BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

VIII.- CONCLUSIONES:

8.1.). REACCION DE CLORODESNITRACION EN $ClSO_3H$.

8.1.1.). Aspectos cinéticos.

En los sistemas PCNB - Cl_2 - $ClSO_3H$ - I_2 y $C_6H_5NO_2$ - Cl_2 -$ClSO_3H$ - I_2 la conversión de PCNB en HCB por clorodesnitación obedece a una cinética de orden cero en PCNB; es decir, la velocidad de clorodesnitración es independiente de la concentración de PCNB. La concentración de catalizador (yodo) tiene un efecto importante sobre la velocidad de la reacción de clorodesnitración 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:

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

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

Estas igualdades son explicables si se postulan:

a). La formación de uno o varios intermediarios **altamente reactivos** en la conversión de pentacloronitrobenceno en hexaclorobenceno, ó bien la ausencia total de los mismos (es decir una reacción elemental) y

b). Una estequiometría en que a partir de un mol de pentacloronitrobenceno se forma un mol de hexaclorobenceno.

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

$$-r_P = r_H = 3.8 \times 10^{11}(e)^{-20,590/RT} \text{ mol/(L hr)}$$

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

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

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 química [78-81]; generalmente se admite[82] 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 difusional [83], 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-Cl_2-$ClSO_3H$-I_2 y $C_6H_5NO_2$-Cl_2-$ClSO_3H$-I_2)

Considerando que:

a). El ácido clorosulfónico se encuentra en equilibrio con pequeñas cantidades de trióxido de azufre y ácido clorhídrico [84]

$$ClSO_3H \;\langle\!\text{-----}\!\rangle\; SO_3 + HCl \qquad (25)$$

b). Se sabe [85] que el yodo, por reacción con el trióxido de azufre presente en oleum al 20 %, generalos cationes I_3^+ (a baja temperatura) e $I_2^{+\cdot}$ (a temperaturas superiores a 50°C), capaces de introducir átomos de yodo en moléculas altamente desactivadas con respecto a reacciones de substitución electrófila aromática **tales como el nitrobenceno.** Las reacciones generadoras de dichos cationes son:

$$3I_2 + 2SO_3 + 2H^+ \longrightarrow 2I_3^+ + SO_2 + H_2SO_4 \qquad (26)$$

$$4I_3^+ + 2SO_3 + 2H^+ \longrightarrow 6I_2^{+\cdot} + SO_2 + H_2SO_4 \qquad (27)$$

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

$$2I_2 + 2SO_3 + 2H^+ \longrightarrow 2I_2^{+\cdot} + SO_2 + H_2SO_4 \qquad (28)$$

c). Kotzias y colaboradores[86] han reportado la presencia de pequeñas cantidades (0.2 %) de 3-yodo-2,4,5,6-tetracloronitrobenceno en una muestra de pentacloronitrobenceno técnico (conteniendo 2.7 % de hexaclorobenceno, 0.1 % de 2,3,5,6-tetracloronitrobenceno y 0.2 % de 2,3,4,5-tetracloronitrobenceno) que fué seguramente obtenido por cloración de nitrobenceno en ácido clorosulfónico-yodo [52]

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

e). La reacción entre pentacloronitrobenceno 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 pentacloronitrobenceno se forma **un** mol de hexaclorobenceno.

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 catiónicos $I_2^{+\cdot}$ a través de la ecuación global:

$$2I_2 + 2SO_3 + 2H^+ \longrightarrow 2I_2^{+\cdot} + SO_2 + H_2SO_4 \qquad (28)$$

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

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

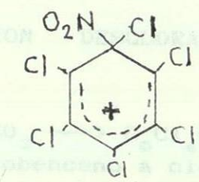
2. Las reacciones elementales (29) - (31):

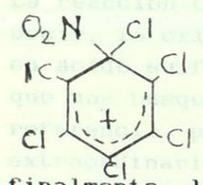
$$C_6Cl_5NO_2 + I_2^{+\cdot} \longrightarrow (C_6Cl_5NO_2)^{+\cdot} + I_2 \qquad (29)$$

$$(C_6Cl_5NO_2)^{+\cdot} \longrightarrow C_6Cl_5\cdot + NO_2^+ \qquad (30)$$

$$C_6Cl_5\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_6 + Cl\cdot \qquad (31)$$

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

$(C_6Cl_5NO_2)^{+\cdot} + Cl_2 \longrightarrow$  $+ Cl\cdot$ (32)

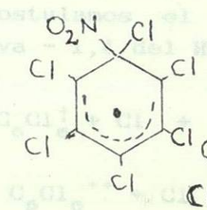
 $\longrightarrow C_6Cl_6 + NO_2^+$ (33)

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

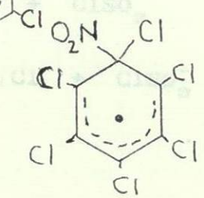
$$2\ Cl\cdot \longrightarrow Cl_2 \qquad (34)$$

ó atacan al $C_6Cl_5NO_2$:

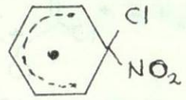
$$C_6Cl_5NO_2 + Cl\cdot \longrightarrow (C_6Cl_5NO_2)^{+\cdot} + Cl^- \qquad (35)$$

$(C_6Cl_5NO_2)^{+\cdot} + Cl^- \longrightarrow$  (36)

ó bien:

$C_6Cl_5NO_2 + Cl\cdot \longrightarrow$  (37)

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



$$\text{-------}> C_6Cl_6 + NO_2 \qquad (38)$$

8.2.) REACCION DE CLORODESNITRACION EN OLEUM.

En este medio se acelera notablemente la reacción de clorodesnitración; 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 $I_2^{\cdot}$ 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 $C_6Cl_6 + 2H_2SO_4 + 2SO_3 \text{---}> C_6Cl_4O_2 + 4ClSO_3H$, 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.

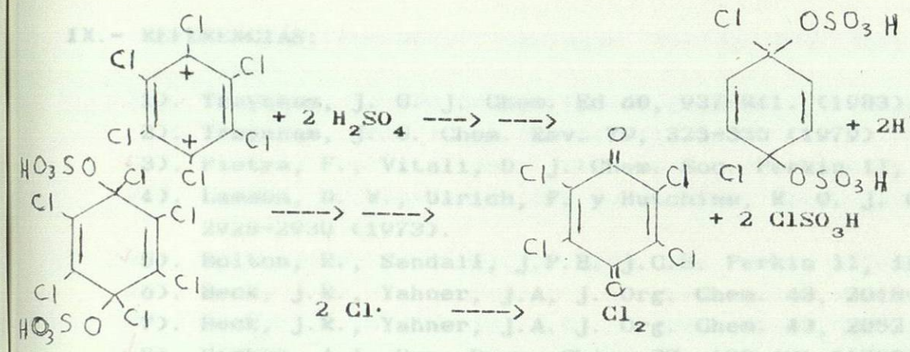
3) **Que por primera vez se reconoce el elevado poder oxidante de la combinación cloro-óleum.**

Tomando en consideración los antecedentes citados en la sección 4.2 y **especialmente** la oxidación del HCB a un dicatión[36] por la combinación Cl_2- SbF_5, postulamos el siguiente mecanismo para la oxidación desclorativa - 1,4 del HCB:

$$C_6Cl_6 + Cl\text{-}Cl \ldots SO_3 \text{----}> C_6Cl_6^{+} + Cl^{\cdot} + ClSO_3^{-} \qquad (39)$$

$$C_6Cl_6^{\cdot +} + Cl\text{-}Cl \ldots SO_3 \text{----}> C_6Cl_6^{++} + Cl^{\cdot} + ClSO_3^{-} \qquad (40)$$

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA



(41)

(42)

(43)

Existe, desde luego, la posibilidad de que, en presencia de yodo, los radicales catiónicos $I_2^{\cdot +}$ participen como aceptores de un electrón en el proceso de generación de la especie $C_6Cl_6^{\cdot +}$.