn, W., "Houben-Weyl's Methoden der Organischen Chemie", Band V/3, E. Müller (editor), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p. 705 (1962)

53). Weast, Robert C., "Handbook of Chemistry and Physics", 58 th. Edition, The Chemical Rubber Co. (CRC) Press, Inc. Cleveland, Ohio (1977). Tablas F-7 y F-8

54). Hanks, Alan R, et al, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 36, 3638-3639 (1971)

55). Dabrio Bañuls, M.V. "Cromatografía de Gases", Editorial Alhambra, Madrid, pp. 1-38 (1971)

56). Abbot, D., Andrews, R.S., "Introducción a la Cromatografía", 2a. edición, Editorial Alhambra, Madrid, pp. 73-86 (1970)

57). Jones, R. A., "An Introduction to Gas-Liquid Chromatography", Academic Press, Inc., London (1970)

58). Grant, D. W., "Gas-Liquid Chromatography", Van Nostrand Reinhold Co., London (1971)

59). Snell, F. D. y Hilton, C. L. "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Interscience, New York, Vol. 7, p. 226 y Vol. 8, pp 341 y 354 (1966-1974)

60). Ogata, Y., Sugimoto, T., Inaishi, M. "Alpha Chlorination of Carboxylic Acids Mediated by Chlorosulfonic Acid": ϵ -benzoylamino- α -chlorocaproic Acid" en Organic Syntheses 59; 20-25

61). Matheson Gas Products, Catalog 85 Matheson Gas Products, Inc. Buffalo, N. Y. (1985).

62). Zetkin, V. I. et al., Khimicheskaja Promyshlennost, 44, 334-337 (1968)

63). Draper, N.R., Smith, H., "Applied Regression Analysis", J. Wiley, New York, pp. 1-35 (1966)

64). Carnahan, B., Luther, H.A., Wilkes, J. O. "Applied Numerical Methods", J. Wiley, New York, pp. 576-585 (1969)

65). Buckingham, J., Donaghy, J.M., "Dictionary of Organic Compounds", Fifth Edition, Vol. 5, p. 4508 Chapman and Hall, London (1982)

66). Referencia 65, p. 5142

67). Huntress, E.H., "The Preparation, Properties, Chemical Behavior, and Identification of Organic Chlorine Compounds", J. Wiley, New York, pp. 497-503 (1948).

68). "The Sadtler Standard Spectra", Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Penna., p. 6634 (1966)

51). Miller, R.E., White, W. A., J. Org. Chem. 25, 1249-1250 (1960)

52). Stroh, K., Hahn, W., "Houben-Weyl's Methoden der Organischen Chemie". Band V/3, E. Müller (editor), Georg Thieme Verlag., Stuttgart, p. 705 (1962)

53). Weast, Robert C., "Handbook of Chemistry and Physics", 58 th. Edition, The Chemical Rubber Co. (CRC) Press, Inc. Cleveland, Ohio (1977). Tablas F-7 y F-8

54). Hanks, Alan R, et al, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 36, 3638-3639 (1971)

55). Dabrio Bañuls, M.V. "Cromatografía de Gases", Editorial Alhambra, Madrid, pp. 1-38 (1971)

56). Abbot, D., Andrews, R.S., "Introducción a la Cromatografía", 2a. edición, Editorial Alhambra, Madrid, pp. 73-86 (1970)

57). Jones, R. A., "An Introduction to Gas-Liquid Chromatography", Academic Press, Inc., London (1970)

58). Grant, D. W., "Gas-Liquid Chromatography", Van Nostrand Reinhold Co., London (1971)

59). Snell, F. D. y Hilton, C. L. "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Interscience, New York, Vol. 7, p. 226 y Vol. 8, pp 341 y 354 (1966-1974)

60). Ogata, Y., Sugimoto, T., Inaishi, M. "Alpha Chlorination of Carboxylic Acids Mediated by Chlorosulfonic Acid": ϵ -benzoylamino- α -chlorocaproic Acid" en Organic Syntheses 59; 20-25

61). Matheson Gas Products, Catalog 85 Matheson Gas Products, Inc. Buffalo, N. Y. (1985).

62). Zetkin, V. I. et al., Khimicheskaja Promyshlennost, 44, 334-337 (1968)

63). Draper, N.R., Smith, H., "Applied Regression Analysis", J. Wiley, New York, pp. 1-35 (1966)

64). Carnahan, B., Luther, H.A., Wilkes, J. O. "Applied Numerical Methods", J. Wiley, New York, pp. 576-585 (1969)

65). Buckingham, J., Donaghy, J.M., "Dictionary of Organic Compounds", Fifth Edition, Vol. 5, p. 4508 Chapman and Hall, London (1982)

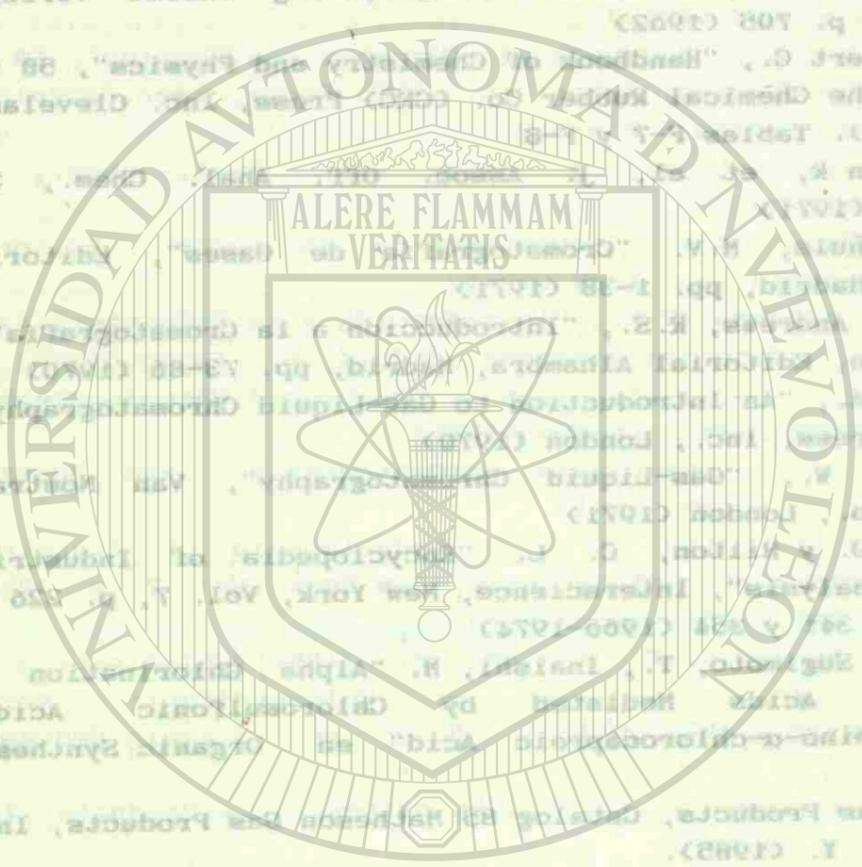
66). Referencia 65, p. 5142

67). Huntress, E.H., "The Preparation, Properties, Chemical Behavior, and Identification of Organic Chlorine Compounds", J. Wiley, New York, pp. 497-503 (1948).

68). "The Sadtler Standard Spectra", Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Penna., p. 6634 (1966)

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

681. Miller, R.E., White, W. A., J. Org. Chem. 52, 1219-1230 (1987)
682. Stroob, K., Lahn, V., "Houben-Veyl's Methoden der Organischen Chemie", Band V/3, E. Heiler (Editor), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p. 708 (1982)
683. Vessal, Robert G., "Handbook of Chemistry and Physics", 58th Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1957, Table 7-1-1
684. Hanks, Alan R., et al., J. Am. Chem. Soc. 93, 3388-3390 (1971)
685. Alberto, Roberto, et al., "Organic Chemistry", Editorial Alhambra, Madrid, pp. 1-18 (1975)
686. Abbot, D., et al., "Introduction to Organic Chemistry", 2nd Edition, Editorial Alhambra, Madrid, pp. 13-30 (1970)
687. Jones, R. A., "An Introduction to Organic Chemistry", Academic Press, Inc., London (1970)
688. Grant, D. V., "Organic Chemistry", Van Nostrand Reinhold Co., London (1971)
689. Smith, R. D., "Organic Chemistry", 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, Vol. 1, p. 250 (1974)
690. Ogata, Y., Sugimoto, T., Inaishi, H., "Alkyne Chlorination of Carboxylic Acids Catalyzed by Chloroacetic Acid", e-Peroxylamine- α -chloroacetic Acid as Organic Syntheses, 197, 20-25
691. Richardson Gas Products, Catalogue of Richardson Gas Products, Inc., Dallas, N. Y. (1982)
692. Sarkin, V. I. et al., Khimicheskaya Promyshlennost', 44, 324-327 (1983)
693. Draper, R.E., Smith, H., "Applied Regression Analysis", J. Wiley, New York, pp. 1-33 (1969)
694. Gribben, R. L., et al., "Applied Numerical Methods", J. Wiley, New York, pp. 578-583 (1968)
695. Buckingham, J., Donaghy, J.N., "Dictionary of Organic Compounds", 4th Edition, Vol. 3, p. 4508 (Japan and Hall, London (1982))
696. Kelen, T., Tudos, M., "The Reaction Properties, Chemical Behavior, and Identification of Organic Chlorine Compounds", J. Wiley, New York, pp. 497-503 (1978)
697. "The Sadler Standard Spectra", Sadler Laboratories, Inc., Philadelphia, Penn., p. 6031 (1960)



69). McClelland, G. W. "Iodine Monochloride", in Pizey, J. S. (Editor) "Synthetic Reagents", Vol. 5, pp. 85-164 (1983)

70). Nonhebel, D. C., Tedder, J. M., Walton, J. C. "Radicals". Cambridge University Press, Cambridge (1979)

71). Eur. Pat. Appl. Ep 167, 202 (Cl. C07C53/50), 08 Jan. 1986., US Appl. 625, 938, 29 Jun. 1984; 22 pp

72). Morrison, R. T. y Boyd, R. N. "Química Orgánica", 2a. Edición, Fondo Educativo Interamericano, México, p. 53 (1985)

73). Jackson, R. A. "Mechanism: an Introduction to the Study of Organic Reactions", Oxford Chemistry Series, Oxford University Press, London (1972)

74). Wilkinson, F. "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism", Van Nostrand Reinhold Co., New York (1980)

75). Hammett, L.P. "Physical Organic Chemistry", 2nd Edition, Mc. Graw Hill Book Co., New York (1970)

76). Jackson, K. E., Chem. Revs. 28, 81-119 (1939)

77). Cremlyn, R., J. W., Cronje, T., Phosphorus and Sulfur, 6, 495-504 (1979)

78). Levenspiel, O. "Ingeniería de las Reacciones Químicas"; Editorial Reverte, S. A., Barcelona, (1975)

79). Carberry, J. J. "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", Mc Graw-Hill Book Co., New York (1968)

80). Perry, R.H., Chilton, G.H., "Manual del Ingeniero Químico". 5a. Edición Mc Graw-Hill Book Co., México, sección 4.3 a 4.9 (1982)

81). Hougen, O.A., Watson, K.M. "Chemical Process Principles, Part 3 "Kinetics and Catalysis", J. Wiley, New York (1974)

82). Smithson, G. L., Bakhshi, N.N., Ind. Eng. Chem. Process Res. Develop., 12, 99-106 (1973)

83). Cussler, E. L., Chemtech, July 1986, pp 422-425

84). Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", J. Wiley., New York, Vol. 5, pp 873-880 (1978)

85). Arotzky, J. et al J. Chem. Soc. C, 1970, 1480-1485

86). Kotzias, D. et al. Chemosphere, No. 6, pp 503-507 (1978)

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

899. Hollander, G. W. "Iodine Monochloride", in Pines, J. S. (editor) "Synthetic Reagents", Vol. 2, pp. 83-104 (1983)

900. Hollander, G. W., Fedder, J. B., Valien, J. G. "Radicals", Cambridge University Press, Cambridge (1979)

911. Rev. Pat. appl. 107, 202 CCI, GOYGB-107, 08 Jan. 1980.

912. US Appl. 8083, 598, 29 Jan. 1980

923. Harrison, R. T. "Organic Chemistry", 2nd Edition, London, Edward Arnold, 1967

924. Jackson, K. A. "Radicals in the Study of Organic Chemistry", Oxford University Press, London (1972)

941. Wilkinson, F. "Organic Chemistry and Reaction Mechanism", Van Nostrand Reinhold Co., New York (1967)

953. Hammett, L. P. "Physical Organic Chemistry", 2nd Edition, New York, McGraw-Hill Book Co., New York (1940)

954. Jackson, K. E. "Green Reagents", 2nd Edition, London, George, T. Fisher and Sons, Ltd. (1973)

978. Levenberg, S. A. "Inorganic Chemistry", 2nd Edition, Editorial Review, S. A., Barcelona (1973)

991. Carpenter, J. "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill Book Co., New York (1967)

800. Perry, R. H., Chilton, R. H. "Handbook of Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Co., New York (1973)

811. Houghton, G. A., Nelson, E. W. "Chemical Process Principles, Part 1: Kinetics and Catalysis", J. Wiley, New York (1974)

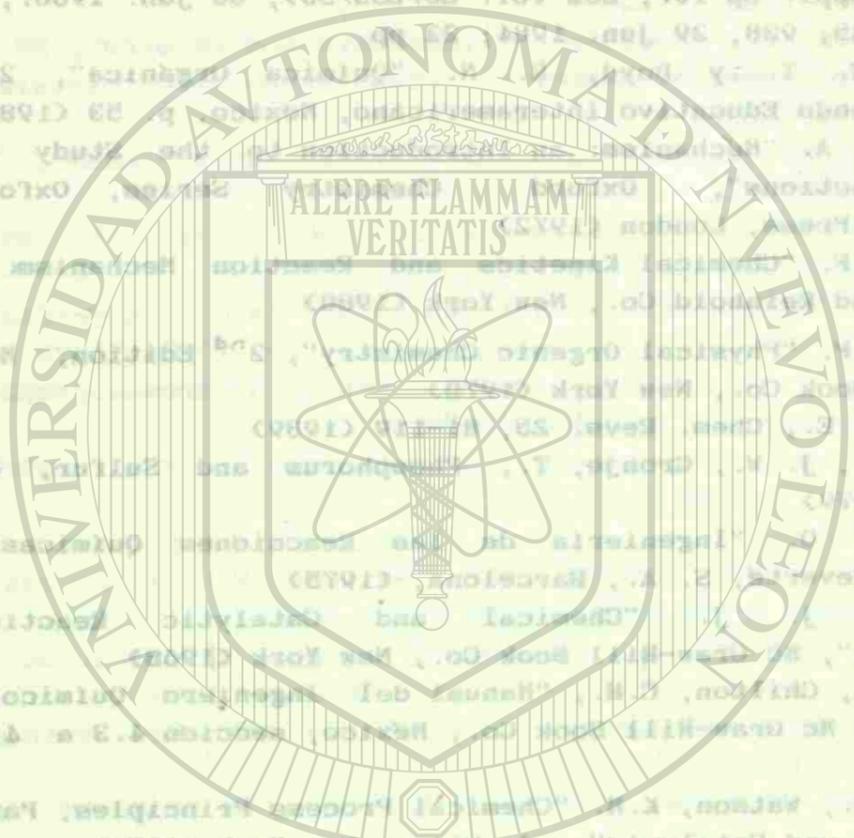
823. Smithson, G. L., Bakshi, M. M., Int. Eng. Chem. Process Res. Develop., 12, 95-100 (1973)

833. Gussler, E. L., Chemtech, July 1980, pp. 422-429

843. "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley, New York, Vol. 5, pp. 827-830 (1973)

853. Aronov, J. et al. J. Chem. Soc. B, 1970, 1480-1483

863. Kozlun, D. et al. Chemosphere, No. 9, pp. 803-807 (1978)



APENDICE "A"

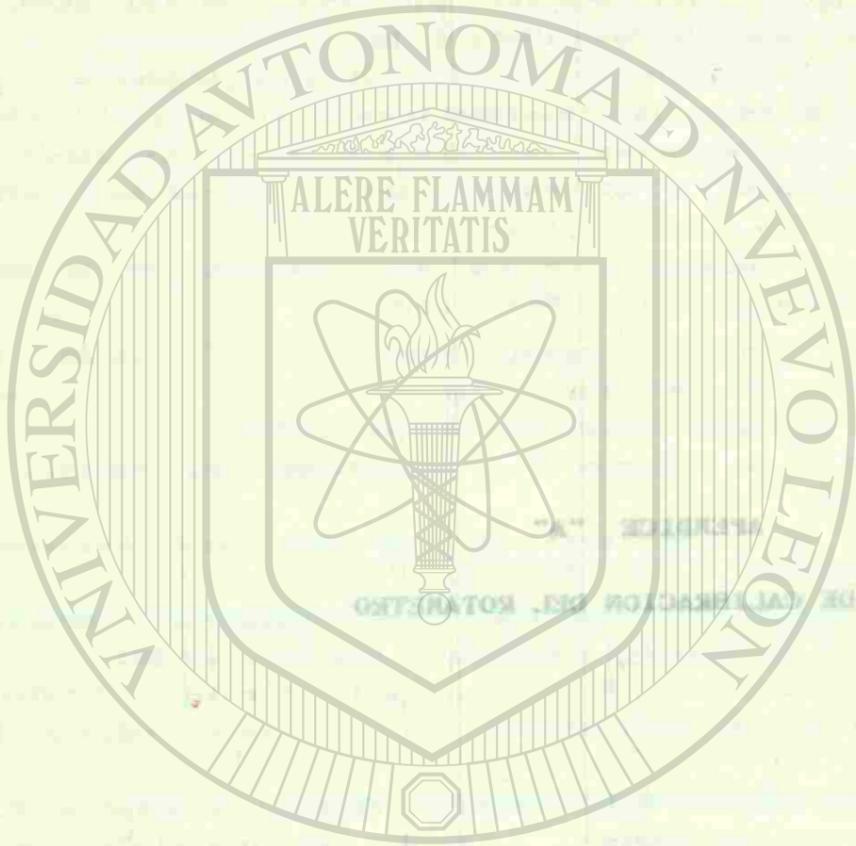
CARTA DE CALIBRACION DEL ROTAMETRO

U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





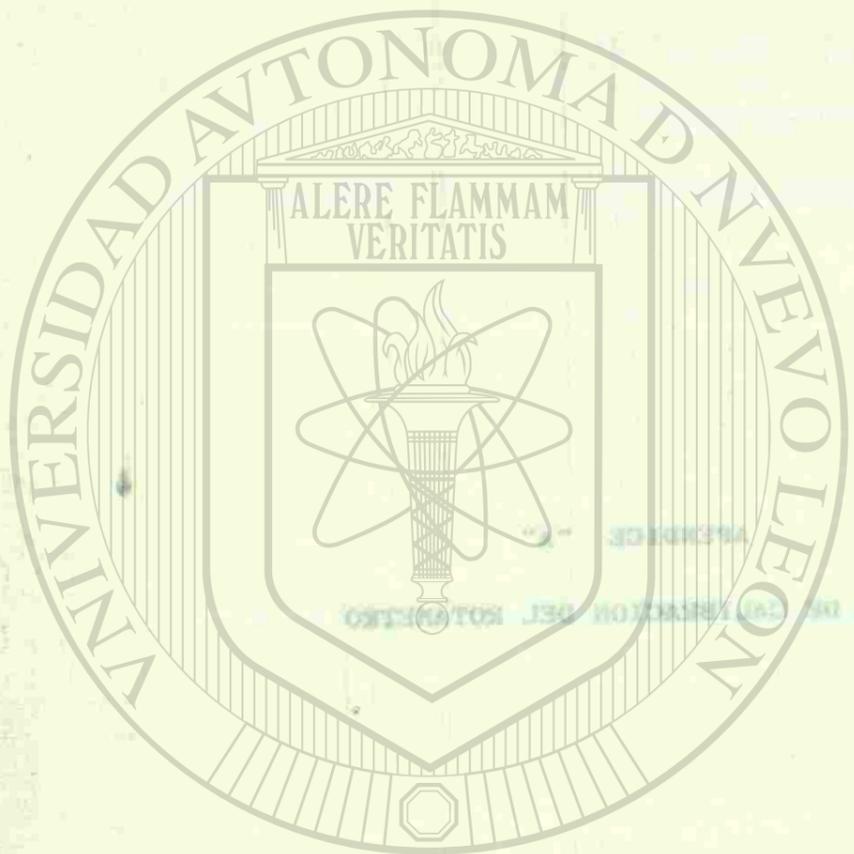
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

U A N L

APENDICE "A"
CARTA DE CALIBRACION DEL ROTAMETRO

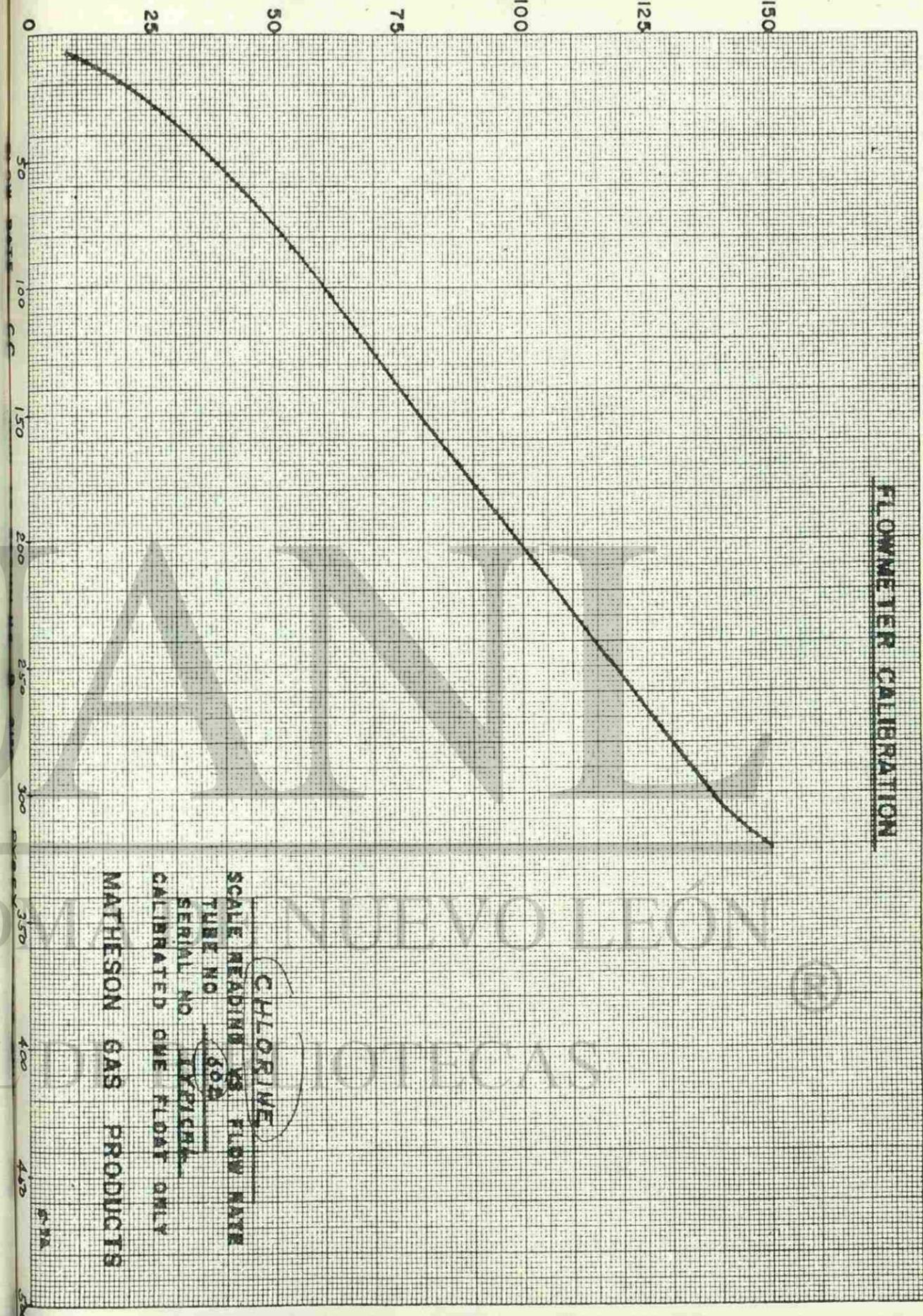
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

TUBE SCALE READING — MILLIMETERS



FLOWMETER CALIBRATION

CHLORINE
 SCALE READING VS. FLOW RATE
 TUBE NO. 602
 SERIAL NO. 178158
 CALIBRATED ONE FLOAT ONLY
 MATHESON GAS PRODUCTS

ea

