I.- RESUMEN:

1.1) El pentacloronitrobenceno (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:

$$C_6Cl_6 + Cl_2 + 2H_2SO_4 + 2SO_3 \longrightarrow C_6Cl_4O_2 + 4ClSO_3H$$

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

1.2) Tambien 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 acido clorosulfónico mediante la adición de 9.08 milimoles de cada una de las substancias 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.

1.5) 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 (Ho); 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.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

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 pentacloronitrobenceno 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 pentacloronitrobenceno.

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 pentacloronitrobenceno.

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.

III.- INTRODUCCION

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de dos reacciones: la clorodesnitración del pentacloronitrobenceno (PCNB) para formar hexaclorobenceno (HCB), y la oxidación de éste a tetracloro-p-benzoquinona (cloranilo). Esta última reacción se lleva a cabo tratando el HCB con cloro en ácido sulfúrico fumante en presencia de yodo como catalizador a temperaturas moderadas (80-100°C); es decir se trata de una reaccion química nueva aquí reportada por primera vez.

La reaccion de clorodesnitración de PCNB por acción de cloro en presencia de yodo había sido observada ya pero sólo en sistemas complejos [23,51,52] que, por contener además otros cloronitroderivados, dificultaban un estudio cuantitativo. Aqui reportamos un estudio cinético-mecanístico de dicha transformación empleando diversos medios de reacción, incluyendo uno (oleum) cuyo notable efecto acelerante no había 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 operación sintética; en dichas condiciones el HCB participa sólo como intermedio de reacción que se genera "in situ" y prontamente desaparece.

Conviene hacer notar que algunas reacciones de halodesnitración[5,8,17] son sintéticamente útiles y que varios procesos de clorodesnitración[50] fueron patentados en 1985.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA