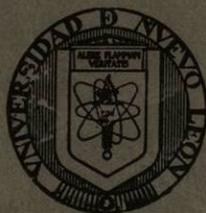


*L. M. Juan Manuel Cuevas Martínez*

018  
*L. M. Juan Manuel Cuevas Martínez*

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



*L. M. Juan Manuel Cuevas Martínez*

"ESTUDIO CINETICO DE LA OXIDACION DE CICLOHEXANONAOXIMA  
CON ACIDO PERBENZOICO".

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTAN

*Ramiro Garza Cantú*

*Lothar Krause Sennewald*

MONTERREY, N. L.

AGOSTO DE 1966.

*L. M. Juan Manuel Cuevas Martínez*

T

QD50

G3

C.1



1080075112

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



*Q. I. Juan Manuel Cuevas Martínez*

"ESTUDIO CINETICO DE LA OXIDACION DE CICLOHEXANONAOXIMA  
CON ACIDO PERBENZOICO".

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTAN

*Ramiro Garza Cantú*

*Lothar Krause Sonnenwald*

MONTERREY, N. L.

AGOSTO DE 1966.

*Q. I. Juan Manuel Cuevas Martínez*

BIBLIOTECA L. Q. I.  
F. C. Q. - U.A.N.L.

T  
90501  
123



*Q. D. Juan Manuel Cuevas Martínez*

A MIS PADRES  
A MI ABUELITA

*Q. D. Juan Manuel Cuevas Martínez*

Ramiro



- 0 -



*Q. D. Juan Manuel Cuevas Martínez*

A MIS PADRES

Lothar

BIBLIOTECA C. Q. T.  
F. C. Q. - U.A.N.L.

*Q. I. Juan Manuel Cuevas Martínez*

Agradecemos sinceramente al Dr. Héctor  
Menchaca S. Asesor de esta Tesis, su  
valiosa asistencia.

Al Instituto de Investigaciones Cien-  
tíficas y a la Facultad de Ciencias -  
Químicas de la U.N.L. por su ayuda --  
económica.

*Q. I. Juan Manuel Cuevas Martínez*

BIBLIOTECA L. Q. I.  
E. Q. Q. - U.A.N.L.

I N D I C E

	<u>Página</u>
Introducción:	i
I.- Teoría	
1).- Cinética Química	1
2).- Oximas	46
3).- Acido Perbenzoico	69
II.- Parte Experimental	
Oxidación de Ciclohexanona-oxima con ácido Perbenzoico	
1).- Preliminar	73
2).- Resultados	
a).- Preparación de Reactivos	75
b).- Determinaciones cuantitativas	76
c).- Determinaciones No-cinéticas	79
d).- Determinación de Cinética Química	82
3).- Valuación de los Resultados	
a).- Tratamiento Cinético	83
b).- Tratamiento Termodinámico	86
III.- Anexo Experimental	
1).- Método de Preparación y Purificación de Reactivos	92
2).- Baño Termoregulador	95
IV.- Conclusiones.	97
V.- Referencias.	99

Q. D. Juan Manuel Cuevas Martínez

## INTRODUCCION

Recientemente, el curso de cinética química, ha desarrollado gran importancia para el Ingeniero Químico como una herramienta en la resolución de una gran variedad de problemas, ocurridos en una reacción de proceso químico. Su uso primordial, es el diseño de reactores químicos, basado en la determinación de la ecuación de velocidad para el sistema en estudio, por lo tanto, el problema fundamental para un Ingeniero, será el obtener la ecuación de velocidad incluyendo un estudio del efecto de las variables del sistema.

Considerando estos factores y tomando en cuenta lo extenso y complejo de la materia, se pensó conveniente, hacer una revisión de los aspectos teóricos de la cinética química de reacciones homogéneas, dado que el presente trabajo es el primero que se desarrolla en este campo de la fisicoquímica. Así también, se acompaña de un trabajo experimental, que consiste en el estudio de la oxidación de la ciclohexanona-oxima con el ácido perbenzoico en solución clorofórmica, del cual se derivan los siguientes resultados:

La ecuación de velocidad de tercer orden, del tipo  $2A + B \rightarrow$  productos, se encontró aplicable a nuestra reacción, obteniendo buena precisión y reproducibilidad de resultados.

La reacción se propone que procede por un ataque nucleofílico del ácido perbenzoico sobre el doble enlace.  $-C=N-$ , -- siendo este paso, el determinante de la velocidad de la reacción.

El producto final de la reacción, es un nitroderivado de coloración amarilla en solución clorofórmica, con un máximo de absorción en  $327 \text{ m}\mu$ , el cual puede ser hidrolizado, regenerando la cetona correspondiente.

*Q. D. Juan Manuel Cuevas Martínez*

## CINETICA QUIMICA

### Introducción.

Cinética (1), es una parte de la ciencia del movimiento. En física, la ciencia del movimiento es llamada dinámica y es subdividida en cinemática, la cual refiere al movimiento de los cuerpos y cinética que trata del efecto de las fuerzas en movimiento. En química, tal distinción no se hace. Cinética relaciona la velocidad de una reacción química, con todos los factores que influyen en la velocidad de reacción y con la explicación de la velocidad - en términos del mecanismo de reacción. Cinética química bien puede ser llamada dinámica química.

La cinética química con su punto de vista dinámico, se contrasta con la termodinámica con su punto de vista estático. — Termodinámica se interesa solamente en las condiciones finales e - iniciales de un sistema, el mecanismo por medio del cual procede - de un estado a otro y el tiempo requerido, no son de su importancia. El tiempo, no es una de las variables termodinámicas. La materia más importante en termodinámica es el estado de equilibrio y consecuentemente es la herramienta más útil en la investigación de las condiciones de equilibrio. Cinética está interesada fundamentalmente, con los detalles del proceso por medio del cual, un sistema llega de un estado a otro y con el tiempo requerido para la - transición.

Tomando como base los principios de cinética, el equilibrio puede ser definido como aquella situación, en la cual las velocidades hacia uno y otro lado de la reacción son iguales. Lo inverso no es aplicable, debido a que una reacción no puede ser entendida con base sólo a la termodinámica. De aquí que la cinética química, debe ser considerada una ciencia más fundamental que la termodinámica. Desafortunadamente, las complejidades son tales, - que la teoría de cinética química es difícil de aplicarla con exactitud. Como resultado, encontramos que la termodinámica nos dirá con precisión la extensión de una reacción, pero solamente la cinética nos dirá la velocidad de la misma.

el Cuadro de la página

### DESCRIPCION DE SISTEMAS DE EQUILIBRIO (2)

La físicoquímica tiene como tarea principal la descripción cuantitativa de las propiedades y comportamiento de la materia. Dentro de esta área, podemos hacer una distinción, algunas veces arbitraria, entre sistemas cuyas propiedades no cambian con el tiempo y aquellas que son dependientes de este factor. La cinética química es la parte de la físicoquímica dedicada al estudio de los últimos sistemas y en particular de aquellos sistemas cuya composición química está cambiando con el tiempo.

#### Variables de un sistema reaccionante químico.

Las Variables microscópicas que influyen en la velocidad

de una reacción química no se obtienen de simples postulados, sino por el contrario, deberán ser determinadas experimentalmente. Para cualquier sistema en particular, éstas pueden tener valores -- grandes o pequeños. A continuación se sumarizan algunas de ellas.

### Temperatura.

Los sistemas cinéticos pueden ser estudiados bajo una variedad de condiciones experimentales. Bajo ciertos límites, es posible imponer al sistema ciertas condiciones externas que simplifiquen el estudio, reduciendo el número de variables. Así, es práctica general encerrar el sistema reaccionante en un termostato para mantenerlo a temperatura constante, pues es conocido el hecho que un aumento en la temperatura se traduce en un aumento en la velocidad de la reacción. Este es un método conveniente para aislar la temperatura como una variable y estudiar sus efectos independientemente de las otras variables. Las reacciones que se llevan a cabo a temperatura constante, son llamadas isotérmicas.

### Presión y Volumen.

Dos de las otras variables importantes del sistema, que afectan la velocidad de una reacción, son presión y volumen. En el estudio de reacciones gaseosas, es posible mantener constante -- ya sea la presión o el volumen del sistema. El procedimiento más simple, es mantener un sistema gaseoso en un reactor a volumen -- constante. Para reacciones en sistemas líquidos y sólidos, es más

Q. D. Juan Manuel Cuevas Martínez

conveniente controlar la presión.

Composición química.- Concentración de Reactivos.

Los primeros estudios importantes de sistemas reaccionantes, fueron iniciados con un estudio del efecto de las concentraciones de las especies reaccionantes, sobre la velocidad de una reacción. Para reacciones gaseosas, las concentraciones son relacionadas directamente, a través de la ecuación de estado a la presión, a volumen y temperatura constantes. Para reacciones líquidas, la presión es de segunda importancia como variable, el volumen del sistema no es afectado sensiblemente con cambios en la presión.

Ya que la estequiometría química de la reacción fija las relaciones entre las concentraciones de las diversas especies reaccionantes envueltas en la reacción, cada concentración en particular no necesariamente entra como una variable independientemente. Así en la producción de ioduro de hidrógeno;  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ , las moles de hidrógeno y de iodo consumidos son iguales mientras que las moles de HI producidas son dos veces mayor que cualquiera de los reactivos.

Composición química.- Solventes o Substancias Inertes.

Se ha encontrado en la mayoría de casos estudiados, que al añadir una substancia la cual no es consumida en la reacción -

D. S. Juan Manuel Cuevas Martínez

química y que puede considerarse inerte, se presenta un efecto -- pronunciado en la velocidad de reacción. Así en el caso de la -- descomposición térmica de algunos hidrocarburos, éteres y aldehidos, en fase gaseosa, ha sido encontrado que cantidades de  $H_2$ , He o  $N_2$  pueden, bajo ciertas condiciones, incrementar la velocidad de la reacción. Esos efectos, en reacciones en fase líquida, pueden ser mucho más pronunciados. Es frecuente hablar que un cambio de solvente puede variar la velocidad de una reacción química, en algunos casos en magnitud considerable. Un ejemplo muy particular de esto es la reacción de yoduro de etilo con trimetil-amina para formar la sal cuaternaria. La velocidad es casi mil veces mayor en nitrobenzono que en ciclohexano bajo condiciones comparables.

#### Composición química.- Catálisis.

Un estudio muy cuidadoso, ha mostrado que ciertas sustancias presentes en cantidades muy pequeñas en un sistema reaccionante, pueden tener un efecto considerable sobre la velocidad de la reacción. En los casos en los cuales esas sustancias no son consumidas químicamente, el fenómeno es referido como catálisis.

Si el efecto sobre la velocidad, es incrementarla, la sustancia es llamada un promotor (catalizador positivo). Pero si la sustancia disminuye la velocidad, es llamada un inhibidor o retardador.

Q. S. Juan Manuel Cuevas Martínez

Efecto de Superficies.- Reacciones Heterogéneas.

Un sistema en el cual una reacción toma lugar a lo largo de una fase física simple, se dice ser una reacción homogénea. Es te es el caso general de muchas reacciones simples en solución. - Si la reacción ocurre en la interfase de dos o más fases, la reacción se dice que es heterogénea.

RELACION DE VELOCIDAD DE REACCION A MECANISMOS CINETICOS (3)

En años recientes, el término de cinética aplicada ha alcanzado una gran importancia tanto para el fisicoquímico como para el ingeniero. Las dos aplicaciones más importantes del estudio de cinética de reacción son la determinación de: 1.- Mecanismos de reacción y 2.- Las reactividades relativas de ciertos compuestos. La investigación del mecanismo de reacción es de primer importancia, debido a que las reactividades relativas de dos o más compuestos, no pueden ser reconocidos sin un conocimiento previo del mecanismo de la reacción.

Cada estudiante de cinética reconoce que la determinación inequívoca del mecanismo de una reacción es extremadamente difícil. Una comparación de la ecuación de velocidad observada, con las ecuaciones obtenidas del análisis de mecanismos postulados, hace posible la eliminación de un número de mecanismos los cuales de otra manera podían aparecer como explicaciones razonables de la reacción. Entre tanto, es difícil esperar que un mecanismo sea

consistente con la ecuación de velocidad empírica y generalmente es posible hacer una selección, entre aquellas las cuales pasan esta prueba en términos de la energía del sistema, por medio de métodos especiales y experimentos críticos.

Tropezando con la imposibilidad obvia de hacer un estudio cuidadoso de cada uno de los numerosos arreglos de posibles reacciones, se ha hecho costumbre para los químicos asumir ciertos mecanismos de reacciones prototipo y asignar, por analogía, mecanismos de reacciones supuestamente relacionadas. Este no es un procedimiento seguro razonando por analogía en el campo de cinética, puede ser de gran ayuda, pero no es digno de confianza. La marcada diferencia en los mecanismos de formación de yoduro de hidrógeno y de bromuro de hidrógeno a partir de sus elementos, es un ejemplo del peligro en que se incurre al suponer una aparente analogía segura.

#### ECUACION DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCION

La velocidad de una reacción se define - - como el cambio de concentración de una sustancia que toma parte en una reacción, precedido de un signo (-) o (+) dependiendo - si la sustancia es un reactivo o un producto. El uso del término concentración en la definición anterior, hace que la cantidad

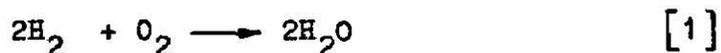
D. S. Juan Manuel Cuevas Martínez

de una sustancia en la velocidad de una reacción sea una propiedad intensiva.

Si el sistema de reacción es de volumen constante, el cambio en la cantidad de reactivo corresponderá a un cambio en la concentración del mismo. Para sistemas líquidos generalmente se establece la velocidad de una reacción en términos de la velocidad de cambio de las concentraciones molares de un reactivo. Para sistemas gaseosos a volumen constante, es más conveniente usar la presión parcial del reactivo, la cual (para gases ideales) cumple que  $P = (n/V)RT$  sea proporcional al término concentración.

Las unidades de tiempo que entran en el establecimiento de la velocidad de una reacción pueden ser segundos, minutos, horas, etc.

Al establecer valores numéricos de velocidad de reacción, no solamente deben ser dadas unidades de concentración y de tiempo sino también aclarar a cuál derivada de velocidad corresponden los datos. Por ejemplo:



$$-d(\text{H}_2)/dt = -2d(\text{O}_2)/dt \quad [2]$$

Dado que dos moléculas de  $\text{H}_2$  son usadas por cada molécula de  $\text{O}_2$ , la primera diferencial será dos veces mayor que la segunda.

Para evitar tales conversiones en las expresiones de velocidad se define esta en términos de concentración en lugar de - concentración molar Si  $x$  son los equivalentes por litro que han - reaccionado en un tiempo  $t$ , entonces  $dx/dt$  es una expresión conveniente de velocidad. Tales variables como  $x$  pueden ser llama- das variables de reacción. La relación funcional entre velocidad y concentración es llamada una expresión de velocidad.

Dado que las constantes de velocidad siempre envuelven segundos recíprocos, minutos recíprocos o la unidad de tiempo que se escoja; una idea rápida y aproximada de qué tan aprisa procede la reacción puede ser obtenida de una constante de velocidad re- portada tomando el recíproco de esta.

Es importante aclarar que el orden de una reacción y la ecuación de velocidad son sumarios de resultados experimentales.

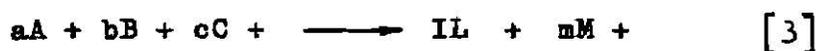
### ECUACIONES DE VELOCIDAD EMPIRICAS

#### Reacciones Simples.

Estudios de laboratorio de las velocidades de reacción son generalmente conducidos a temperatura y volumen constantes en un sistema cerrado. Para el propósito actual, un sistema cerrado puede ser definido como aquel en el que cualquier cambio en la - cantidad de reactivos y solventes debido únicamente a la reacción química. Como una introducción a la materia, vamos a considerar

D. J. an M. ruel Cuevas Martínez

solamente reacciones simples, donde una reacción simple es definida como aquella en la cual la velocidad es determinada por un paso lento de reacción sencilla. En una reacción simple, las concentraciones de intermediarios, si son formados, no afectan la velocidad de la reacción total. En general, la velocidad de una reacción simple cuya ecuación estequiométrica es:



Puede ser representada por una ecuación diferencial de la forma siguiente:

$$dx/dt = K[A_0 - x]^j [B_0 - (b/a)x]^k [C_0 - (c/a)x]^l \dots [4]$$

En esta ecuación, los exponentes (j, etc.) son los integradores positivos 0, 1, 2 ó 3; los coeficientes (b/a, etc.) son determinados por la ecuación estequiométrica, x es la disminución en la concentración de A debido a la reacción y las cantidades  $A_0$ , etc., son las concentraciones iniciales de los diversos reactivos. De las definiciones anteriores se tiene:

$$dx/dt = -dA/dt = -a/bd B/dt = +a/md M/dt. [5]$$

La suma de los exponentes (j + k + l) es denominada el orden de la reacción. Similarmente (j) es el orden de la reacción con respecto a la sustancia A, k es el orden con respecto a

C. S. Juan Manuel Cuevas Martínez

la sustancia B, etc. Los exponentes generalmente son números sim ples positivos, pero algunas veces pueden ser fraccionarios o aún negativos, dependiendo de la complejidad de la reacción. Cuando el orden es uno, dos o tres, hay alguna confusión en la literatura antigua con los términos unimolecular, bimolecular y termolecular. Esos términos, ejemplos de la molecularidad de una reacción, indican el número de moléculas envueltas en una colisión simple de -- reacción en proceso. Molecularidad es un concepto teórico, mientras que el orden es empírico. Por lo general, son numéricamente diferentes. Sin embargo, como se mostrará más tarde, una reacción bimolecular generalmente es de segundo orden y una reacción termolecular de tercer orden, pero lo contrario a esos enunciados es me nos aplicables.

En general, la constante de velocidad  $k$ , es una función de la temperatura, presión y de la composición de la mezcla reaccionante y por lo tanto, indirectamente una función del tiempo. Sin embargo, para la mayoría de reacciones homogéneas ocurriendo a temperatura y volumen constantes,  $k$  no variará significativamente con el tiempo. La excepción a este enunciado son las reacciones iónicas cuyo progreso produce un cambio marcado en la fuerza iónica del medio. Si  $k$  puede ser tomada como independiente del tiempo, la ecuación [4] se puede integrar en términos de funciones sim ples y la forma de la ecuación integrada será dependiendo de los valores numéricos de los exponentes. ( $j$ , etc.) y de los coeficientes ( $b/a$ , etc.).

Una reacción de segundo orden envolviendo un reactivo, servirá para ilustrar el proceso de integración y de las diversas formas útiles de la ecuación integrada. En este caso  $j = 2$  y  $k$  y  $l = 0$

$$dx/dt = k(A_0 - x)^2$$

la correspondiente integral indefinida es:

$$1/(A_0 - x) = kt + C$$

donde  $C$  es la constante de integración. Esta ecuación claramente indica que el recíproco de la concentración del reactivo es una función lineal del tiempo transcurrido. Dado que  $x = 0$  cuando  $t = 0$ ;  $C = 1/A_0$ , y:

$$\text{o también} \quad 1/(A_0 - x) = kt + 1/A_0 \quad [8]$$

$$x/(A_0 - x) A_0 = kt. \quad [9]$$

Se deduce de esta ecuación que  $t$  se aproxima a infinito como  $x$  se aproxima a  $A_0$ . En otras palabras, no hay tiempo finito para completarse una reacción de este orden, o para el caso, para cualquier reacción diferente de orden cero. Para algunos propósitos, es más conveniente representar la velocidad intrínseca de una reacción por su vida media,  $t_{\frac{1}{2}}$ , el tiempo requerido para que la mitad del reactivo desaparezca. Para el ejemplo presente, la relación entre la vida media la constante de velocidad y concentración inicial es:



D. PED. DE QUÍM. ANALÍTICO

C. D. Juan Manuel Cuatrecasas Martínez

$$\frac{1}{2} A_0 / A_0 \left( \frac{1}{2} A_0 \right) = kt_{\frac{1}{2}} \quad [10]$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 1/kA_0 \quad [11]$$

La utilidad propia de la vida media,  $t_{\frac{1}{2}}$  es que, por virtud de la disminución exponencial en concentración, la reacción consumirá iguales fracciones de A en períodos consecutivos de  $t_{\frac{1}{2}}$ . Así la concentración alcanzará un valor de  $\frac{1}{2} A_0$  en un tiempo  $t_{\frac{1}{2}}$ . En un tiempo adicional  $t_{\frac{1}{2}}$  llegará a la mitad de este valor o sea  $A_0/4$  y así sucesivamente. Debe observarse que los tiempos de vida media son directamente relacionados a las constantes de velocidad específicas y son independientes de las concentraciones iniciales, cuando se trata de reacciones de primer orden y de orden cero.

Expresiones similares integradas pueden ser obtenidas para cada uno de los casos especiales de la ecuación [4]. Algunos de los casos especiales más importantes son ilustrados en la tabla 1. Las cantidades listadas en los primeros tres grupos de columnas indican las clasificaciones cinéticas y estequiométricas de las reacciones. La ecuación diferencial y las formas integradas definidas e indefinidas de esas ecuaciones, son resumidas en las siguientes tres columnas. Los valores para la vida media son dados en la siguiente columna dados en términos de la concentración

del primer reactivo, A. Esto es, por supuesto, posible solamente cuando las concentraciones de todas las demás sustancias participantes en la reacción son mayores que  $\frac{1}{2} A_0$ . La columna final contiene las dimensiones de la constante de velocidad expresada en términos de segundos y moles /litro. Las diversas ecuaciones integradas pueden ser escritas en diferentes formas pero guardando una relación equivalente. Por ejemplo, la ecuación integrada definida para una reacción de primer orden es a menudo escrita:

$$(A_0 - x) = A_0 e^{-kt} \quad [12]$$

o,

$$x = A_0(1 - e^{-kt}) \quad [13]$$

y la ecuación para la reacción de tercer orden como:

$$1/(A_0 - x)^2 - 1/A_0^2 = kt \quad [14]$$

Si las concentraciones iniciales de las sustancias tomando parte en una reacción de segundo orden o más alto (tales como los ejemplos dados en la tercera y sexta fila) son idénticas, la ecuación degenera a aquella reacción del mismo orden pero envolviendo solamente un reactivo. Mientras que las ecuaciones empíricas pueden ser escritas e integradas para un número vasto de reacciones de diferentes órdenes, la frecuencia con la cual ocurren esas ecuaciones hace que tales procedimientos sean de valor dudoso.

R. J. Juan Manuel Cuesta Martínez

TABLA No. 1 (a).- CASOS ESPECIALES DE ECUACIONES DE VELOCIDAD A VOLUMEN Y TEMPERATURA CONSTANTE, CORRESPONDIENDO A LA FORMA GENERAL  $\frac{dx}{dt} = k [A_0-x]^j [B_0-(\frac{b}{a})x]^k [C_0-(\frac{c}{a})x]^l$

Orden j+k+1	Suborden j k l	Coefficientes Estequiométricos a b c	Ecuación Diferencial	Integral Indefinida
1	1 0 0	1 - -	$\frac{dx}{dt} = k(A_0-x)$	$\ln(A_0-x) = C - kt$
2	2 0 0	1 - -	$\frac{dx}{dt} = k(A_0-x)^2$	$\frac{1}{(A_0-x)} = C + kt$
2	1 1 0	1 1 -	$\frac{dx}{dt} = k(A_0-x)(B_0-x)$	$\frac{1}{(B_0-A_0)} \ln \frac{(B_0-x)}{(A_0-x)} = C + kt$
2	1 1 0	1 2 -	$\frac{dx}{dt} = k(A_0-x)(B_0-2x)$	$\frac{1}{(B_0-2A_0)} \ln \frac{(B_0-2x)}{(A_0-x)} = C + kt$
3	3 0 0	1 - -	$\frac{dx}{dt} = k(A_0-x)^3$	$\frac{1}{(A_0-x)^2} = C + 2kt$
3	1 1 1	1 1 1	$\frac{dx}{dt} = k(A_0-x)(B_0-x)(C_0-x)$	$\frac{(C_0-B_0)}{\text{Den}} \ln(A_0-x) + \frac{(A_0-C_0)}{\text{Den}} \ln(B_0-x) + \frac{(B_0-A_0)}{\text{Den}} \ln(C_0-x) = C + kt$
0	0 0 0	1 - -	$\frac{dx}{dt} = k$	$\frac{1}{(A_0-x)^{j-1}} = (j-1)kt + C$ $-(A_0-x) = C + kt$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 0 0	1 - -	$\frac{dx}{dt} = k(A_0-x)^{\frac{1}{2}}$	$-(A_0-x)^{\frac{3}{2}} = C + \frac{1}{2}kt$

Den = (A<sub>0</sub>-B<sub>0</sub>)(A<sub>0</sub>-C<sub>0</sub>)(B<sub>0</sub>-C<sub>0</sub>)

TABLA No. 1 (b).- CASOS ESPECIALES DE ECUACIONES DE VELOCIDAD INTEGRADAS A VOLUMEN Y TEMPERATURA

CONSTANTE, CORRESPONDIENDO A LA FORMA GENERAL  $\frac{dx}{dt} = k [A_0-x]^j [B_0-(\frac{b}{a})x]^k [C_0-(\frac{c}{a})x]^l$

Orden j+k+1	Suborden j k l	Coefficientes Estequiométricos a b c	Integral Definida	Vida Media	Unidades de k
1	1 0 0	1 - -	$\ln \frac{A_0}{(A_0-x)} = kt$	$\frac{1}{k} \ln 2$	$\text{seg}^{-1}$
2	2 0 0	1 - -	$\frac{x}{A_0(A_0-x)} = kt$	$\frac{1}{kA_0}$	$\text{seg}^{-1}(M)^{-1}$
2	1 1 0	1 1 -	$\frac{1}{(B_0-A_0)} \ln \frac{A_0(B_0-x)}{B_0(A_0-x)} = kt$	$\frac{1}{k(B_0-A_0)} \ln \frac{2(B_0-A_0)}{B_0}$	$\text{seg}^{-1}(M)^{-1}$
2	1 1 0	1 2 -	$\frac{1}{(B_0-2A_0)} \ln \frac{A_0(B_0-2x)}{B_0(A_0-x)} = kt$	$\frac{1}{k(B_0-2A_0)} \ln \frac{2(B_0-A_0)}{B_0}$	$\text{seg}^{-1}(M)^{-1}$
3	3 0 0	1 - -	$\frac{2A_0x-x^2}{A_0^2(A_0-x)^2} = 2 kt$	$\frac{3}{2kA_0^2}$	$\text{seg}^{-1}(M)^{-2}$
3	1 1 1	1 1 1	$\frac{(B_0-Co)}{\text{Den}} \ln \frac{A_0}{A_0-x} + \frac{(Co-A_0)}{\text{Den}} \ln \frac{B_0}{B_0-x}$ + $\frac{(A_0-B_0)}{\text{Den}} \ln \frac{Co}{Co-x} = kt$	$\frac{(B_0-Co)}{k \text{ Den}} \ln 2 + \frac{(Co-A_0)}{k \text{ Den}} \ln \frac{B_0}{B_0-\frac{1}{2}A_0} + \frac{(A_0-B_0)}{k \text{ Den}} \ln \frac{Co}{Co-\frac{1}{2}A_0}$	$\text{seg}^{-1}(M)^{-2}$
j	0 0 0	1 - -	$\frac{1}{(A_0-x)^{j-1}} - \frac{1}{A_0^{j-1}} = (j-1) kt$	$\frac{2^{j-1} - 1}{k A_0^{j-1}}$	$\text{seg}^{-1}(M)^{j-1}$
0	0 0 0	1 - -	$x = kt$	$\frac{A_0}{2k}$	$\text{seg}^{-1}(M)$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 0 0	1 - -	$A_0^{\frac{1}{2}} - (A_0-x)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}kt$	$\frac{(2-2^{\frac{1}{2}}) A_0^{\frac{1}{2}}}{k}$	$\text{seg}^{-1}(M)^{\frac{1}{2}}$

Den = (A<sub>0</sub>-B<sub>0</sub>) (A<sub>0</sub>-C<sub>0</sub>) (B<sub>0</sub>-C<sub>0</sub>)

R. J. Juan Manuel Cuevas Martínez

## SISTEMAS CINETICOS COMPLEJOS

En el capítulo anterior se trataron las reacciones que se prestan a una descripción cinética simple, en términos del orden de reacción. Desafortunadamente, hay una gran mayoría de reacciones las cuales no se rigen por una descripción simple y la experiencia de años recientes ha demostrado que la mayor parte de las reacciones en fase gaseosa, sobre un rango amplio de condiciones experimentales, son de este último tipo. Las razones para esta complejidad no son difíciles de entender. Si una reacción procede por medio de procesos simples, podemos esperar que una relación matemática simple deba caracterizar su comportamiento. De otra manera, si hay una multiplicidad de procesos — (no necesariamente relacionados)— por los cuales una reacción — procede a su fin, entonces bien podemos esperar encontrar una dificultad concomitante en expresar la velocidad de la reacción en términos simples. Las complejidades pueden ser clasificadas como sigue:

### Reacciones Reversibles.

Si los productos de una reacción química, pueden reaccionar para reproducir los reactivos originales, la velocidad — aparente de la reacción disminuirá a medida que los productos de reacción se acumulen. Eventualmente, se alcanzará un equilibrio

dinámico cuando la velocidad de ambas reacciones, sean iguales. -  
Tales sistemas son clasificados bajo la categoría de reacciones re  
versibles. Su estudio es de gran interés debido a que el comportam  
iento cinético de algunos sistemas puede relacionarse con las pro  
piedades termodinámicas del sistema final.

### Reacciones Paralelas.

Si los reactivos pueden combinarse consigo mismo en dos  
ó más formas diferentes para producir ya sea el mismo o diferen—  
tes productos, la velocidad total de disminución de reactivos será  
la suma de las velocidades de reacciones individuales que sean - -  
accesibles. Tales sistemas son llamados reacciones paralelas o —  
competitivas y su comportamiento cinético puede seguir diferentes  
leyes cinéticas simples bajo condiciones experimentales diferentes.

### Reacciones Consecutivas.

Frecuentemente sucederá que los reactivos en un sistema  
no se combinarán directamente para dar los productos finales, sino  
que aquellas producen inicialmente, una substancia intermediaria -  
la cual a su vez puede reaccionar ya sea contra sí misma o con los  
reactivos formando así los productos finales. Este comportamiento  
puede ser restringido a dos reacciones consecutivas o puede exten—  
derse a través de un sistema complejo de intermediarios. Tales —  
reacciones son llamadas consecutivas y el número de intermediarios

en reacciones de este tipo parece estar creciendo en una forma considerable. En cierto sentido, casi todas las reacciones se consideran sistemas complejos de reacciones consecutivas.

Se deduce de la descripción anterior, que las reacciones químicas pueden envolver procesos característicos de una de esas categorías en tal forma, que se hace casi imposible clasificarlas en una descripción sencilla. Debido a la infinidad de comportamientos posibles de sistemas reaccionantes, restringiremos nuestra discusión a los métodos más generales para la descripción matemática de esos sistemas.

#### Reacciones Reversibles de Primer Orden.

El caso más simple de reacciones opuestas, es el de reacciones de primer orden descrito en principio por el esquema:



donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de primer orden. Para la velocidad de reacción de A podemos escribir

$$dA/dt = -k_1A + k_2B \quad [3]$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de reacción específicas

cas para la disminución y producción de A por las reacciones [1 y 2] respectivamente. De esas mismas ecuaciones podemos escribir.

$$B = B_0 + (A_0 - A) = (B_0 + A_0) - A \quad [4]$$

donde A y B son las concentraciones instantáneas de los componentes A y B y  $A_0$  y  $B_0$  sus concentraciones iniciales a  $t = 0$ . --  
Substituyendo esos valores en la ecuación original encontramos

$$dA/dt = k_2 (A_0 + B_0) - (k_1 + k_2)A \quad [5]$$

la cual integrada da

$$\ln \frac{k_1 A - k_2 B}{k_1 A_0 - k_2 B_0} = - (k_2 + k_1) t \quad [6]$$

esta ecuación expresa la relación tiempo-concentración, la cual es más difícil de aplicar experimentalmente, dado que requiere un conocimiento previo de  $k_1$  y  $k_2$ , o al menos su relación. En el equilibrio; las velocidades del proceso hacia un lado y otro son iguales y podemos escribir:

$$k_1 A_{eq} = k_2 B_{eq} \quad [7]$$

donde  $A_{eq}$  y  $B_{eq}$  representan las concentraciones de A y B en el equilibrio. De la representación anterior se obtiene la ecuación:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{B_{eq}}{A_{eq}} \quad [8]$$

La cual expresa la relación formal que debe existir en este caso - entre la constante de equilibrio termodinámica K y las constantes de velocidad específicas. La ecuación 6 se puede escribir ahora en términos de la constante de equilibrio:

$$\ln \frac{AK - B}{A_0 K - B_0} = - (k_2 + k_1) t \quad [9]$$

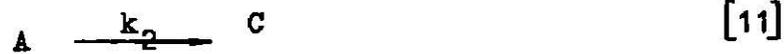
donde K es ahora conocida de los valores de las concentraciones en el equilibrio. Esta ecuación permite ahora una determinación de - las constantes de velocidad individuales, dada que la suma  $k_2 + k_1$  - es medible y la relación  $k_1/k_2$  es conocida.

Cuando la relación  $K = k_1/k_2$  es muy grande o muy pequeña, implica que una de las dos reacciones es lenta comparada con - la otra. En ese caso podemos desprestigiar la reacción más lenta y - el sistema se reduce a una reacción simple de primer orden.

#### Reacciones Paralelas de Primer Orden.

Un caso de reacciones paralelas es el representado por - los siguientes pasos con sus constantes de velocidad correspondientes:

Q. A. Juan Manuel Cuevas Martínez



y así sucesivamente. Usando A, B, y D para representar las concentraciones correspondientes y  $A_0$  para la concentración inicial, se tiene:

$$\begin{aligned} -dA/dt &= k_1 A + k_2 A + k_3 A = (k_1 + k_2 + k_3)A \\ &= kA ; k = k_1 + k_2 + k_3 \end{aligned} \quad [13]$$

$$\ln \frac{(A_0)}{A} = kt \quad \delta, \quad A = A_0 e^{-kt} \quad [14]$$

También

$$dB/dt = k_1 A = k_1 A_0 e^{-kt} \quad [15]$$

integrado

$$B = - \frac{k_1 A_0}{k} e^{-kt} + \text{Constante} \quad [16]$$

$\delta$

$$B = B_0 + (k_1 A_0 / k) (1 - e^{-kt}) \quad [17]$$

De la misma manera

$$C = C_0 + (k_2 A_0 / k) (1 - e^{-kt}) \quad [18]$$

$$D = D_0 + (k_3 A_0 / k) (1 - e^{-kt}) \quad [19]$$

Si  $B_0 = C_0 = D_0 = 0$  las ecuaciones se simplifican y se ve fácilmente que

$$C/B = \frac{k_2 A}{k_1} \quad [20]$$

$$D/B = k_3/k_1 \quad [21]$$

Los productos están en relación constante a cada uno, - independiente del tiempo y concentración inicial del reactivo.

Casos especiales de reacciones concurrentes pueden ser obtenidos si se tratan en la misma forma descrita. Es lógico que el caso tratado puede ser infinitamente desarrollado para incluir otras órdenes de reacción de A con otras sustancias.

#### Reacciones Consecutivas de Primer Orden.

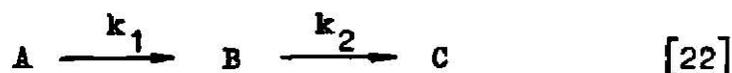
Existe un gran número de sistemas que proceden a través de una serie de reacciones consecutivas, sin embargo los agrupamientos más importantes, se categorizan como sigue:

- a) Reacciones consecutivas de primer orden.
- b) Reacciones consecutivas de segundo orden.
- c) Reacciones consecutivas de orden mixto.

De éstos, solamente el primer caso puede ser tratado exactamente. Vamos a considerar un esquema de las reacciones con

R. D. Juan Manuel Cuevas Martínez

secutivas de primer orden con la siguiente estequiometría.



La importancia de este cuadro es que B es producido como un intermediario inestable en la reacción total representada por  $A \longrightarrow C$ . Usando nuestra nomenclatura ordinaria podemos escribir

$$dA/dt = -k_1A \quad [23]$$

$$dB/dt = k_1A - k_2B \quad [24]$$

$$dC/dt = k_2B \quad [25]$$

La ecuación para A se integra de una manera rápida dando

$$A = A_0 e^{-k_1 t} \quad [26]$$

Si ahora substituímos este valor para A en la segunda ecuación, obtenemos un rearrreglo

$$dB/dt = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B \quad [27]$$

Esta es una ecuación lineal de primer orden que se puede integrar por los métodos de integración usuales, (si  $B = 0$ ) para dar

$$B = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad [28]$$

C se encuentra más convenientemente de la relación estequiométrica

ca obtenida de la ecuación química.

$$(dA/dt) + (dB/dt) + (dC/dt) = 0 \quad [29]$$

de aquí

$$A + B + C = A_0 \quad [30]$$

Si B ó C no están presentes inicialmente:

$$C = A_0 - A - B \quad [31]$$

$$C = A_0 \left( 1 - \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right) \quad [32]$$

Hay muy pocas reacciones las cuales llevan precisamente este esquema de dos reacciones consecutivas de primer orden, pero todos los esquemas bien conocidos de destrucción radioactiva la cual envuelve dos o más pasos consecutivos son caracterizados precisamente por este tipo de comportamiento.

Q. I. Juan Manuel Cuevas Martínez

## DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL ORDEN DE UNA REACCION

Método por integración.

Si la velocidad de una reacción depende directamente de las concentraciones iniciales de los reactivos en la forma

$$\text{Velocidad} = kA^x B^y C^z \quad [1]$$

Es posible de la relación estequiométrica entre A, B y C integrar esta ecuación y obtener una ecuación similar a una de las discutidas anteriormente. Entonces el problema es encontrar cuál expresión es la que se ajusta más satisfactoriamente a los datos. Esto puede hacerse gráficamente o numéricamente. Cada dato experimental se toma para calcular el valor de k esperado, -- usando órdenes diferentes para los reactivos. Los valores de k -- así encontrados, deberán ser los mismos para todos los puntos, -- cuando se ha asignado la expresión de velocidad correcta.

Alternativamente, los datos son graficados usando como coordenadas, aquéllas cantidades que encierran los datos de tal forma, de obtener una línea recta cuando se ha hecho la selección correcta del orden de la reacción. Este es un excelente método -- para presentar los datos y es sin duda más simple y más exacto -- que el cálculo directo.

R. J. Juan Manuel Cuevas Martínez

La ventaja principal del método por integración, es que hace posible estimar el orden de la reacción con los datos de un simple experimento.

#### Método por el Cálculo de Vida Media.

Este método ofrece una aproximación directa y simple -- del orden de la reacción, con un número reducido de cálculos, -- cuando solamente una especie es tomada en la ecuación de velocidad. Sin embargo, esto se complica cuando se aplica a sistemas -- con más de un reactivo.

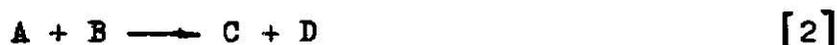
El tiempo requerido para consumir la mitad de uno de -- los reactivos iniciales, dependerá de la concentración inicial de éstos y del orden de la reacción. Si se cuenta con datos experimentales de varias corridas, hechas con concentraciones iniciales de reactivos diferentes, es posible por comparación de la vida media de cada corrida, decidir el orden propio de la reacción. Un ejemplo aplicando este método es el realizado por Hinshelwood y -- Askey para determinar la velocidad de descomposición del eter dimetilico (4).

#### Método por Reacción de Pseudo-Orden.

Cuando la ecuación cinética envuelve la concentración -- de dos o más reactivos, los dos métodos anteriores son aplica--

bles, pero llevan un cálculo tedioso, dado que las ecuaciones de velocidad integradas son complicadas. En este caso, si las condiciones experimentales lo permiten, es posible aislar cada uno de las especies reaccionantes ajustando sus concentraciones de tal forma que uno de ellos esté presente en cantidades considerables, En este caso, las concentraciones de las especies presentes en exceso permanecerán constantes durante el curso de la reacción y el orden total de la reacción experimentalmente será reducida.

Tomemos la reacción cuya estequiometría es



donde la ecuación de velocidad real es dada por

$$-\frac{dA}{dt} = k [A][B] \quad (\text{segundo orden mixto}) \quad [3]$$

Si ahora seleccionamos que  $A_0$  sea mucho mayor que  $B_0$  ( $A_0$  y  $B_0$  representan concentraciones iniciales), vamos a decir  $A_0 = 20B_0$ , entonces podemos escribir la ecuación aproximada:

$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = k A_0 B = k' B \quad [4]$$

donde  $k' = kA_0$ . Esta ecuación es transformada a una ecuación de primer orden, mientras que la original es de segundo orden mixto.

Este método es válido para reacciones de orden más complicado. El método se aplica, haciendo pequeña la concentración de los reactivos con respecto a las otras concentraciones.

## CARACTERIZACION DE SISTEMAS REACCIONANTES

## METODOS EXPERIMENTALES

El problema general en cualquier estudio experimental de un sistema cinético, es obtener una descripción completa del estado de el sistema sobre la duración de la reacción. Dentro de las variables del sistema, la temperatura generalmente se mantiene constante y su efecto sobre la velocidad es estudiado independientemente. De aquí que el problema principal es aplicar métodos para el análisis químico del sistema, como una función del tiempo.

El análisis químico es simplificado en vista de la estequiometría de la reacción. Si la composición del sistema es conocida en cualquier momento, entonces bastará conocer, la cantidad de una de las especies envueltas en la reacción como una función del tiempo, para establecer completamente la composición química del sistema como una función de tiempo. Esto será cierto para cualquier sistema cuya reacción pueda ser especificada por una reacción estequiométrica simple. Para tales sistemas, bastará analizar solamente uno de los componentes químicos.

En los casos más complejos de reacciones concurrentes o consecutivas, la composición del sistema dependerá del conocien

to simultáneo de las cantidades de dos o más especies presentes, - como una función del tiempo.

Cualquier propiedad física o química o bien fisicoquímica, definirá la composición del sistema como una función del tiempo.

### Mediciones Directas.

1.- El camino más usado para seguir el curso de una reacción química, es aplicar los métodos estandar de química analítica a muestras sacadas en intervalos adecuados. Los procedimientos analíticos no deben perturbar la velocidad de la reacción y deben ser lo más rápidos posibles. En algunos casos, las muestras para el análisis son relativamente pequeñas, por lo tanto, se han desarrollado técnicas especiales para determinar su composición. Por ejemplo; el espectrógrafo de masas es usado para el análisis de rutina de mezclas gaseosas; el uso del cromatógrafo de gases ha revolucionado el análisis de mezclas complejas de gases y vapores.

2.- La velocidad de una reacción química, puede ser evaluada por determinación de la cantidad de gas liberado o absorbido por un sistema líquido reaccionante. Este procedimiento es ampliamente usado, si uno de los reactivos o productos es un gas.

3.- Reacciones en las cuales se producen precipitados sólidos, pueden ser estudiadas pesando el producto. La separación y determinación del peso del sólido es un proceso embarazoso y es poco recomendado si hay algún método analítico adecuado más sencillo.

#### Mediciones Indirectas.

Estos métodos son utilizados para producir un registro continuo de los valores de la propiedad e indirectamente de las concentraciones como una función del tiempo. Las mediciones de las propiedades físicas, son usadas en dos formas diferentes para seguir el curso de una reacción. Las muestras pueden tomarse del sistema reaccionante a intervalos adecuados y analizadas midiendo la propiedad física. Más convenientemente, las mediciones pueden hacerse sobre la mezcla de reacción sin disturbar la velocidad de la misma.

De acuerdo con la utilidad en el estudio de cinética, las propiedades físicas se clasifican en dos grupos principales; propiedades de utilidad general y aquellas de especial aplicación para sistemas particulares.

#### Densidad de Líquidos.

Con muy pocas excepciones, las reacciones que ocurren -

*Juan Manuel Cuevas Martínez*

en medio líquido producen cambios medibles rápidamente en la densidad del sistema y dado que la medición precisa es comparativamente sencilla, esta propiedad ha sido empleada ampliamente para el análisis indirecto de mezclas reaccionantes.

El uso más común de esta técnica en estudios cinéticos, envuelve la medición del cambio en volumen (de la muestra total) - que es paralelo con el progreso de la reacción. El cambio en volumen puede ser medido convenientemente con un dilatómetro.

#### Índice de Refracción.

Los cambios de concentración pueden ser seguidos midiendo los cambios en el índice de refracción. Es similar a la técnica dilatométrica. Ambos se aplican a una amplia variedad de reacciones y son aproximadamente funciones lineales de concentración - para soluciones diluidas.

#### Presión Parcial.

La cinética de reacciones gaseosas homogéneas, es comúnmente estudiada midiendo el cambio de presión parcial del sistema a volumen y temperatura constantes. Cuando la reacción resulta en un cambio en el número total de moléculas gaseosas, su progreso - puede ser seguido midiendo la presión total.

### Temperatura de Sistemas Adiabáticos.

Este método es el más aplicable de los métodos indirectos y de mayor desenvolvimiento en el estudio de velocidades de reacción. La variación de la temperatura es relacionada al calor de reacción. Un calorímetro de hielo, puede usarse para seguir el curso de la reacción.

### Absorción de Luz.

La absorción de luz es una propiedad específica del absorbente. Las magnitudes de los coeficientes de absorción y las longitudes de onda a la cual ocurre la máxima absorción, son características del compuesto absorbente y en menor escala de su estado físico.

Existen otros medios específicos para seguir el curso de una reacción, como son; rotación óptica, para reacciones en las cuales se trate de compuestos ópticamente activos; conductividad eléctrica, para reacciones iónicas y otros menos frecuentes.

*Q. D. Juan Manuel Cuevas Martínez*

### TEORIAS SOBRE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD (5)

La forma como intervienen los términos de concentración en una ecuación de velocidad es de gran valor, para el desarrollo de las teorías de mecanismos de reacción. Es este aspecto de la cinética, el que nos permite el entendimiento de las reacciones de química orgánica e inorgánica.

#### DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE LA REACCION CON LA TEMPERATURA.

La ecuación de velocidad y la constante de velocidad para una reacción, son determinadas de datos cinéticos obtenidos a una temperatura fija. Si los experimentos son realizados a varias temperaturas, se encuentra generalmente que la dependencia de la concentración en la ecuación de velocidad no cambia, pero el valor de la constante de velocidad es mucho mayor a temperaturas más altas.

En 1889, Arrhenius mostró que la constante de velocidad se incrementa en una forma exponencial con la temperatura. Es quizá mejor reconocer que por un procedimiento enteramente empírico, pudo encontrar que una gráfica de  $\log k$  contra  $1/T$  da una relación lineal.

En vista de las últimas deducciones y de acuerdo con el tratamiento de Arrhenius, esta relación empírica puede escribirse como:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad [1]$$

donde A es llamado el factor pre-exponencial y  $E_a$  es conocida como la energía de activación. Escribiendo esto en su forma logarítmica:

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad [2]$$

o también

$$\log k = - \frac{E_a}{2.303 R} \frac{1}{T} + \log A \quad [3]$$

Las constantes empíricas  $E_a$  y A, pueden encontrarse de la pendiente e intersección de la gráfica correspondiente de los valores de k, a diferentes temperaturas.

Aunque estas expresiones son correlaciones empíricas de datos de velocidad y los términos  $E_a$  y A son parámetros empíricos, la forma de la expresión para la constante de velocidad, pudiera haberse anticipado de la relación derivada previamente para la dependencia de la temperatura, de la constante de equilibrio. La ecuación termodinámica:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [4]$$

puede escribirse como

$$K = \text{constante} e^{-\Delta H/RT} \quad [5]$$

y si K es interpretada como  $k_1/k_{-1}$ , se encuentra que es consistente cuando se asume la dependencia más simple con la temperatura para las constantes de velocidad.

$$k_1 = A_1 e^{-(Ea)_1/RT} \quad [6]$$

$$k_{-1} = A_{-1} e^{-(Ea)_{-1}/RT} \quad [7]$$

la cual da

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_{-1}}{A_1} e^{-[(Ea)_{-1} - (Ea)_1]/RT} \quad [8]$$

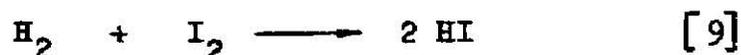
El factor (A) preexponencial tiene las mismas dimensiones que k, ya que  $e^{-Ea/RT}$  es adimensional. En reacciones unimoleculares adquiere a menudo valores cercanos a  $10^{13}$ , el cual es el orden de la magnitud de las frecuencias de vibración de átomos en una molécula. Esta fórmula ha servido bien en el registro simple y exacto de la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad específica de muchas reacciones ya sea en fase gaseosa o en solución.

### La Teoría de Arrhenius.

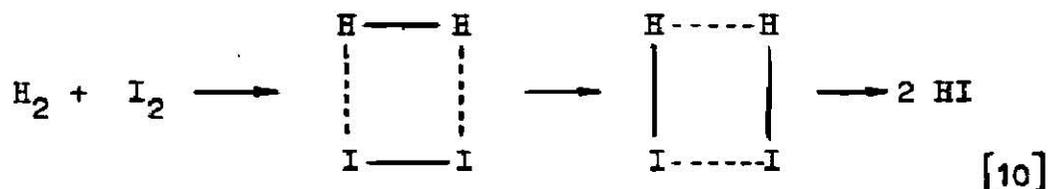
Arrhenius desarrolló una teoría simple y cualitativa para el comportamiento molecular, dirigida a la expresión determinada empíricamente para la constante de velocidad. Teorías poste-

riores elaboraron e hicieron más cuantitativas estas ideas originales.

La reacción en fase vapor de hidrógeno y yodo para dar yoduro de hidrógeno puede ser usada para ilustrar las ideas de Arrhenius. La reacción



es de segundo orden en ambas direcciones y aparentemente procede por un proceso de un paso de cuatro centros, de ésa manera el curso de la reacción puede ser descrito como.



Para sistemas más complicados, aún cuando un mecanismo ha sido postulado, no es fácil ver como los electrones se mueven alrededor a medida que la reacción procede, no obstante Arrhenius reconoció que cualquier reacción ~~es~~ proceso, podía ser considerada como un procedimiento que comprende primero, la formación de algunas especies de alta energía, las cuales llamaremos ahora el complejo activado y segundo el rompimiento de este en producto.

Si el complejo activado se supone que tenga una energía  $E_a$  mayor que la de los reactivos, el número de moléculas del complejo activado comparado con el número de moléculas de reactivas puede escribirse en términos de la distribución de Boltzman como:

$$\frac{\text{No. Moléculas complejo-activadas}}{\text{No. Moléculas reactivas}} = e^{-E_a/RT} \quad [11]$$

Alternativamente este tipo de expresión puede ser escrita del resultado termodinámico:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [12]$$

La teoría de Arrhenius dice que la velocidad de la reacción es proporcional al número o concentración del complejo activado. Si el factor de proporcionalidad es señalado como A se deduce la relación.

Velocidad = A (no., o concentración de moléculas del complejo activado.

$$= Ae^{-E_a/RT} (\text{concentración de reactivos}) \quad [13]$$

La cual, si el término concentración de reactivos es tratado en más detalle, concuerda con las ecuaciones de velocidad observadas dado que esto conduce a la ecuación:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad [14]$$

La teoría, por otra parte dice que la constante empírica  $E_a$  es interpretada como la energía del complejo activado comparado con la de los reactivos.

La idea de un complejo activado puede ser presentada sobre una gráfica de energía del sistema como ordenada contra la coordenada de reacción como abscisa. La coordenada de reacción no es cualquier distancia internuclear, más bien depende de todas las distancias internucleares, que cambian del mismo modo que las moléculas de reactivos son convertidas a moléculas de productos. En general, es imposible y para nuestro propósito innecesario, dar una descripción cuantitativa de la coordenada de reacción. Simplemente consiste en una descripción cualitativa de la extensión de transformación de reactivos en productos. El diagrama que puede ser construido para representar la reacción del hidrógeno y yodo es mostrado en la figura 1.

La teoría de Arrhenius sugiere que la energía del sistema, la cual es parcialmente transformada de los reactivos  $H_2$  y  $I_2$  a productos  $2 HI$  está dada por el término de energía de activación de la expresión empírica para la constante de velocidad.

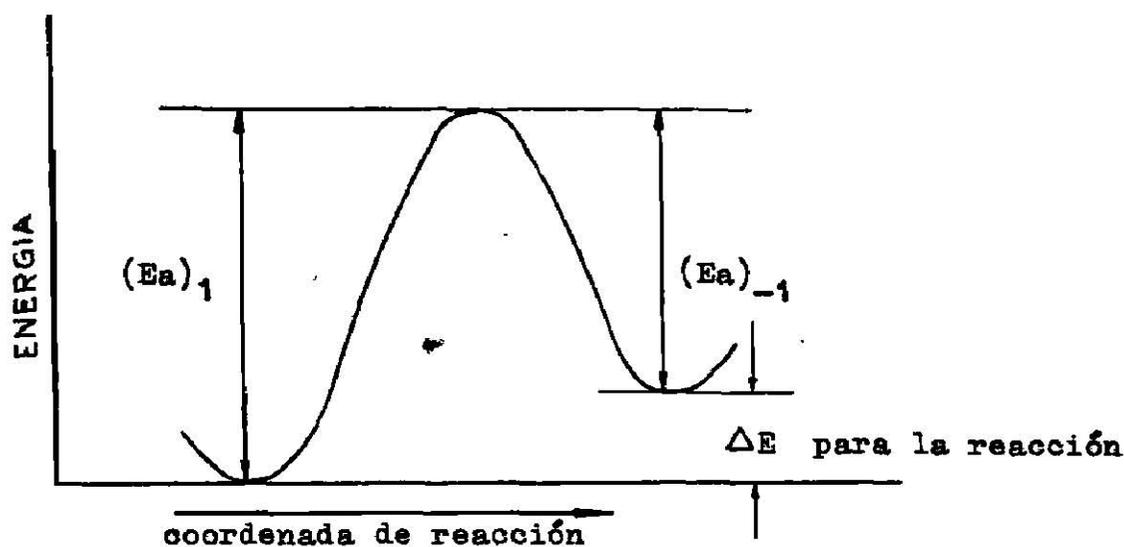


Figura No. 1

La teoría de Arrhenius conduce a un entendimiento mejor del proceso de la reacción, sin embargo, aún es una teoría cualitativa y no muestra como el factor preexponencial  $A$  depende de las propiedades moleculares del sistema reaccionante, ni intenta predecir el valor de  $E_a$ . Dos teorías posteriores hacen algún progreso en la interpretación del factor  $A$ , pero la energía del complejo activado permanece muy idealizada a cuantificarse, excepto en los ejemplos muy simples.

#### La teoría de Colisión.

La teoría de colisión, como su nombre lo indica, enfoca

la atención a la idea de que la reacción de moléculas, considerando particularmente moléculas en fase gaseosa, puede ocurrir únicamente como resultado de un encuentro o colisión de las moléculas de reactivos.

Desde este punto de vista, la velocidad será proporcional al número de colisiones por unidad de tiempo entre reactivos. La idea de una energía de activación aún persiste, sin embargo, - parece razonable esperar que solo aquellos choques conduzcan la reacción, en los cuales haya suficiente energía disponible para - que al momento del impacto, los rearrreglos de átomos y electrones ocurran.



Velocidad = (No. de colisiones/seg) (fracción de colisiones efectivas)

$$-\frac{dn_A^+}{dt} = -\frac{dn_B^+}{dt} = (Z_{AB}) e^{-E_a/RT} \quad [17]$$

$$= (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{RT}{2\mu M}} e^{-E_a/RT} n_A^+ n_B^+ \quad [18]$$

M = Peso molecular

$\sigma$  = Diámetro de colisión

$\mu$  = Masa molar reducida =  $M_A M_B / (M_A + M_B)$

$n_A^+, n_B^+$  = Moléculas de reactivos / cm.<sup>3</sup>

Este resultado corresponde a la ecuación de velocidad para una reacción bimolecular entre A y B si la constante de velocidad es interpretada como:

$$k = \frac{\sqrt{\pi} (\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \sqrt{\frac{RT}{M}} e^{-E_a/RT} \quad [19]$$

comparando con la expresión empírica de Arrhenius se tiene la forma:

$$A = \frac{\sqrt{\pi} (\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \quad [20]$$

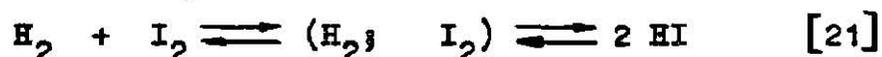
### La teoría del estado de transición.

La teoría de colisión está ligada a la teoría cinética molecular y como consecuencia está apartada de la termodinámica. La Teoría del estado de transición, por otro lado, permite hacer algún uso de los importantes conceptos termodinámicos. La teoría del estado de transición, como la teoría de colisión, no consigue una predicción completamente teórica de la constante de velocidad no obstante, el conocimiento de la teoría del estado de transición nos ayuda a entender no solamente las formas moleculares de reacciones en fase gaseosa, sino también algunas de las formas moleculares que operan las reacciones en solución.

La teoría del estado de transición enfoca la atención -

en las especies de el proceso de la reacción que corresponden al máximo en la curva de energía tal como está en la figura 1. Estas especies, llamadas complejos activados o estado de transición son aquí tratados formalmente como una molécula a pesar de su naturaleza mal definida y existencia transitoria. Más específicamente, la teoría supone que estas especies pueden ser tratadas como una entidad termodinámica.

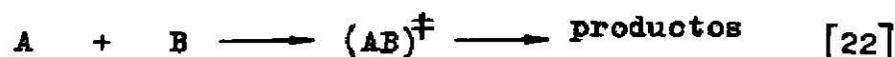
Para ilustrar, vamos a considerar de nuevo la reacción yodo e hidrógeno. En el equilibrio, el cual es un balance dinámico de los dos pasos opuestos simples, uno podía reconocer claramente que debe haber siempre un pequeño número de moléculas que están en el proceso reaccionando. Es costumbre marcar esas moléculas reaccionando a estado de transición por † y con esta anotación una descripción más detallada del equilibrio del sistema puede ser escrita como



Ahora será indicada que tal expresión explícita del estado de transición, junto con un desarrollo termodinámico, conduce a una nueva y valiosa vista del proceso de la reacción. El desarrollo de este conocimiento ha sido debido principalmente al trabajo de Eyring.

Cuando las moléculas A y B reaccionan para dar productos,

ahora se puede sugerir en una aproximación similar a aquella originada por Arrhenius, que A y B establecen una concentración de equilibrio de las especies del estado de transición y que estas especies reaccionan más después para formar productos.



La velocidad de la reacción depende de dos factores: la concentración de las especies del estado de transición y la velocidad con la cual se rompen para dar productos.

La concentración del complejo activado puede ser escrita en términos de la expresión de equilibrio:

$$K^{\ddagger} = \frac{[(AB)^{\ddagger}]}{[A][B]} \quad [23]$$

$$[(AB)^{\ddagger}] = K^{\ddagger} [A][B] \quad [24]$$

Aunque el valor no es dado para  $K^{\ddagger}$ , se verá que su interpretación termodinámica es provechosa y justifica su introducción.

La velocidad con la cual el complejo se rompe puede ser estimada admitiendo que éste puede desprenderse en moléculas de producto cuando una vibración adecuada ayuda a tener una amplitud lo suficientemente grande para abrir el complejo. La frecuencia de tal vibración será algo como la velocidad con la cual el com--

plejo se rompa. Un complejo activado es un especie inestable y es mantenida por enlaces libres. Las vibraciones de tales especies — tendrán más bien bajas frecuencias y la energía promedio de tal — grado vibracional de libertad será aproximadamente la energía clásica  $kT$ . (la constante de Boltzman será escrita como  $k$ , y la constante de velocidad en lo sucesivo será escrita con un subscrito —  $k_2$ ). La expresión de Planck.

$\epsilon = h\nu$  puede por lo tanto ser aplicado a la forma vibracional que rompe el complejo y su frecuencia puede ser estimada de

$$h\nu = kT \quad [25]$$

$$\nu = \frac{kT}{h} \quad [26]$$

La velocidad de la reacción es dada por la teoría del — estado de transición como.

$$\text{Velocidad} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = k^\ddagger \frac{kT}{h} [A][B] \quad [27]$$

La comparación con la ecuación de velocidad empírica para reacciones de segundo orden, muestra que la constante de velocidad de segundo orden  $k_2$  es identificada de acuerdo.

$$k_2 = k^\ddagger \frac{kT}{h} \quad [28]$$

Este resultado, llega a ser de gran valor cuando la constante de equilibrio es interpretada termodinámicamente. Para hacer esto, se introduce la energía de activación, la entropía de activación y la entalpia de activación. La constante de equilibrio puede ser relacionada a la energía libre de formación del complejo activado por la expresión:

$$(\Delta F^\ddagger) = -RT \ln K^\ddagger \quad [29]$$

y:

$$K^\ddagger = e^{-(\Delta F^\ddagger)/RT} \quad [30]$$

Para la reacción a una temperatura dada la energía de activación puede ser interpretada en términos de una entropía y una contribución de entalpia de acuerdo:

$$(\Delta F^\ddagger) = (\Delta H^\ddagger) - T (\Delta S^\ddagger) \quad [31]$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación [30] nos da

$$K^\ddagger = e^{+(\Delta S^\ddagger)/R} e^{-(\Delta H^\ddagger)/RT} \quad [32]$$

Con esta expresión para  $K^\ddagger$ , la constante de velocidad derivada se convierte a:

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{+(\Delta S^\ddagger)/R} e^{-(\Delta H^\ddagger)/RT} \quad [33]$$

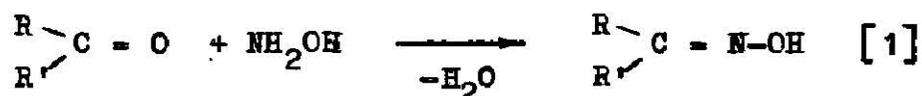
La cual, con el reconocimiento de que la variación de  $T$  es pequeña comparada con la del término exponencial, concuerda con la forma de la expresión empírica de Arrhenius.

El término exponencial ahora implica una entalpia más bien que una energía de activación. Para sistemas líquidos la -- diferencia será completamente despreciable y para sistemas gaseos-- sas será pequeño y si es necesario puede ser calculado de  $RT\Delta n$ .

## O X I M A S

CARACTERISTICAS GENERALES.

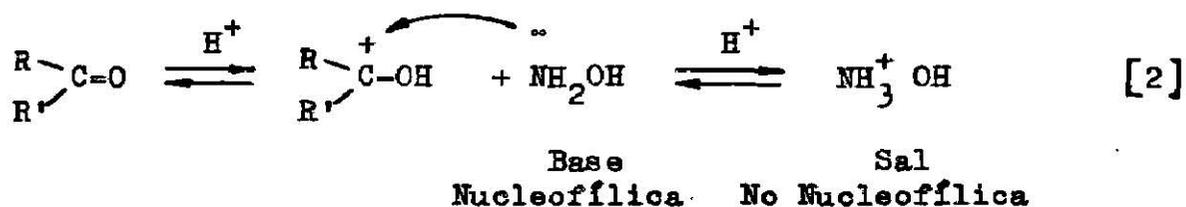
Entre las sustancias que reaccionan de una manera muy general con los aldehidos y las cetonas y por consiguiente se considera como reactivo general del grupo carbonilo, es la hidroxilamina (6). Este derivado se condensa con casi todos los aldehidos y cetonas, eliminando agua entre las dos moléculas y formando un compuesto nuevo, que tiene un enlace no saturado carbono-nitrógeno.



Los productos de esta condensación reciben el nombre de oximas; distinguiéndose entre las aldoximas y las cetoimas según la naturaleza del compuesto carbonílico que las originó. Generalmente son sólidos cristalinos de punto de fusión definido y que prestan una extraordinaria utilidad para fines analíticos, pues sirven para la caracterización e identificación de aldehidos y cetonas.

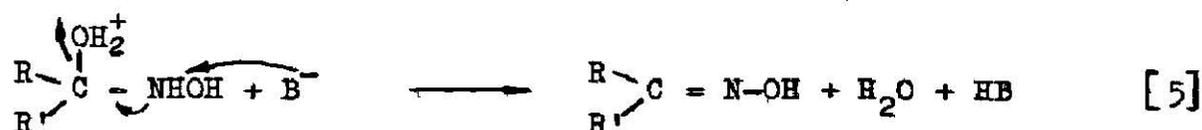
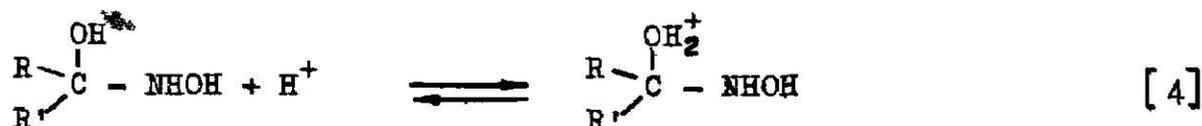
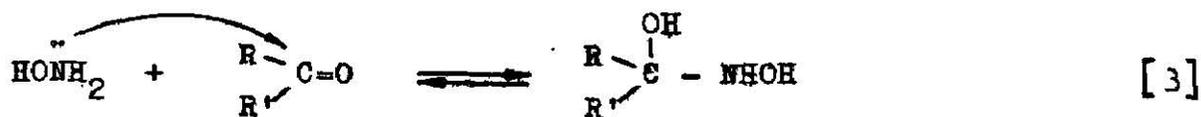
La reacción de condensación (7) antes mencionada, se realiza por un ataque nucleofílico del nitrógeno básico sobre el carbono del carbonilo, catalizada por ácidos, aunque la velocidad de

pende de todas las especies ácidas en la solución, más que de la concentración total de ión hidrógeno. La protonación del oxígeno del carbonilo, hace al carbono del carbonilo más susceptible al ataque nucleofílico, entonces la adición será favorecida por una alta acidez. Por otro lado, el derivado de amonio ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) puede caer en la protonación, para formar el ión  $\text{NH}_3^+ \text{OH}$  el cual pierde los electrones no compartidos, el reactivo deja de ser nucleofílico y la adición es favorecida por una baja acidez.



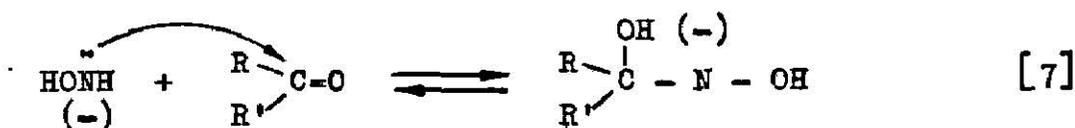
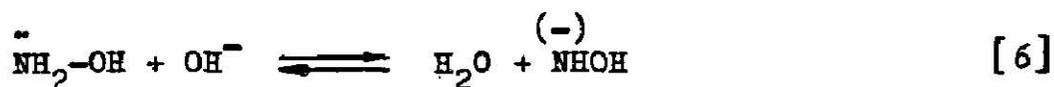
Las condiciones bajo las cuales, la adición procede más rápidamente son aquellas que se sujetan al siguiente enunciado: la solución deberá ser lo suficientemente ácida para que una apreciable fracción del compuesto carbonilo sea protonado, pero no tan ácida que la concentración del compuesto con nitrógeno libre no sea muy pequeña. Las condiciones exactas dependen de la basicidad del reactivo y de la reactividad del compuesto carbonilo.

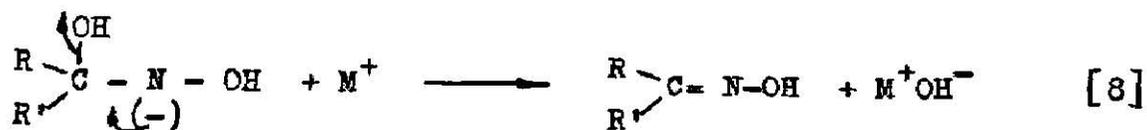
En la formación de oximas y posiblemente para otras reacciones de condensación (9), la deshidratación del producto intermedio es el paso determinante de la reacción. El siguiente mecanismo relata la catálisis en general.



La velocidad de oximación, por otro lado, disminuye al aumentar el impedimento estérico sobre el grupo carbonilo. Se ha encontrado (10) que las metil-cetonas son las más reactivas, seguidas por las etil-cetonas. Las propil-cetonas o cetonas mayores — presentan velocidades de reacción iguales.

La formación de oximas, es también una reacción catalizada por bases. Este hecho es fácilmente comparado por un mecanismo envolviendo una adición-eliminación (mec. E<sub>2</sub>) que se inicia sustrayendo el protón del reactivo por el hidroxilo y sub-siguiente adición del anión formado, al grupo carbonilo, con la formación de un intermedio que por eliminación forma la oxima.



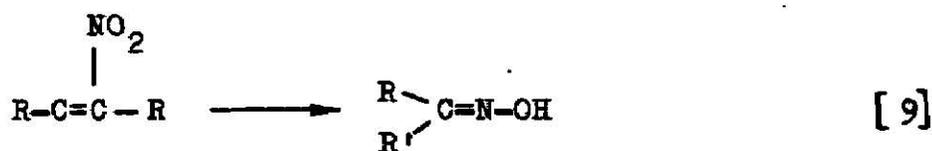


Los compuestos solubles en agua pueden ser convertidos en estos derivados en solución acuosa. Cuando los compuestos no son solubles en agua, se utilizan como solventes ácidos acético, metanol o piridina dependiendo de la catálisis usada.

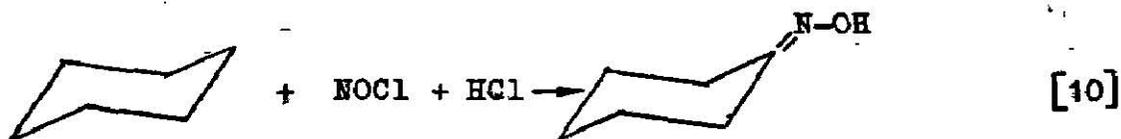
Para obtener altas conversiones (95 a 100%), se pueden preparar las oximas por el uso de cambiadores iónicos ácidos o básicos (Dowex 3 o Amberite IR 4B) (11). La  $\text{NH}_2\text{OH HCl}$  en metanol (20 a 50% en exeso) es absorbida en el cambiador iónico. El compuesto carbonilo en metanol es eluido al través de la columna, obteniéndose así una conversión casi completa de oxima. Industrialmente es posible obtener oximas de gran pureza y con alta conversión (98%) preparando estos compuestos en una columna a contra corriente (12). La cetona es introducida por la parte inferior de la columna a un pH adecuado y una solución acuosa de sulfato de hidroxilamina se introduce en la parte superior de la columna, al tiempo que un gas inerte con 5-40% de  $\text{NH}_3$  se introduce a varios niveles de la columna.

Además de la reacción de condensación antes mencionada, las oximas pueden ser preparadas por una diversidad de caminos de los cuales se citan a continuación algunos de los más importantes:

1.- Las nitroolefinas y  $\alpha$ -nitrocicloolefinas (13) producen por reducci3n a bajas temperaturas, oximas. La reducci3n de estos compuestos puede llevarse a cabo con hidr3geno en presencia de paladio y medio 3cido o con Zinc (15) o Magnesio y 3c. ac3tico.

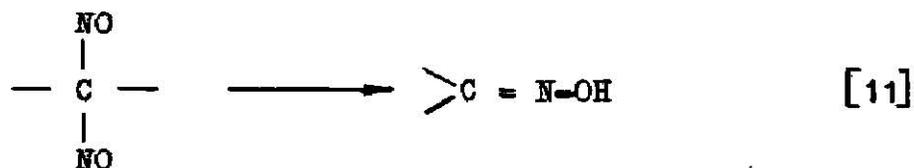


2.- Los hidrocarburos alif3ticos (16), cicloalif3ticos (17) y arilalif3ticos (18) de 5 a 14 3tomos de carbono son convertidos en oximas, por acci3n de una corriente de HCl gaseoso conteniendo 5 a 10% de NOCl, expuesta a diferentes fuentes de excitaci3n de alta energ3a, como radiaciones de una l3mpara de mercurio de alta presi3n o emisiones de un generador Van der Graff (19) — (2 m.e.V. 50 W).

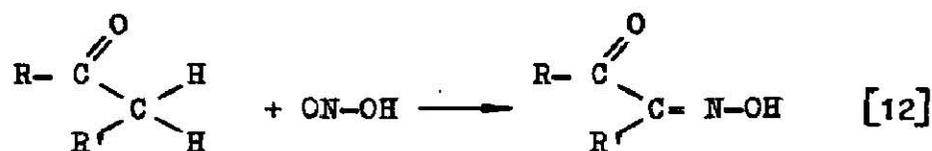


3.- Los hidrocarburos alif3ticos y cicloalif3ticos bis-(nitroso) secundarios (20), producen las correspondientes oximas, cuando son tratados con HCl, HBr o superficies activas ligeramente 3cidas, particularmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , s3lica gel o carb3n activado en presencia de solventes inertes.

Q. I. Juan Manuel Cuevas Mart3nez



4.- Compuestos que presentan grupos metileno activos, - pueden convertirse en oximas por condensación del grupo N=O del - ácido nitroso (o de sus esteres).



Estos compuestos frecuentemente reciben el nombre de derivados isonitrosados.

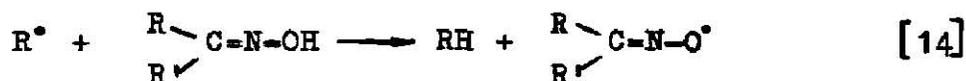
#### REACCIONES DE OXIMAS

##### Oxidación.

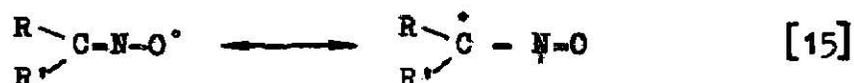
Diversos trabajos han sido reportados sobre la oxidación de oximas. Aunque el producto final difiera, cuando una solución de una cetoxima se agita con un agente oxidante (e, g.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{AcO})_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ , etc.) en una atmósfera libre de oxígeno, se forma una coloración azul cielo (21, 22). Esta coloración sugiere la presencia de un intermediario que presenta el grupo  $\text{NO}$ , pero espectros de E.S.R. y E.P.R., han dado la evi-

dencia de la presencia de radicales estables. Estos radicales han recibido el nombre de Imidoxy (23, 24).

Estas especies transientes con duración aproximada de 5 minutos, parece ser que se forman como sigue:



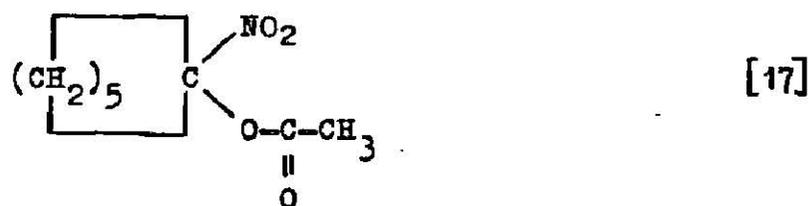
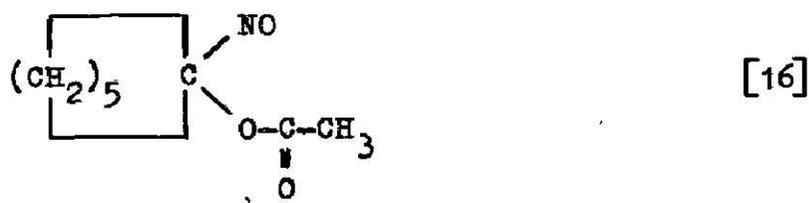
El radical formado (imidoxy), debe su estabilidad a la presencia de estructuras resonantes, formando un orbital de 3 centros (25).



Los radicales imidoxy exhiben 2 características interesantes; 1.- Su constante de acoplamiento del nitrógeno es larga y característica (28 - 33 gauss) 2.- El espectro de los dos isómeros es completamente diferente.

En las aldoximas, por otro lado, aunque es posible que la oxidación proceda también por la formación de radicales libres, estos, son de naturaleza diferente.

Aunque parece ser que el intermediario imidoxy, se presenta en todas las reacciones de oxidación, los productos finales depende de las condiciones de la reacción y el agente oxidante -- utilizado. Iffland y Criner (26) reportan como productos de oxidación de la ciclohexanona-oxima con tetracetato de plomo, a bajas temperaturas, un nitroso derivado [16] de una coloración azul, el cual por oxidación atmosférica produce el nitro-derivado [17] incoloro.



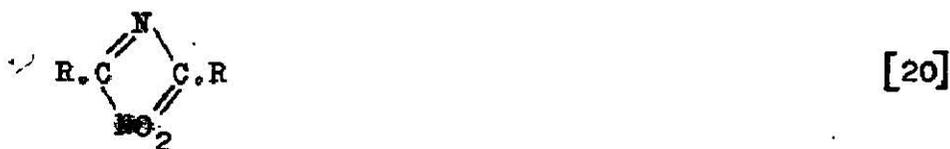
Ambos compuestos, producen la cetona y ácido acético -- cuando se hidrolizan.

Auswers y Wunderling (27) reportan que por oxidación de la benzofenona-oxima con  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  a temperatura ambiente, se forma la cetona correspondiente con desprendimiento de nitrógeno más un compuesto amarillo (28) identificado como óxido de difenilce- -toazida.

Canonica (29), reporta que la oxidación de oximas con  $\text{MnO}_2$ , especialmente preparado en ácido acético, produce nitroderivados.

Igualmente se ha reportado (30) la formación de la cetona original como producto de la oxidación de oximas de cetonas — cíclicas con agentes enérgicos  $[(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ o } \text{KMnO}_4]$  a temperaturas ligeramente superiores a la ambiente.

La aldoximas, (32) por oxidación con agentes tales como peróxido de nitrógeno, ferricinauro de potasio o yodo en presencia de carbonato de sodio, producen una serie de compuestos como: 1.- un peróxido [18], 2.- una azo-oxima [19], 3.- oxo-azoxima [20]. Cuando la reacción se lleva a bajas temperaturas y se regenera el aldehído si la reacción se lleva a temperaturas más altas.



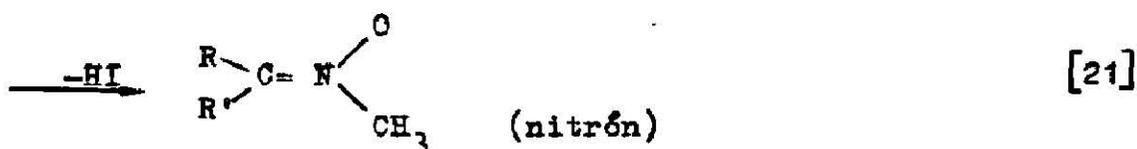
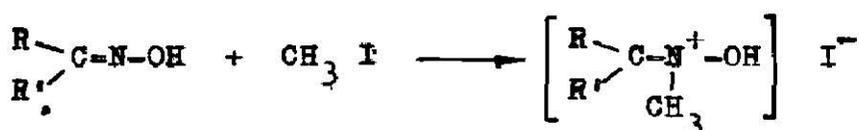
D. O. Juan Manuel Cuevas Martínez

Reducción.

Las oximas pueden reducirse fácilmente con diferentes — agentes químicos (e.g. Niquel Raney, Sodio en amoniaco líquido o — hidrazina en metano) (33,34), con producción de aminas primarias. Mas se ha reportado, que la electroreducción (35) produce cetimidias y la reducción con boranos (36) produce N' monoalquil-hidroxilami— nas, cuando la reacción se lleva en tetrahidrofurano y a temperatu— ra ambiente.

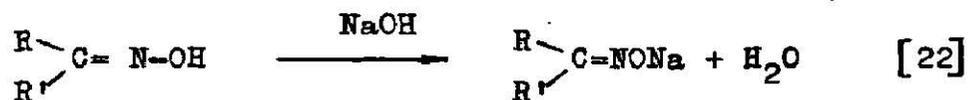
Alquilación.

En las reacciones de alquilación sobre la oxima libre, el átomo de nitrógeno es el que se alquila por ser la parte más — básica de la molécula, formándose derivados de aminóidos, a los — que se denominan también nitrones.



Por el contrario, las sales sódicas o potásicas de las — oximas convierten al oxígeno cargado negativamente en la parte más — básica de la molécula y por ello la alquilación de estos compues—

tos, dá la formación de ésteres alquílicos de la oxima en el oxígeno.



### Deshidratación.

Las aldoximas se deshidratan, cuando son tratadas con amidas a temperaturas de 160° - 180° produciendo nitrilos. Mientras que las cetoximas bajo las mismas condiciones dan un producto de adición el cual se descompone fácilmente por acción de HCl para producir aminas.

### Otras Reacciones.

1.- Tratando cetoximas con N-bromo-succinimida N-Cloro-succinimida, cloro o bromo en medio básico (37,38,39), producen  $\alpha$ -(halo) nitosoderivados de un color azul intenso, los cuales fácilmente son oxidados a  $\alpha$ -(halo)nitroderivados. La subse-  
cuente reducción con  $\text{NaBH}_4$  de estos compuestos, es un método para la síntesis de nitroalcanos. Las aldoximas bajo las mismas condiciones de halogenación se transponen a un compuesto incoloro - -  $\text{RCCL} = \text{NOH}$  y las sales básicas de las aldoximas (40) producen oxí

D. J. Juan Manuel Cuevas Martínez

dos de nitrilo con fórmula general  $R - C \equiv N \rightarrow O$  .

2.- Las oximas reaccionan con  $HNO_2$  (41,42) produciendo  $N_2O$  y el compuesto carbonilo correspondiente. La reacción parece ser que procede por la formación de un intermediario de nitrimida. El cual se hidroliza en solución acuosa al compuesto carbonilo y nitramida, que se descompone en solución a  $N_2O$  y agua.

3.- El trifluoruro de boro y las oximas (43), producen complejos que en la mayoría de los casos son estables y pueden ser aislados, sin embargo este reactivo en ciertas condiciones puede producir una transposición de Beckmann.

### ESTEREOISOMERIA DE OXIMAS

#### Isomeria.

Las oximas (9) presentan estereoisomería debido a la rotación restringida sobre el doble enlace carbono-nitrógeno, por lo cual fué necesario utilizar una nomenclatura especial, para designar a estos compuestos. Los términos "syn" ( $\alpha$ ) y "anti" ( $\beta$ ) reemplazan a los términos de "cis" y "trans", usados en otras situaciones. Por ejemplo: el isómero "Syn" de la benzaldoxima, es el compuesto en el cual el átomo de hidrógeno y el grupo hidroxilo están espacialmente adyacentes y el isómero "anti" el grupo hidroxilo y el hidrógeno están espacialmente distantes.



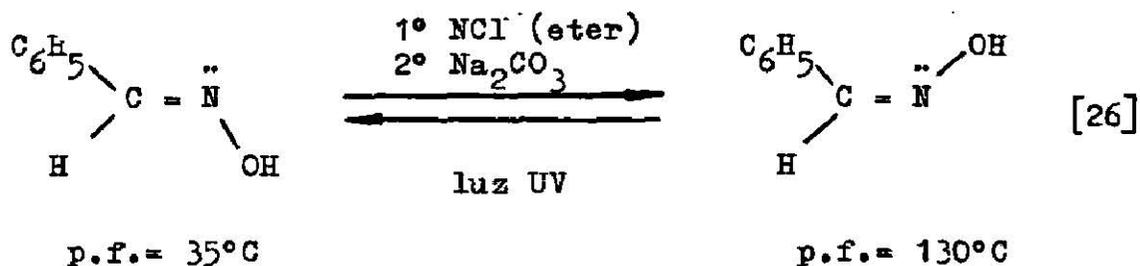
"Syn-Benzaldoxima"  
(H y OH cis)



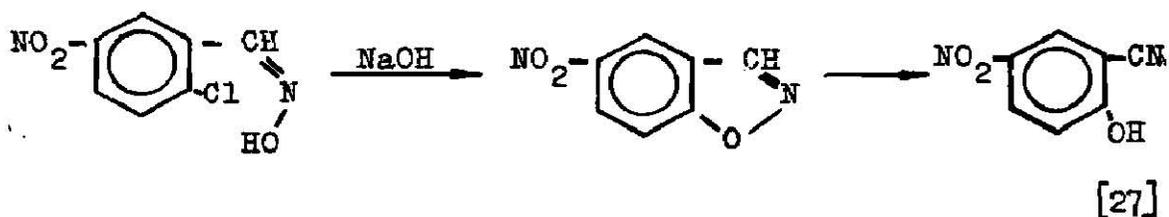
"Anti-Benzaldoxima"  
(H y OH trans)

Como lo indican las fórmulas anteriores, el par de -- electrones no compartido del nitrógeno, parece ocupar posiciones correspondientes a uno de los grupos unidos al carbono, en com-- puestos asimétricos que contienen dobles enlaces carbono-carbono.

La energía límite (16) para la interconversión de los isómeros ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) es muy pequeña. Sin embargo han sido aisladas en dos formas geométricas diferentes una gran variedad de oxi-- mas, las cuales presentan diferencias muy marcadas en ciertas -- propiedades como punto de fusión, reactividad, facilidad a la -- deshidratación, etc. Estas formas aisladas, pueden interconver-- tirse en su isómero, por acción de ácidos, calor o radiaciones -- de luz ultravioleta. Ejemplo:



Las configuraciones de las aldoximas fueron determinadas (44), con los isómeros del 2-cloro-5 nitrobenzaloxima. Ambos isómeros fueron tratados con álcalis. El isómero de mayor punto de fusión, perdía cloruro de hidrógeno para formar un compuesto cíclico inestable, El isómero de menor punto de fusión, bajo las mismas condiciones no era afectado. Se concluyó que el primer compuesto debería tener la configuración "anti".



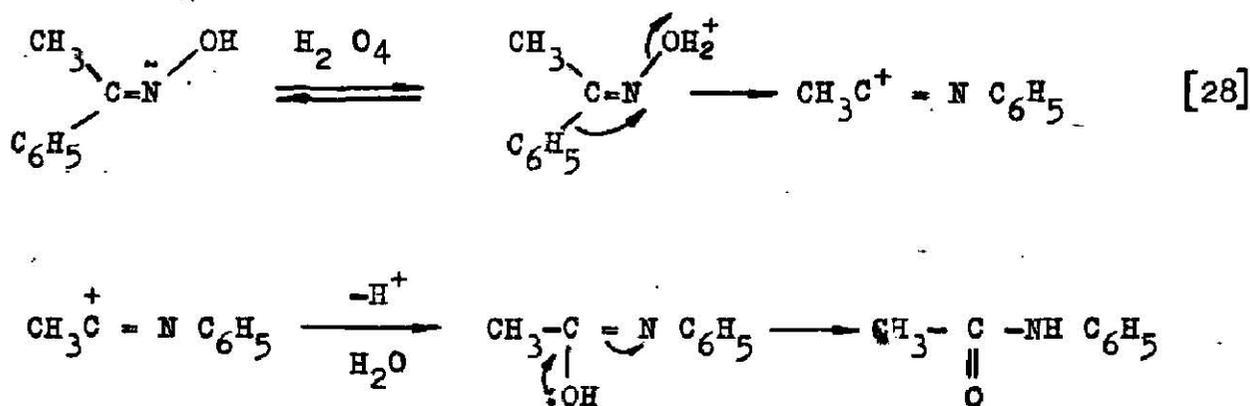
Esta conclusión se generalizó y se adaptó a todas las oximas.

Pares de isómeros de aldoximas difieren unas de otras, en que el isómero "anti" pierde agua más fácilmente que el isómero "syn", para producir un nitrilo.

Originalmente se asumió que el grupo "OH" y el "H" se encontraban más cerca en el isómero que formaba el nitrilo y esta reacción fué usada para asignar la configuración a estos compuestos. (Motivo por el cuál la designación de los isómeros de oximas, que aparece en la literatura, hasta el año 1926 es invertida). Ahora se conoce que la pérdida de agua de una aldoxima, no es un proceso simple, ya que se realiza en pasos, entre los grupos que se encuentran espacialmente distantes.

#### Transposición de Beckman.

La transposición de Beckman, es una transformación catalizada por ácidos de una cetoxima a amida. La reacción es altamente estereoespecífica ya que el grupo se encuentra espacialmente distante del hidroxilo, siempre emigra:



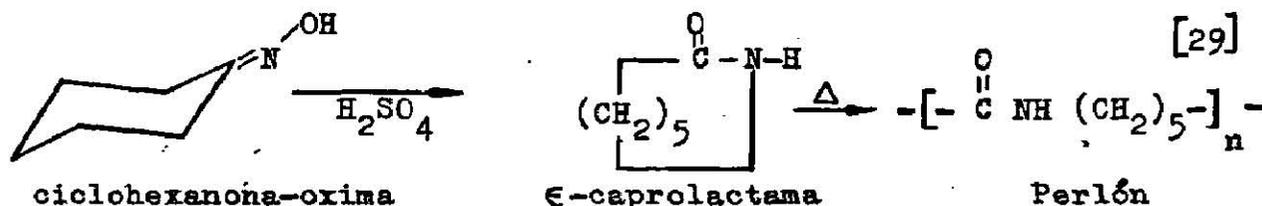
La transposición se verifica por reflujo con HCl seco disuelto en ácido acético, pentacloruro de fósforo, cloruro de --

acetilo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o cloruro de aluminio - seco en solución bencénica.

Cuando es posible aislar dos isómeros de cetonas, cada forma da su amida substituida, por una transposición.

Esta reacción ha servido para degradar las cetonas a través de oximas, ya que la amida substituida formada por la transposición se hidróliza fácilmente, dando una amina y un ácido carboxílico. La identificación de la amina y del ácido, establecen la estructura del compuesto orgánico. Por este método, es posible también, establecer las estructuras de sustancias como alcoholes sec., los cuales fácilmente se transforman en cetonas.

La transposición de Beckmann, tiene interesantes aplicaciones sintéticas, incluyendo la preparación de la  $\epsilon$ -caprolactama. Esta lactama puede polimerizarse a una poliamina lineal, produciendo una fibra sintética conocida como Perlón.

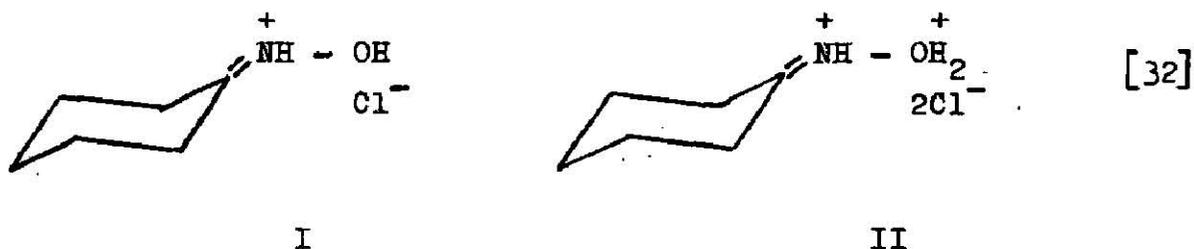


#### Transposición de Neber. (45)

En esta conocida transposición azaciclopropenos son pro



Por otro lado, presentan características básicas, se disuelven en soluciones de ácido clorhídrico y otros ácidos formando sales. Se ha reportado, que con el HCl producen 2 sales diferentes cuyos estudios al I. R., U. V., N. M. R., han arrojado que la sal incolora estable, que contiene una molécula de HCl, tiene la estructura I y la sal oleosa inestable, con dos moléculas de HCl, la estructura II.



2.- Las oximas presentan cromóforos cuya absorción en el ultravioleta (46), para los grupos  $C:NOH$ ,  $PhC:NOH$  y  $HON: - C-C:NOH$ , está localizada a 190, 240-266 y 226-233  $m\mu$  respectivamente, con coeficientes de extinción de 5,000; 12,500-1800 y - 14,000 20,000 resp.

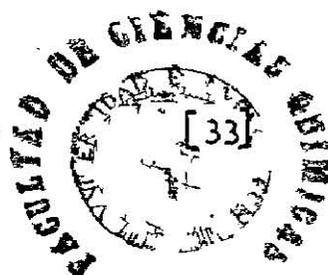
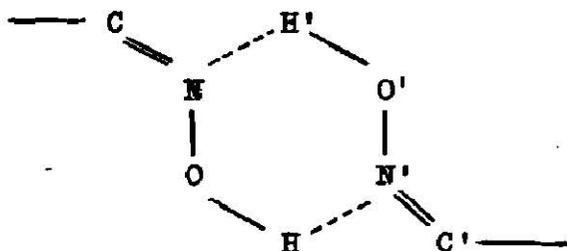
3.- Las oximas presentan diferentes bandas de absorción al infrarrojo (47). En estado sólido la frecuencia de estiramiento para la asociación OH es  $3,250 \text{ cm}^{-1}$  para las  $\alpha$ -oximas y se desplaza a frecuencias menores para las  $\beta$ -oximas  $3,115 \text{ cm}^{-1}$ . Algunas oximas como la ciclohexona-oxima que solo existe en una forma, produce una banda semejante a las  $\beta$ -oximas. Este compor

tamiento puede ser una base para distinguir las  $\alpha$  y  $\beta$ -oximas.

A frecuencias de  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $920\text{ cm}^{-1}$  producen nuevas bandas de absorción y parecen ser debidas a frecuencias de deformación del OH y frecuencias de estiramiento de N-OH respectivamente. Estos máximos no lo presentan las aldoximas. Además no hay diferencia entre las vibraciones en los pares de isómeros.

La banda de absorción a  $1640\text{ cm}^{-1}$  se adscribe a la frecuencia de vibración C=N la cual permanece constante para las diferentes oximas. Todas estas frecuencias son independientes de la presencia de sustituyentes en el anillo.

4.- Enlace hidrógeno; Las oximas tienden a agruparse como producto de las interacciones puente-hidrógeno. Estudios hechos al infrarrojo demuestran que estos compuestos presentan tendencia a asociarse como dímeros y algunas veces como trímeros. La tendencia a encontrarse como trímeros, disminuye al aumentar el efecto estérico. Por una síntesis de Fourier (50), se ha encontrado que la asociación en una estructura cristalina, consiste en dímeros unidos por pares de uniones-hidrógeno no lineales del tipo -OH .... N=, como se puede observar en la siguiente estructura.



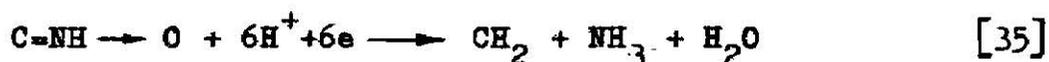
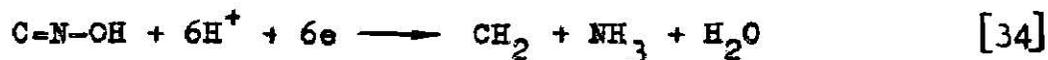
UNIVERSIDAD DE YUCATÁN  
BIBLIOTECA L. Q. I.  
F. C. Q. - UANL

Con ángulos OH-H de  $106^\circ$  y NOH de  $105^\circ$  para dar una distancia de separación HH' de  $2.4 \text{ \AA}$ .

Por otro lado la asociación en solución de solventes polares como benceno, parece ser que es proporcional al momento dipolo e influenciado por sustituyentes en el anillo de acuerdo con la ecuación de Hammett.

### 5.- Curvas Polarográficas.

Los isómeros syn de las aldoximas (52) que contienen un solo grupo electroquímicamente activo, muestran dos ondas polarográficas, la primera de ellas de carácter cinético. El isómero anti muestra solo una onda de difusión, con un potencial correspondiente a la primera onda del isómero syn, lo que indica un mecanismo  $C:NOH \rightleftharpoons C:NH \rightarrow O$ . Este comportamiento de las ondas más altas lleva a la conclusión que la reducción de todas las formas tautómeras ocurren de acuerdo a la reacción:



Además de la selección de una regla empírica (53): - -  
Isómeros que su curva polarográfica muestra dos ondas tiene configuración syn y aquellas con una, configuración anti.

Detección de oximas.

Una prueba rápida o preliminar para la detección de oximas, es la determinación del  $\text{HNO}_2$  que producen cuando se calientan en seco. Este producto puede detectarse en fase gaseosa por la reacción de nitrito de Griess.

Haciendo reaccionar cloro (37) en una solución alcalina de una oxima, se produce un compuesto de coloración azul, que puede servir como reacción coloreada para la determinación cualitativa y cuantitativa de las oximas.

Otra posible determinación colorimétrica de oximas (55), es la formación de un complejo coloreado por la adición de alumbre férrico amoníaco y fenantrolina. El complejo es estable y sigue la ley de Beer- Lambert.

La hidrólisis ácida de oximas y subsiguiente formación de un complejo formohidroximato férrico de color rojo vino, es una reacción coloreada más, que puede utilizarse para su determinación.

La separación de isómeros geométricos de las oximas, puede realizarse por la formación de quelatos con Cu (57) aunque el uso de cromatografía en capa delgada (T.L.C.) (58), empleando sílica gel G como absorbente y  $\text{C}_6\text{H}_6$ -EtOAc o  $\text{C}_6\text{H}_6$ -MeOH como sol-

J. Juan Manuel Cuevas Martínez

ventes, es una técnica superior y produce mejores separaciones -- (las  $\alpha$ -oximas presentan r.f. más altos que las  $\beta$ -oximas correspondientes) (59). Los puntos (spots) pueden ser detectados con solución al 0.5% de  $\text{CuCl}_2$ , o fotoquímicamente con ácido rubeánico (60). La cromatografía gaseosa no suele usarse para este tipo de separaciones, ya que la mayoría de las oximas sufren deshidratación bajo estas condiciones produciendo nitrilos.

#### Usos de las Oximas.

Además de ser universalmente usados estos derivados en la caracterización y determinación cuantitativa (62) de compuestos orgánicos que contienen grupos carbonilo (e.g. aldehidos y cetonas). Se usan como reactivos analíticos (generalmente las di-oximas) en la caracterización de varios cationes (63, 64, 65, 66) como; Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Pt, Au, Ru, Bi.

Industrialmente se usan las oximas de las cicloalcanonas, para la obtención de lactamas por una transposición de -- Beckman. Las lactamas obtenidas pueden polimerizarse, formando -- fibras sintéticas de gran utilidad semejantes al nylon 6.

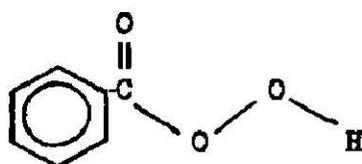
En menor escala las oximas han sido usadas en la fabricación de colorantes (67), como catalizadores en ciertas reacciones de hidrocarburos aromáticos o polimerizaciones de olefinas; --

como estabilizadores de resinas halogenadas y otras clases de polímeros y hasta como uno de los componentes en combustibles para cohetes; como bactericida y los derivados metálicos se han utilizado en fotografía.

## ACIDO PERBENZOICO

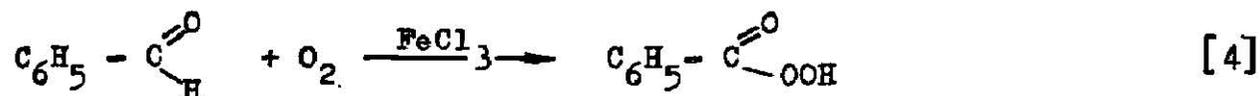
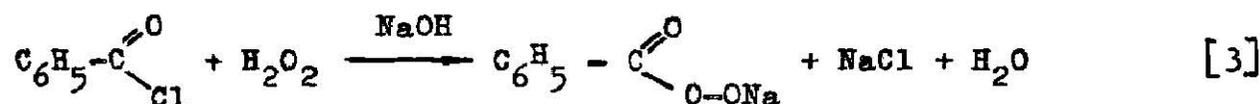
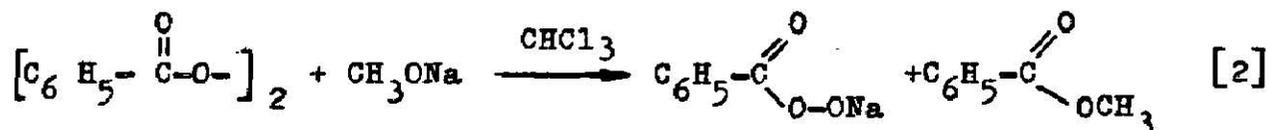
El ácido perbenzoico está relacionado con el ácido benzoico en la misma forma que el  $H_2O_2$  está relacionada con el  $H_2O$ .

Este compuesto presenta la función  $-O-OH$  (hidroperóxido) unida al carbón del carbonilo, en lugar del  $OH$  que presenta el ácido carboxílico correspondiente, fig. [1].



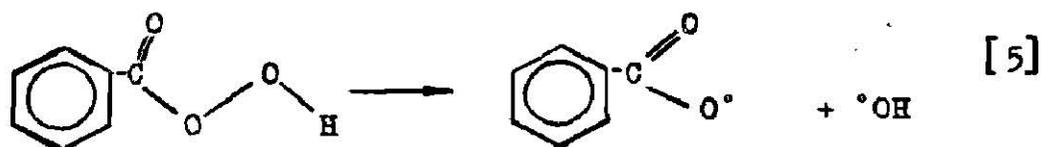
[1]

El ácido perbenzoico puede obtenerse por reacción del peróxido de benzoflo con etóxido de sodio (68) o metóxido de sodio (69), por reacción del cloruro de benzoflo con peróxido de hidrógeno (70) o por oxidación atmosférica del benzaldehído en presencia de sales metálicas. Esta última reacción ha sido utilizada en un nuevo proceso de epoxidación, consistente en la co-oxidación del benzaldehído y una olefina.

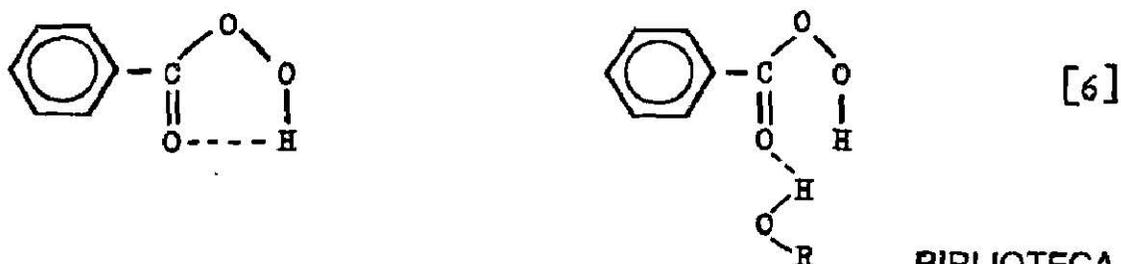


El ácido perbenzoico es un sólido cristalino, p. f. - - 41-43° que explota al calentarse. Como sólido es muy inestable, pero en solución clorofórmica (71) se descompone lentamente. Se ha reportado que en una solución de 90% de cloroformo y 10% benceno, la descomposición es aproximadamente 1% en 24 hrs.

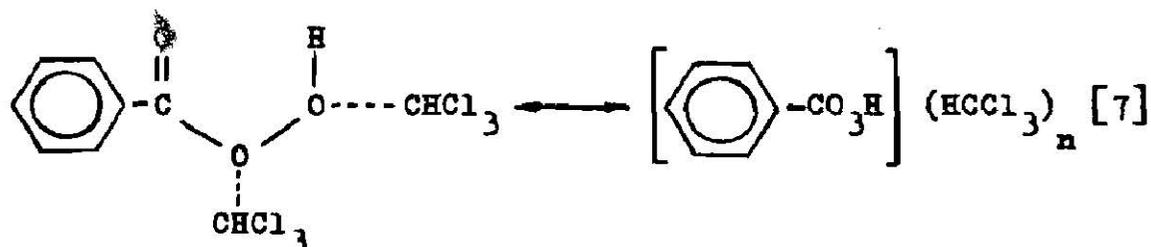
La ruptura del ácido benzoico en radicales libres ha sido postulada por Cohen y Edwards (72). Estos autores estudiaron la velocidad de descomposición del ácido perbenzoico en solución bencénica y encontraron, que esta se ajusta a una reacción de primer orden. Los resultados pueden ser explicados como una ruptura en dos radicales libres, siendo la ligadura afectada, probablente la del oxígeno-oxígeno.



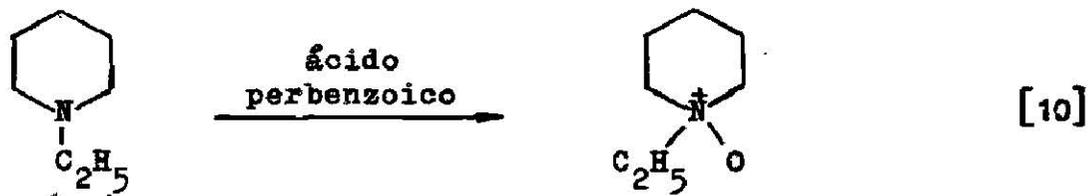
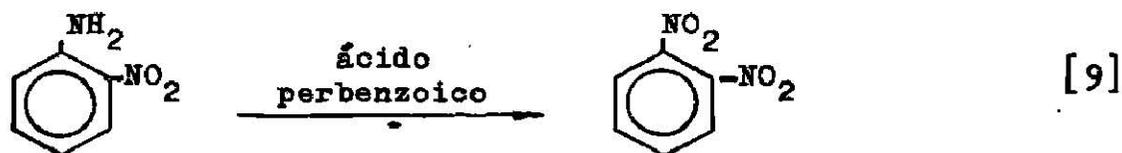
Es indiscutible que el solvente influye directamente en la descomposición del perácido y en el tipo de asociación. En solución bencénica presenta asociación interna y en presencia de -- alcoholes se asocia con el solvente.



En solución clorofórmica se puede pensar en un ácido perbenzoico solvatado, el cual mostrará una reactividad particular para esta especie molecular.



El ácido perbenzoico presenta un caracter oxidante, convierte las aminas primarias a nitroderivados y a las aminas terciarias en óxidos de aminas.



Oxidación de dobles enlaces con ácido perbenzoico:

El ácido perbenzoico transforma cualitativamente las olefinas en los correspondientes oxiranos (epóxidos). Esta reacción forma la base del método Prilezhaev's para la determinación del número de enlaces dobles en una molécula (73).

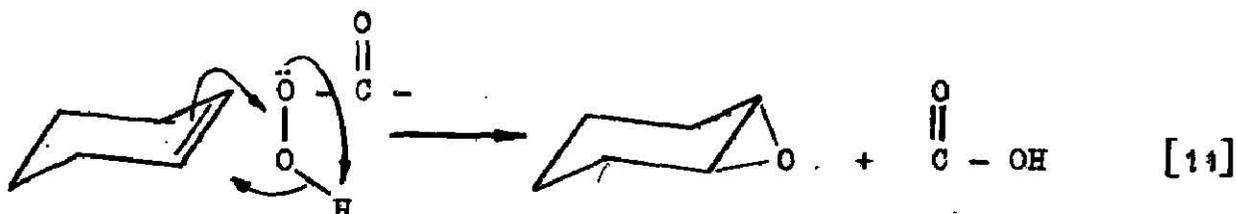
El método es exacto, solo con dobles enlaces aislados - ya que dobles enlaces conjugados, particularmente aquellos conjugados con grupos carbonilo, reaccionan lentamente o incompletamente.

El producto hidrolizado se convierte directamente en un cis glicol.

La conversión de un alqueno en un oxirano muestra la variación de la reactividad con la variación de la estructura de los alquenos, que son característicos de adición nucleofílica. La substitución de grupos alquilo o alcoxilo por los hidrógenos del vinilo  $-CH=CH-$  aumentan la reactividad del substrato.

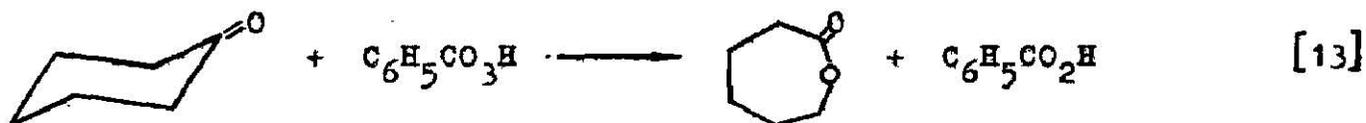
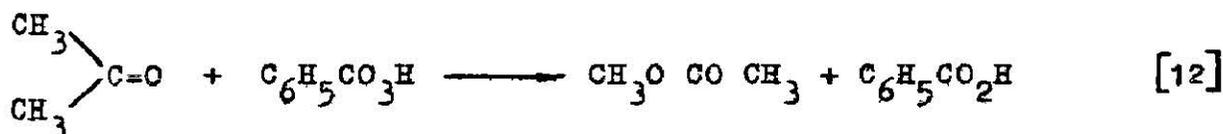
En la reacción el ácido perbenzoico es reducido a ácido benzoico y como este compuesto puede abrir el anillo del óxido por substitución nucleofílica, una base insoluble en solventes orgánicos (éter, cloroformo, etc.) generalmente suele agregarse a la mezcla de la reacción para neutralizar el ácido presente. Los

epóxidos son compuestos muy útiles como intermediarios en síntesis (74, 75) o para estudios degradativos (76).



Oxidación de cetonas. (Reacción de Baeyer - Villiger):

Una reacción que parece tener una base mecánica similar a la anterior, es la oxidación de cetonas para obtener ésteres — (o lactonas) por la acción de los perácidos.

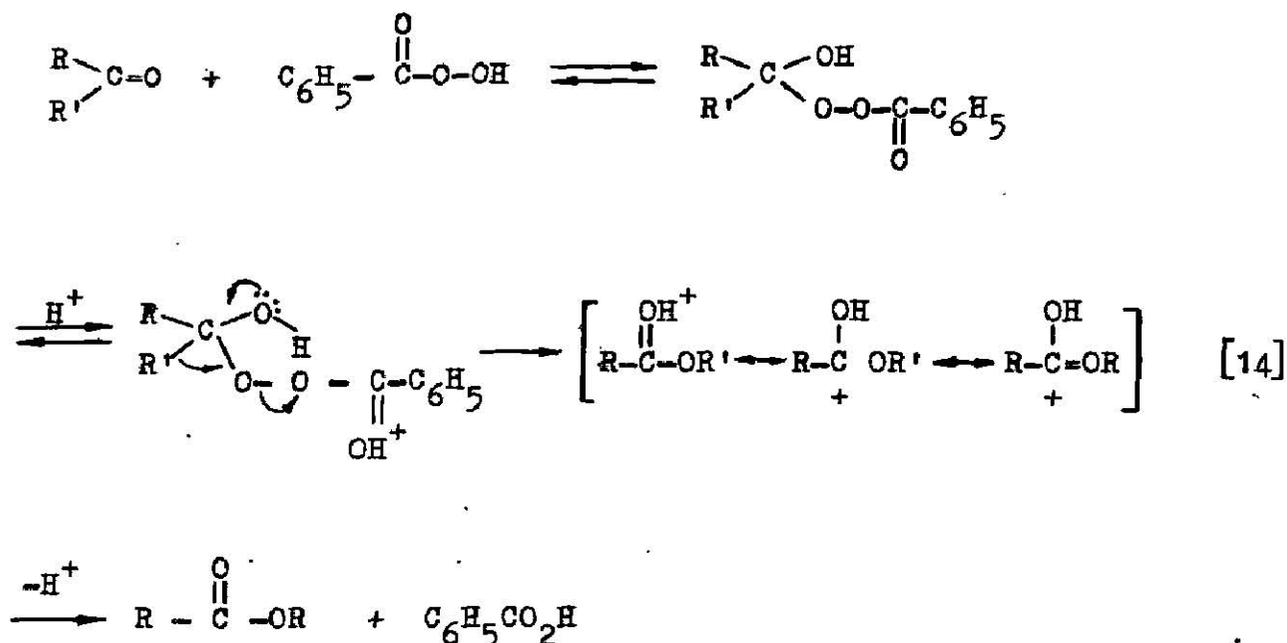


Esta reacción es muy importante, ya que si tenemos un grupo arilo, podemos eliminar la cadena por formación del genol.

La reacción ha sido cuidadosamente estudiada y evidencias indican que el paso clave en el mecanismo es una disociación hetero

D. S. Juan Manuel Cuatrecasas Martínez

lítica de la unión -O-O- de un aducto formado por el perácido y el compuesto carbonilo (77).



La aptitud migratoria de varios grupos se ha estudiado por experimentación y se ha visto que los grupos más capaces de soportar una carga positiva (formación de un ión carbonio) se mueven más fácilmente. Esto quiere decir que los grupos migratorios deben adquirir algo del carácter de un ión carbonio en el estado de transición durante la transposición. Este punto es digno de atención porque se observan una serie de aptitudes migratorias en la transposición de grupos alquilo a carbonos deficientes en electrones.

## PARTE EXPERIMENTAL

## P R E L I M I N A R

Las investigaciones de la velocidad de reacción del ácido perbenzoico con diversos compuestos, como por ejemplo; las cetonas, olefinas, ésteres y ácidos insaturados, dió origen al interés que tendría el aplicar esta reacción sobre un compuesto de estructura semejante a uno de estos grupos. Tomando en consideración la utilidad de las oximas en la industria y a su conformación estructural similar a las cetonas, se pensó en conocer su comportamiento cinético con el ácido perbenzoico.

Como primer paso se seleccionó el tipo de oxima a estudiar; para ello se consideró la ciclohexanona oxima como representativa del grupo, la cual no tiene isomería como ocurre con las oximas substituidas o alifáticas.

## R E S U L T A D O S

PREPARACION DE REACTIVOS.

La ciclohexanona-oxima se obtuvo por condensación con hidroxil-amina a partir de ciclohexanona comercial. El producto así obtenido fué purificado por cristalización en alcohol al 60% -

(utilizando 11 mls. de solvente por cada 2 grs. de oxima), dando un producto en forma de agujas con punto de fusión de 89° C.

La preparación del ácido perbenzoico se realizó de acuerdo con el método recomendado por Kergomar y d. P. Bigow, obteniéndose se en solución clorofórmica para hacerle más estable y de una concentración de 0.128 gr/ml.

#### DETERMINACIONES CUANTITATIVAS.

La determinación de ácido perbenzoico en la solución se hizo por método yodométrico indirecto, en las siguientes condiciones:

A una solución conteniendo 1 ó 2 grs. de KI, 5 ml. de clorofórmico y 5 ml. de ácido acético en 100 ml. de agua se añade 1 ml. de la solución clorofórmica y el yodo liberado se titula con tiosulfato de sodio 0.1N, usando 2 ml. de almidón como indicador. Los mililitros consumidos de tiosulfato de sodio multiplicados por la normalidad de éste y 0.069 nos indica la concentración del ácido perbenzoico en la solución preparada (gr/ml).

Para la realización de las cinéticas, los reactivos usados fueron de un mismo lote de preparación.

Para seguir el curso de la reacción, se determinó la concentración de ambos reactivos. La disminución del ácido perbenzoico con el tiempo, se determinó empleando el método yodométrico sacando alícuotas de 5 ml. del matraz de reacción a intervalos conve-

D. O. Juan Manuel Custos Martínez

nientes de tiempo para tener datos cinéticos de toda la reacción. El cuanteo de la ciclohexanona-oxima se realizó por la formación del complejo formohidroxamato férrico y midiendo su absorción a 490 m en un espectrofotometro BECKMAN modelo B. El método aplicado fué una modificación al reportado por Eugenio E. Vonesch y Omar A. Guagnini (56) debido a la necesidad de congelar la reacción al momento de sacar una alícuota.

El método original es como sigue: Se toma 0.1 a 1 ml. de solución de oxima (conteniendo 200- 4000 Y) y se colocan en un tubo conteniendo 0.2 ml. de  $H_2SO_4$  al 2%. Se calienta 15 a 20 minutos para evaporar completamente el cloroformo. Se enfría y se le agregan 0.5 ml. de solución neutra de formalina al 40% y 2.5 ml. de sulfato férrico-amónico al 1%.

La solución se transfiere a un tubo graduado y se diluye a 10 ml. con agua destilada. Si una turbidez empieza a aparecer antes de que la dilución sea completa, se agrega 1 ml. de etanol y se completa la dilución con agua destilada. Se transfiere a un tubo colorimétrico, se agregan 100 mg. de persulfato amónico y se agita.

Simultaneamente se hace un blanco que contenga todos los reactivos. Diez minutos después de que el persulfato es añadido, se hace la lectura colorimétrica.

La adaptación del método para nuestro propósito, se inició comprobando los resultados en determinaciones hechas a mues-- tras de ciclohexanona-oxima de concentración conocida, observándo-- se como lo refiere la tabla número 2 la reproducibilidad de mues-- tras por duplicado. Una vez comprobada la veracidad del método se realizaron varias experiencias con el fin de paralizar la acción -- oxidante del ácido perbenzoico y determinar oxima en la mezcla. -- La tabla 3 resume estos resultados utilizando algunos reductores. Comparando estos resultados, se deduce que la experiencia número 6 es la que dá resultados más positivos. En cada prueba se añadía -- solución de  $KI-H_2SO_4$  para comprobar la efectividad del agente re-- ductor. En casos positivos no se liberaba yodo y lo contrario su-- cedía para casos negativos.

Al continuar los ensayos en la determinación de oxima -- se observó que variaba la intensidad del color desarrollado por el complejo con respecto al tiempo. Con el objeto de eliminar este -- factor se hicieron algunas pruebas, variando la cantidad de ácido sulfúrico y de persulfato amónico, obteniendo lecturas a interva-- los de tiempo razonables. Los resultados aparecen en la tabla nú-- mero 4, en ella se indica solamente la variación hecha al método. Como se puede observar, la variación del color desarrollado se de-- be principalmente a la acidez de la solución, escogiéndose la expe

TABLA NO. 2

DETERMINACION DE OXIMA POR ESPECTROFOTOMETRIA

USANDO UNA SOLUCION ESTANDAR DE CICLOHEXANONA-OXIMA -  $\text{CHCl}_3$

Concentración de oxima moles/10 ml.	Lectura en Absorbancia a 490 $\mu\mu$ .		
	Método 1	Método 2	Método 3
$2 \times 10^{-6}$		0.0438	0.047
		0.0425	0.040
$4 \times 10^{-6}$	0.065	0.0725	0.080
	0.060	0.082	0.082
$6 \times 10^{-6}$		0.108	0.126
		0.115	0.130
$8 \times 10^{-6}$	0.138	0.136	0.150
	0.140	0.144	0.150
$10 \times 10^{-6}$			0.185
			0.188

D. D. Juan Manuel Cuevas Martínez

METODO 1.- Se tomaron alícuotas de la solución clorofórmica de la ciclohexanona-oxima correspondientes a cada concentración, haciendo la determinación por el método básico.

METODO 2.- A las alícuotas de oxima en solución clorofórmica se les añadió 0.2 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% continuando el procedimiento en la misma forma que en el anterior.

METODO 3.- Se tomaron alícuotas de oxima en solución clorofórmica correspondientes a cada concentración, se aforaron a 1 ml. con cloroformo y se les añadió 0.5 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% continuando el procedimiento en la misma forma que en 1 y en 2.

METODO DE CONCELAR LA REACCION

Experiencia No. 1	Experiencia No. 2	Experiencia No. 3	Experiencia No. 4	Experiencia No. 5	Experiencia No. 6
<p>Reactivos: 0.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% 0.5 g de KI 0.2 ml de ac.pb. 0.05M.</p> <p>Resultados: No se logró evaporar el yodo liberado.</p>	<p>Reactivos: 0.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% 1 ml de CH<sub>2</sub>O 0.2 ml de ac.pb. 0.05M.</p> <p>Resultados: Se observó una reducción parcial.</p>	<p>Reactivos: 0.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% 2 ml. de CH<sub>2</sub>O 0.2 ml de ac.pb. 0.05M.</p> <p>Resultados: No se notó un aumento de Reducción.</p>	<p>Reactivos: 0.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% NaCl 0.2 ml de ac.pb. 0.05M.</p> <p>Resultados: La oxidación del cloro por el ac.pb. es muy lenta.</p>	<p>Reactivos: 1 ml sol(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% -XI) 0.05 M 0.5 ml de ac.pb. 0.05M.</p> <p>Resultados: Se notó una reducción total. Al eliminar el I<sub>2</sub> liberado con sol de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> éste en exceso se descompone por la acidez produciendo azufre el cual produce una turbidez en la sol.</p>	<p>Reactivos: 0.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% 0.2 ml de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> al 5% ; 0.5 ml de ac.pb. 0.05M; 0.5ml de sol de oxima 0.05M</p> <p>Resultados: El método se consideró apropiado para la congelación de la reacción.</p>

MAYOR ESTABILIDAD DEL COLOR DESARROLLADO

Experiencia No. 1	Experiencia No. 2	Experiencia No. 3	Experiencia No. 4	Experiencia No. 5	Experiencia No. 6	Experiencia No. 7
Muestra: 0.5 ml oxima 0.05 M; 0.5 ml de ac.pb. 0.05 M	Muestra: 0.5 ml oxima 0.05 M; 0.5 ml de ac.pb. 0.05 M	Muestra: 0.5 ml oxima 0.05 M; 0.5 ml de ac.pb. 0.05 M	Muestra: 0.5 ml oxima 0.05 M; 0.5 ml de ac.pb. 0.05 M	Muestra: 0.5 ml oxima 0.05 M; 0.5 ml de ac.pb. 0.05 M	Muestra: 0.5 ml oxima 0.05 M; de ac. pb. 0.05 M	Muestra: 0.5 ml oxima 0.05 M; 0.5 ml de ac.pb. 0.05 M
Reactivos: Se usaron los del método utilizando 1.5 ml de persulfato Amónico (0.1 gr/ml)	Reactivos: Se usaron los del método utilizando 2 ml de Persulfato Amónico (0.1 gr/ml)	Reactivos: Se usaron los del método utilizando 3 ml. de Persulfato Amónico (0.1 gr/ml)	Reactivos: Se usaron los del método utilizando 1 ml. de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10%	Reactivos: Se usaron los del método utilizando 0.8 ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10%	Reactivos: Se usaron los del método utilizando 0.4 ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10%	Reactivos: Se usaron los del método utilizando 0.3 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10%
Resultados: Tiempo % T 10 mín 63.6 20 " 50.3	Resultados: Tiempo % T 10 mín 62.0 20 " 50.3	Resultados: Tiempo % T 10 mín 59 20 " 45.0 30 " 40 40 " 37.2 50 " 36.0 60 " 35.3	Resultados: Tiempo % T 10 mín 78 20 " 69	Resultados: Tiempo % T 10 mín 75.6 20 " 65.8	Resultados: Tiempo % T 10 mín 50 20 " 45 30 " 44.8 40 " 45.2	Resultados: Tiempo % T 10 mín 43.2 20 " 38.5 30 " 38.4 40 " 39.0

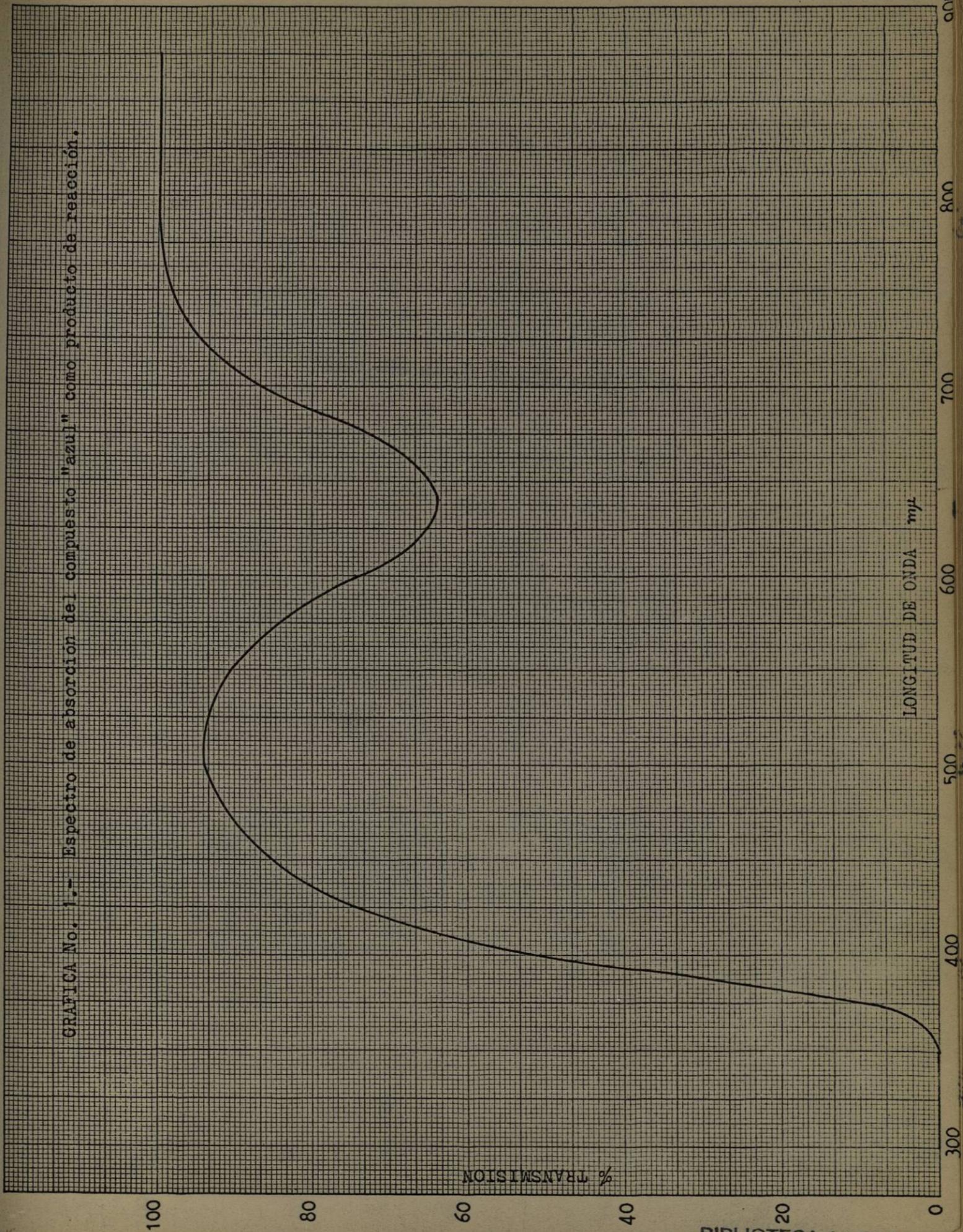
riencia número 6 como la más recomendable para el cuanteco de la oxima por tener mayor estabilidad.

#### DETERMINACIONES NO CINÉTICAS.

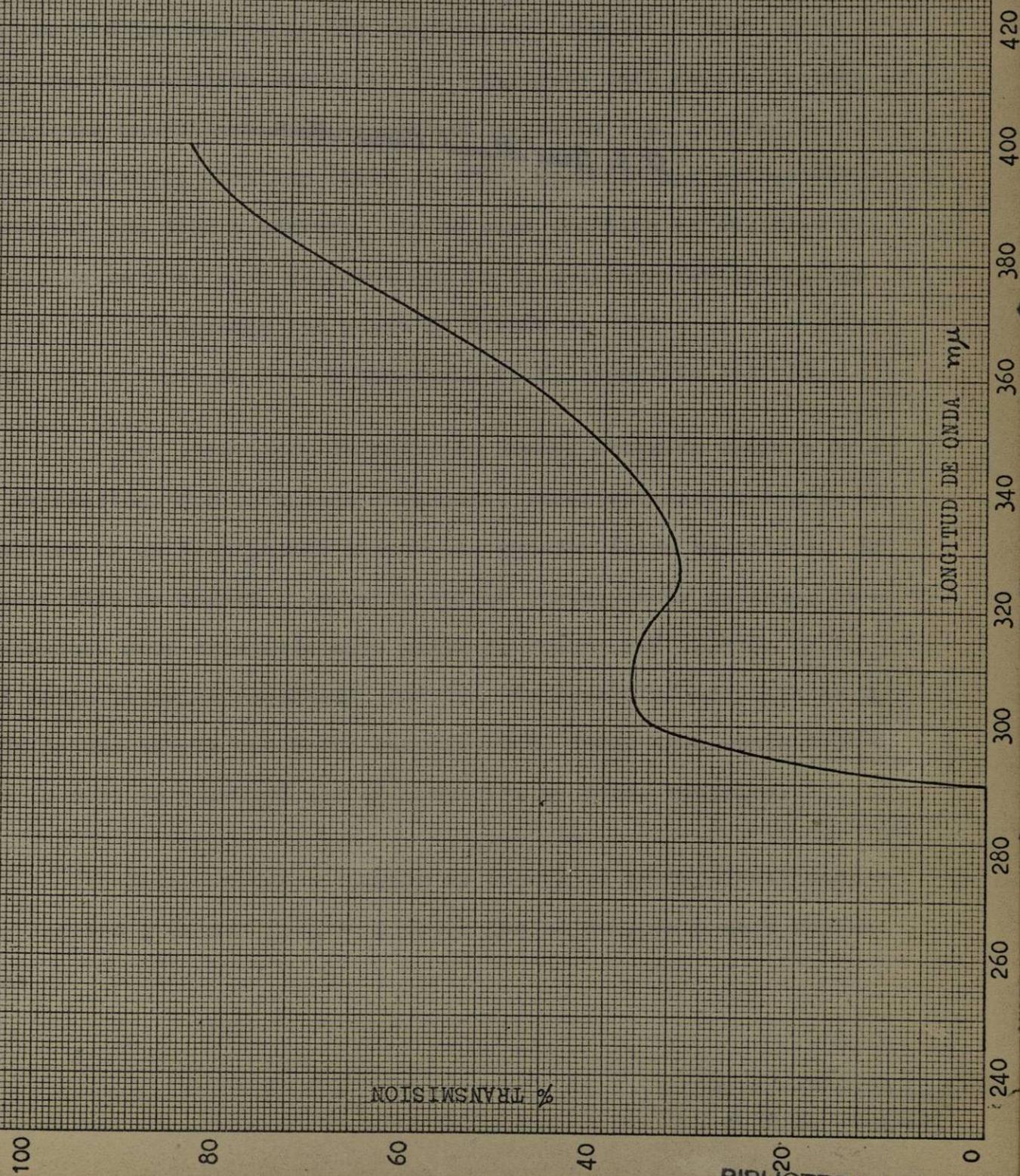
Cuando se ponen en contacto el ácido perbenzoico y la ciclohexanona-oxima en solución clorofórmica, se observa después de pocos minutos un desarrollo de color azul el cuál tiene un máximo de absorbancia a  $645 \text{ m}\mu$  (ver gráfica 1). Este fenómeno corresponde con observaciones hechas anteriormente por varios investigadores, (26,27,28,29) que han estudiado al efecto de varios oxidantes sobre las oximas. Este compuesto azul (posiblemente un nitro-soderivado) es poco estable. Tanto en solución, como aislado, se descompone lentamente cambiando a un compuesto de color café rojizo, (posiblemente un nitroderivado), aún manteniéndose en atmósfera de nitrógeno. Cuando el compuesto azul se calienta ligeramente ( $50^\circ \text{ C}$ ) a la atmósfera, instantáneamente se presenta la misma transformación. Una curva de absorción del compuesto café rojizo en solución clorofórmica es ilustrada en la gráfica número 2. Estos hechos hicieron difícil la identificación plena del compuesto azul formado, ya que sólo se puede tener puro unos minutos después de su destilación. (p.b. =  $58^\circ \text{ C}$  a 8-10 mm de Hg).

La solución clorofórmica conteniendo el compuesto azul y demás productos y reactivos de la reacción, fué lavada con per-

GRAFICA No. 1.- Espectro de absorcion del compuesto "azul" como producto de reaccion.



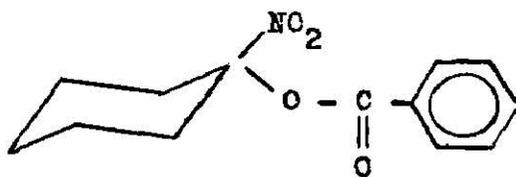
GRAFICA No. 2.- Espectro de absorción del compuesto "café-rojizo" como producto de reacción.



ciones de una solución de carbonato sódico al 10% con el fin de --  
extraer todo el ácido perbenzoico y el ácido benzoico presentes. --  
La solución clorofórmica así obtenida, se mantuvo en reposo hasta  
que ocurrió la transformación completa del compuesto azul, obte--  
niéndose una solución amarilla, (el compuesto café rojizo produce  
soluciones amarillas). Se evaporó el solvente y el residuo se hi--  
drolizó en medio alcalino (NaOH al 10%), haciendo una extracción --  
posterior con éter o benceno. En la capa orgánica se encontró evi-  
dencia de cetona, cuyo derivado con la 2, 4-dinitrofenilhidrazina  
dá una fenil-hidrazona con punto de fusión de 156°C, la cual corres--  
ponde al derivado de la ciclohexanona (p.f. reportado 162° C).

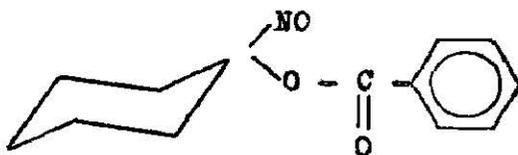
Por otro lado, la solución acuosa obtenida después de --  
la extracción, fué acidulada formándose inmediatamente una gran --  
cantidad de un precipitado blanco (al parecer ácido benzoico). El  
precipitado se separó y se recristalizó varias veces en agua, ob--  
teniéndose unos cristales cuyo punto de fusión fué 123° C. (p.f. --  
del ácido benzoico reportado 121° C). Se determinó el punto de fu--  
sión de una mezcla con ácido benzoico Q.P. dando igualmente 123° C  
por lo cual se concluyó que el compuesto es ácido benzoico.

Estos hechos y tomando en cuenta el trabajo realizado --  
por Infland y Criner (26), se propone que el compuesto café rojizo  
sea:



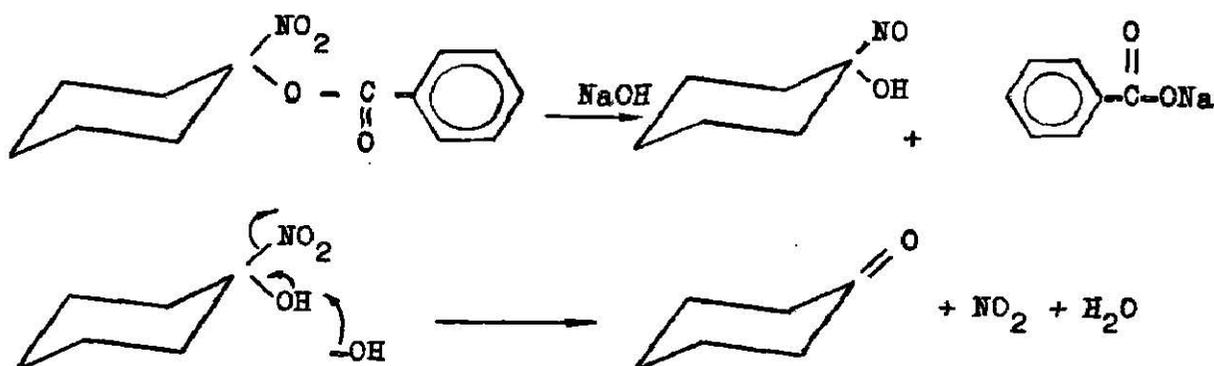
I

y el compuesto azul



II

ya que como se ve en la siguiente reacción, cuando se hidroliza el compuesto I se tiene:



La formación del nitrosoderivado en el compuesto I es - evidenciado por la presencia del radical ( $-N=O$ ) en el espectrograma infrarrojo obtenido para el compuesto azul.

D. O. Juan Manuel Cuevas Martínez

DETERMINACION DE CINETICA QUIMICA

El estudio cinético de la reacción se desarrolló a temperaturas de 20° C, 25° C y 30° C, utilizando un baño termoregulado y una relación molar de oxima a ácido perbenzoico 1.1/1. -- (0.055M/0.05M). La temperatura se mantuvo constante dentro de una exactitud  $\pm$  0. 1° C, evitando al máximo las pérdidas de calor de sistema.

La reacción fué contenida en un matraz obscuro de 100 ml., colocándose en primer término la cantidad de oxima equivalente a 0.055M en 50 ml. de solución cloroformo-oxima y estabilizada a la temperatura de trabajo. De la misma manera se añadían 50 ml. de una solución de ácido perbenzoico en cloroformo 0.05 M y el tiempo cero de la reacción, se tomaba a la mitad de la adición del ácido perbenzoico. Al final de la adición se uniformizaba y se colocaba en el baño termoregulado a la temperatura de trabajo.

El muestreo se hacía sacando alícuotas de 5 ml. a intervalos de 5 minutos al principio y mayores al final. Se seguía la reacción hasta completar un total de 3 hs. que representa un 90% de la extensión de la reacción.

La reacción se congelaba eliminando el ácido perbenzoico por reducción con yoduro de potasio en ácido acético. La valoración del ácido reducido se determinó por yodometría.

Paralelamente se sacaron muestras de otro matraz de -- reacción preparado en las mismas condiciones para valuar la oxima por el método espectrofotométrico ya descrito.

#### TRATAMIENTO CINETICO.

Por analogía sobre el comportamiento del ácido perbenzoico en otras reacciones ya estudiadas, se aplicó la ecuación de velocidad de segundo orden para el tratamiento cinético de los datos obtenidos.

Se corrieron varias cinéticas para establecer la relación estequiométrica de reactivos que nos hiciera posible obtener datos de toda la extensión de la reacción y a la vez que fueran -- reproducibles. En la tabla número 5 se resumen los resultados de tales corridas. Las muestras corridas a una relación molar de -- 1.1/1 de oxima-ácido perbenzoico, fueron las que se llevaron a -- una velocidad tal que permitió obtener datos de toda la reacción como se puede observar en la tabla. Sin embargo, es de notarse -- que los valores de la constante de velocidad al aplicar la ecua-- ción de segundo orden no mostraron una constancia satisfactoria -- en ninguno de los casos, por lo que se eliminó la idea de que la reacción proseguía como de segundo orden.

Para encontrar la ecuación de velocidad que se adapta-- ra al sistema, se procedió a determinar el gasto de la concentra--

*R. A. Juan Manuel Cuevas Martínez*

APLICANDO LA ECUACION DE 2o. ORDEN  $k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$  A CINETICAS CON

DIFERENTE RELACION MOLAR, TOMANDO COMO BASE UNA CONCENTRACION 0,05 MOLAR.

REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR	
OX. AC. 1:1.25 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:2 T = 27.2 ± 0.2° C		OX. AC. 1:1.1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1.1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1.1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1.1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1.25 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1.1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1.1 T = 27° ± 0.1° C	
t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>
240	26.69	287	14.55	277	7.85	255	7.72	337	5.88	374	8.71	238	6.16				
1815	6.08	698	13.24	724	6.61	713	6.67	941	6.02	869	6.60	853	5.48				
2048	7.55	1330	10.78	1287	5.70	1240	5.70	1277	5.64	1368	5.71	1514	5.09				
2870	7.00	1942	9.72	1832	5.80	1895	5.46	2171	5.46	2012	5.29	2198	4.86				
3735	6.44	2804	8.00	2494	5.10	2478	5.63	3121	5.19	2886	5.07	3084	4.61				
4575	6.37	3434	7.92	3411	8.87	3467	5.09	3398	5.10	3795	4.95	4007	4.73				
5503	6.38	4285	7.33	4317	9.35	4567	5.06	4495	4.85	4760	4.81	5010	4.14				
6426	6.43	5503	7.04	5250	7.23	5874	5.09	6024	4.65	6087	4.87	6285	4.18				
7810	7.26	6483	7.38	6105	5.69	7562	5.52	7832	5.36	7717	5.01	7778	4.18				
9450	8.22	7478	7.13	7011	2.86	9597	6.03	10085	5.65	9521	5.67	8866	4.31				
11340	10.27	8251	7.32	7945	1.73	12432	8.67	12590	5.98	13531	6.73	10610	4.59				
12905	20.41	9200	1.13	16079	9.80	16307	7.35	15307	6.59	11480	5.50	12373	5.03				
		10408	0.67	19689	12.9	19879	8.34	17279	6.85			14199	5.29				
REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR		REL. MOLAR	
OX. AC. 1:1:1.1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1:1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:2:1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1:1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1:1 T = 27° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1:1 T = 28° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1:1 T = 24° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1:1 T = 24° ± 0.1° C		OX. AC. 1:1:1 T = 24° ± 0.1° C	
t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>	t	k <sub>2</sub>
267	6.67	235	5.90	308	5.93	339	5.86	365	11.33	103	12.04	103	12.04				
838	5.86	770	5.30	862	5.37	827	4.59	846	11.33	540	7.94	540	7.94				
1545	4.98	1252	5.48	1272	5.34	1280	4.41	1339	9.68	1175	7.35	1175	7.35				
2368	4.61	1815	5.06	1849	4.83	2010	4.22	1887	9.00	1777	6.62	1777	6.62				
3606	4.12	2469	4.96	2522	4.66	2789	4.20	2459	8.68	2687	6.15	2687	6.15				
4181	4.25	3271	4.68	3215	4.56	3519	3.95	3329	8.08	3639	5.76	3639	5.76				
5045	4.11	4163	4.36	4112	4.34	4305	3.85	4195	7.84	4587	5.71	4587	5.71				
6338	4.08	5084	4.20	5093	4.13	5125	3.79	5229	7.71	5499	5.64	5499	5.64				
7830	4.12	6066	4.05	6697	4.10	5970	3.73	6426	8.20	6448	5.58	6448	5.58				
9147	4.14	7010	3.98	7880	3.89	6873	3.75	7842	8.96	7355	5.76	7355	5.76				
10626	4.51	8044	4.12	9625	3.99	7904	3.67	9840	9.66	8875	5.91	8875	5.91				
12432	4.86	9592	4.20	10713	4.22	8965	3.84										
14513	5.17	1124	4.26	13007	4.23	10473	3.90										
		12946	4.44	14600	4.64	12013	4.08										
		15707	4.74	14600	4.64												

Los resultados de t y k<sub>2</sub> están dados en unidades de seg. y lt-mol<sup>-1</sup> - seg<sup>-1</sup> [10]<sup>3</sup> respectivamente.

*R. J. Juan Manuel Cuevas Martínez*

ción de oxima con el tiempo en paralelo a la del ácido perbenzoico. Se trató de seguir el curso de la reacción valuando oxima por absorción al U.V., no obteniendo resultados: La curva de absorción de la oxima se ilustra en la gráfica número 3. Al cuantear la oxima por el método de formación del complejo formohidroxamato férrico se observó que el gasto de oxima en la reacción, correspondía a la mitad del gasto del ácido perbenzoico, es decir, se tenía un sistema de dos reactivos pero trimolecular. Suponiendo el hecho que en la mayoría de las reacciones su molecularidad corresponde al orden de la reacción, se aplicó la ecuación de tercer orden a los datos cinéticos ya obtenidos.

La ecuación de velocidad para este caso particular de tercer orden es la siguiente:

Reacción:

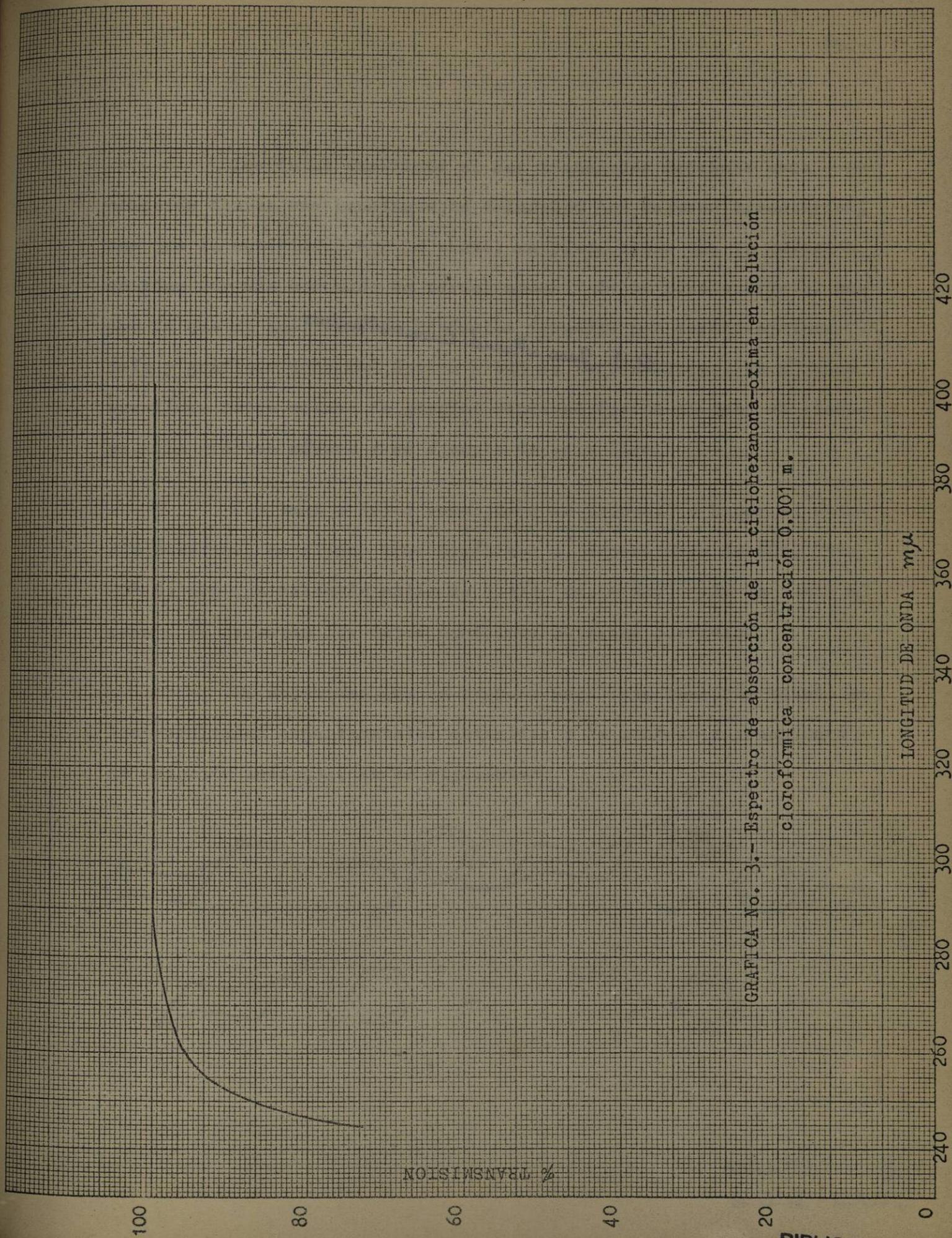


$$\frac{dx}{dt} = k_3 [A_0 - x]^2 [B_0 - x/2] \quad [1]$$

Integrando y reorganizando los términos se obtiene:

$$\frac{2}{2b-a} \left[ \frac{x}{a(a-x)} - \frac{1}{2b-a} \ln \frac{a(b-x/2)}{b(a-x)} \right] = k_3 t \quad [2]$$

siendo  $a$  = concentración inicial de ácido perbenzoico  
 $b$  = concentración inicial de ciclohexanona-oxima



GRAFICA No. 3.- Espectro de absorción de la ciclohexanona-oxima en solución cloroformica. concentración 0,001 m.

% TRANSMISION

LONGITUD DE ONDA mμ

100

80

60

40

20

0

420

400

380

360

340

320

300

280

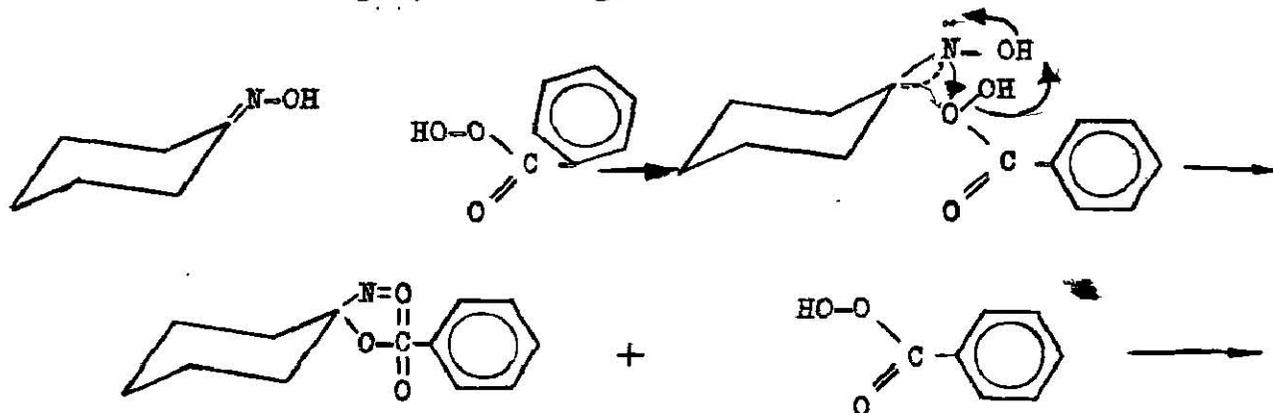
260

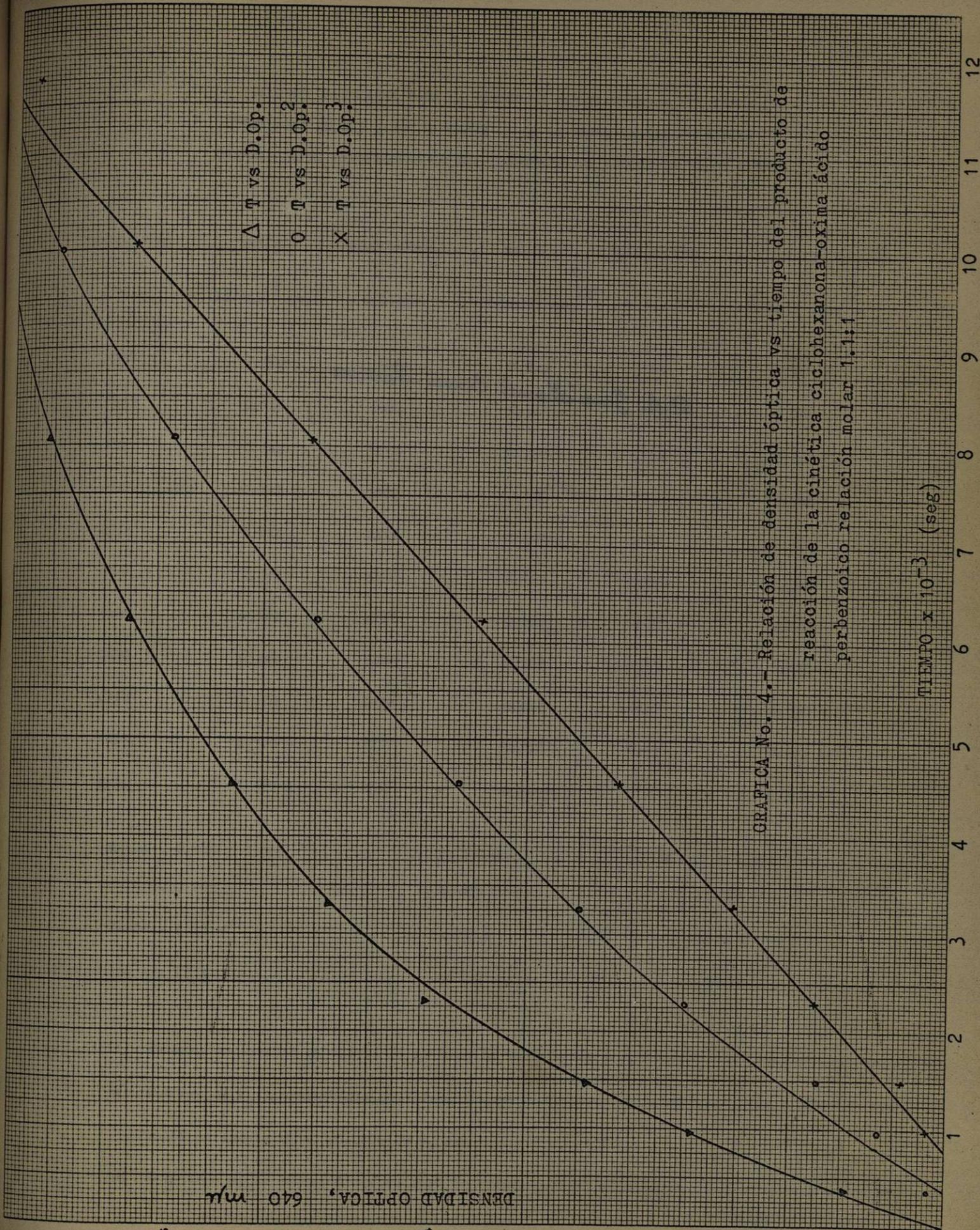
240

Los datos cinéticos al ser trabajados mediante esta --- ecuación dieron una constante de velocidad con mejores características que la anterior. Por lo tanto, se puede decir que la reacción se rige por una ecuación de tercer orden. Es de mencionarse el hecho de que al analizar los productos formados por espectrofotometría y graficar densidad óptica a 645  $m\mu$  contra tiempo, se obtiene una línea recta cuando se grafica densidad óptica al cubo vs tiempo. La gráfica número 4 es ejemplo de este tipo.

Con base a estos resultados se procedió a hacer el estudio cinético, corriendo tres cinéticas a temperaturas de 20°, 25° y 30° C, con una relación molar de 1.1/1 (ox. - ác.). En la tabla número 6 se reportan los datos cinéticos de estas corridas.

El mecanismo que se propone para esta reacción basado en los resultados experimentales obtenidos y de acuerdo a mecanismos de reacción análogos, es el siguiente:





GRAFICA No. 4.- Relación de densidad óptica vs tiempo del producto de  
 reacción de la cinética ciclohexanona-oxima ácido  
 perbenzoico relación molar 1.1:1

900  
300  
100  
30  
10

0.10  
0.02  
0.004

0.05  
0.01  
0.002

T A B L A N O . 6

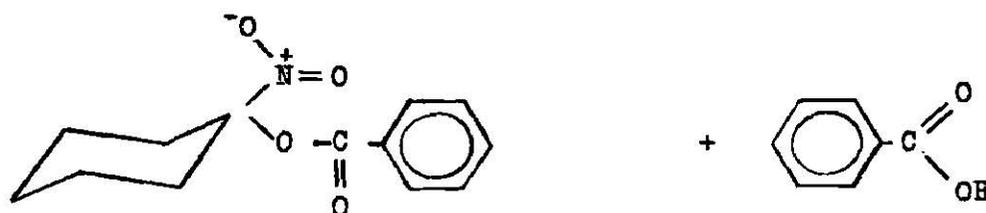
VALORES CALCULADOS PARA LA CONSTANTE DE VELOCIDAD  $k_3$  DE LAS  
CORRIDAS A 20, 25 y 30° C. CINÉTICA DE LA REACCIÓN CICLOHEXANONA  
OXIMA; ÁCIDO PERBENZOICO EN SOL. CLOROFORMICA; RELACION MOLAR 1.1/1

TEMPERATURA = 20° C.		TEMPERATURA = 25° C.		TEMPERATURA = 30° C.	
t (seg)	(lt/mol) <sup>2</sup> seg. <sup>-1</sup>	t (seg)	(lt/mol) <sup>2</sup> seg. <sup>-1</sup>	t (seg)	(lt/mol) <sup>2</sup> seg. <sup>-1</sup>
167	0.188 +	134	0.220	85	0.201 +
613	0.156	680	0.267 +	472	0.280
1221	0.148	1213	0.203	1106	0.309
1906	0.145	1809	0.199	1564	0.284
2756	0.143	2511	0.201	2152	0.285
3646	0.140	3367	0.195	2868	0.290
4589	0.147	4297	0.201 <sub>y</sub>	3679	0.287
5498	0.149	5302	0.203	4511	0.322
6742	0.153	6470	0.222	5459	0.355 a
7901	0.165 a	7797	0.252 a	6641	0.439 a
8986	0.177 a	9397	0.295 a	8180	0.569 a
$k_3$ av = 0.148 ± 0.005		0.205 ± 0.009		0.294 ± 0.014	
= 0.005		0.009		0.014	
ERROR = 3.24 %		4.39 %		4.76 %	
Ext. de la reacción <sup>b</sup> = 73 %		77 %		77 %	

(+) Valores no tomados en cuenta en el cálculo de la  $k_3$  av por considerarlos como errores de trabajo.

(a) Valores de  $k_3$  incrementados posiblemente por un fenómeno de catálisis ácida. Estos no fueron tomados en cuenta en el cálculo de  $k_3$  av.

(b) Extensión de la reacción que se tomó en cuenta para el cálculo de la constante de velocidad.



El primer paso de la reacción, se considera la adición nucleofílica del ácido perbenzoico sobre el doble enlace de la oxima, siendo éste paso el determinante de la velocidad de la reacción, seguido de una secuencia de pasos rápidos para obtener en primer término, un nitrosoderivado como compuesto intermedio, el cual es inestable en las condiciones dadas y fácilmente es oxidado por otra molécula de ácido perbenzoico obteniéndose el nitroderivado correspondiente.

Analizando los valores de la constante de velocidad  $k_3$  para cada corrida, se observa que ésta experimenta un aumento al final de la reacción, lo que hace pensar de que se trate de un fenómeno de catálisis ácida, debido a la acumulación de ácido benzoico como producto de reacción.

#### TRATAMIENTO TERMODINAMICO.

Para el cálculo de las constantes termodinámicas de la reacción se utilizaron los resultados cinéticos de las corridas a 20°, 25° y 30° C. ya descritos.

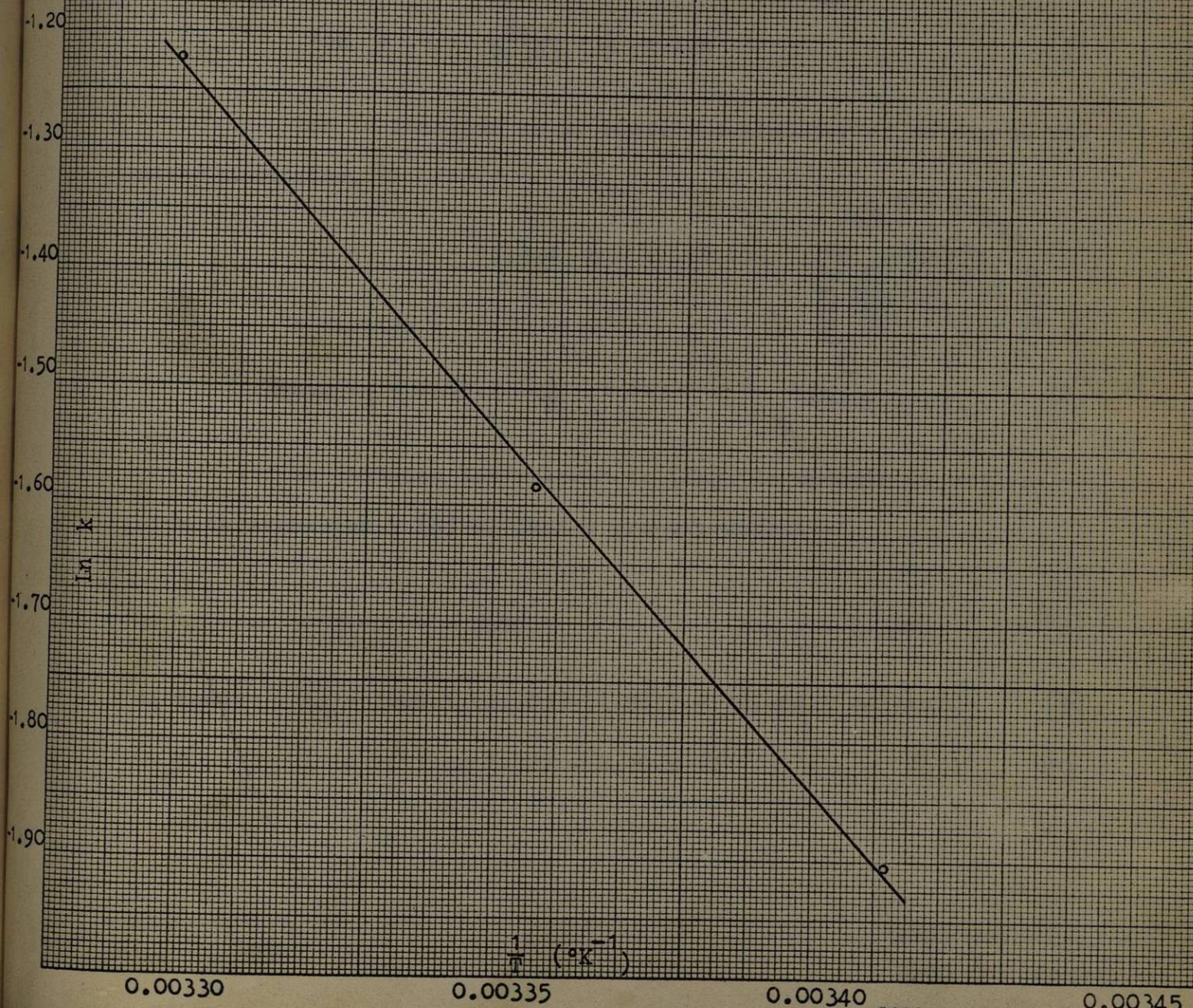
TEMPERATURA		CONSTANTE DE VELOCIDAD
°C	°K <sup>-1</sup>	lt <sup>2</sup> -mol <sup>-2</sup> - seg <sup>-1</sup>
20	0.003412	0.148
25	0.003357	0.205
30	0.003300	0.294

Si se grafican los valores de  $1/T$  vs  $k^3$  se obtiene una línea recta de cuyas características se puede obtener la entalpia y entropia de activación de la reacción. La gráfica número 5 ilustra la curva correspondiente. En nuestro caso, se determinó la ecuación de la recta por el método de mínimos cuadrados con los datos de  $1/T$  y de  $k_3$ . Si  $X = 1/T$  (°K)<sup>-1</sup> y  $Y = \ln k_3$  en  $lt^2 - mol^{-2} - seg^{-1}$  se tiene:

	X (10 <sup>3</sup> )	Y	XY (10 <sup>3</sup> )	X <sup>2</sup> (10 <sup>3</sup> )
	3.300	- 1.224	-4.039	1.089
	3.357	- 1.584	-5.320	1.126
	3.412	- 1.903	-6.495	1.164
TOTAL	10.069	- 4.712	-15.855	3.380

Aplicando las ecuaciones para la obtención de los parámetros de la línea recta.

GRAFICA No. 5.- Gráfica de Arrhenius para los datos obtenidos de las cinéticas a temperaturas de 20, 25 y 30°C.



Se obtienen los valores:

$$m = - 6,172.4 \quad [3]$$

$$y \quad b = 19.16 \quad [4]$$

Comparando los términos de la ecuación de Arrhenius en su forma integrada y logarítmica.

$$\log k = - \frac{E_a}{2.303} \frac{1}{T} + \log A \quad [5]$$

Con la ecuación de la recta obtenida por el método de mínimos cuadrados.

$$\ln k_3 = - 6172.4 \frac{1}{T} + 19.16 \quad [6]$$

o también

$$\text{Log } k_3 = 2680.1 \frac{1}{T} + 8.322 \quad [7]$$



Se obtienen los valores de ( $E_a$ ), la energía de activación de Arrhenius y ( $A$ ) el factor pre-exponencial:

$$- \frac{E_a}{2.303 R} = - 2680.1 \quad \text{Log } A = 8.322 \quad [8]$$

$$\text{de donde: } E_a = 2680.1 (2.303) (1.987) = 12,264.5 \text{ cal/mol.} \quad [9]$$

$$A = \text{antilog } 8.322 = 2.10 \times 10^8 \quad [10]$$

Para encontrar el valor de la entropía de activación  $\Delta S^\ddagger$  se aplicó la siguiente ecuación simplificada (3):

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} = \log k - 10.753 - \log T + \frac{E_a}{4.576 T} \quad [11]$$

La cual es válida sólo si  $k$  está dada en segundos como unidad de tiempo, ( $E_a$ ) es la energía de activación de Arrhenius,  $T$  la temperatura absoluta y  $S^\ddagger$  la entropía de activación en cal/grado-mol.

La entropía de activación de nuestra reacción es entonces, si  $K_3 = 0.148 \text{ lt}^2 \text{ - mol}^{-2} \text{ - seg}^{-1}$  cuando  $T = 293^\circ \text{ K}$  se tiene,

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} = \log (0.148) - 10.753 - \log (293) + \frac{12,264.5}{4.576 (293)} \quad [12]$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} = - 22.43 \quad \text{cal/}^\circ\text{K - mol} \quad [13]$$

Las condiciones de equilibrio pueden obtenerse relacionando las ecuaciones siguientes:

$$\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad [14]$$

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad [15]$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad [16]$$

Substituyendo el valor de  $E_a$  en la ecuación [16] y la temperatura de  $20^\circ \text{C}$  ( $293^\circ \text{K}$ ),  $\Delta H^\ddagger$  obtiene el valor de

$$\begin{aligned}\Delta H^\ddagger &= 12,264.5 - 1.987 (293) & [17] \\ &= 11,682.3 \text{ cal/}^\circ\text{K} - \text{mol}\end{aligned}$$

De la misma manera en la ecuación [14] se obtiene el valor de  $\Delta F^\ddagger$

$$\begin{aligned}\Delta F^\ddagger &= 11,682.3 - 293 (-22.43) & [18] \\ &= 18,254.3 \text{ cal/}^\circ\text{K} - \text{mol}\end{aligned}$$

Substituyendo, los valores de  $\Delta F^\ddagger$  y  $RT$  en la ecuación [15] se encuentra la constante de equilibrio  $K^\ddagger$  para esa temperatura dada.

$$\ln K^\ddagger = - \frac{\Delta F^\ddagger}{RT} \quad [19]$$

$$K^\ddagger = \text{antilog} - \frac{\Delta F^\ddagger}{2.303 RT} \quad [20]$$

$$K^\ddagger = \text{antilog} - \frac{18,254.3}{2.303 (1.987) (293)} \quad [21]$$

$$K^\ddagger = 2.439 \times 10^{-14}$$

Si la constante de equilibrio está dada como la relación de  $k/k^1$ , de donde  $k^1$  representa la velocidad de descomposición de -

las moléculas activadas y  $k$  la constante de velocidad de la reacción a la temperatura dada, entonces.

$$k^{\ddagger} = \frac{k}{K^{\ddagger}} \quad [22]$$

$$= \frac{0.148}{2.439 \times 10^{-14}} = 6.068 \times 10^{12} \text{ lit}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ seg}^{-1}$$

## ANEXO EXPERIMENTAL

## PREPARACION DE REACTIVOS

Preparación de la ciclohexanona-oxima.

En un matraz de un litro y tres bocas, provisto de agitador magnético, termómetro, embudo de separación y un tubo para poderle pasar una corriente de vapor, se añadieron 69 g. de  $\text{NH}_2\text{-OH HCl}$  en 120 ml. de agua y 75 g. de ciclohexanona. A continuación se agregó en pequeñas porciones, 53 g. de carbonato de sodio anhidro en 100 ml. de agua, manteniendo la temperatura a  $45^\circ\text{C}$ . aproximadamente, pasando una corriente de vapor al través de la mezcla por un término de 5 min. y repitiendo este tratamiento 3 veces a intervalos de 15 min. con agitación. Enfriando y filtrando se obtienen 60g. de oxima. p.f.  $89\text{-}90^\circ$  (60% etanol)

Preparación de ácido perbenzoico (70).

En un matraz de un litro y tres bocas provisto de agitador magnético, termómetro y embudo de separación, se adicionaron 70 ml. de una solución de hidróxido de sodio (0.72 moles) y 60 ml. de agua. Por medio de una mezcla frigorífica se hizo descender la temperatura a  $8^\circ\text{C}$  y se adicionó lentamente y con agitación enérgica 39 ml. de peróxido de hidrógeno al 30%, la adición se hizo a una

Q. I. Juan Manuel Cuevas Martínez

velocidad tal que la temperatura se mantuvo entre 8 y 10 °C. pues debido a que la reacción es exotérmica, la temperatura tiende a elevarse. Posteriormente se adicionaron 133 ml. de etanol manteniendo la temperatura entre los mismos límites. A continuación se hizo descender la temperatura hasta 3°C. y se adicionó gota a gota, siempre con agitación, 26.6 ml. de cloruro de benzoflo, controlando la temperatura entre 3 y 5° C. Al agotarse el cloruro de benzoflo, se enfrió el producto a 0°C. y se filtró en un Bücher. El filtrado que contiene perbenzoato de sodio fué vertido en un embudo de separación de 1 litro, conteniendo 116 g. de hielo molido y 66 ml. de cloroformo. Para liberar el ácido perbenzoico se aciduló con una solución de ácido sulfúrico al 10%, hasta que la solución dió reacción ácida evidenciada con heliantina. (Si el sulfato de sodio formado precipita, se adiciona agua para disolverlo haciendo entonces la extracción).

Posteriormente se hicieron dos extracciones mas con 33 ml. de cloroformo cada una. El precipitado recogido en el Bücher fué — vertido rápidamente en 300 ml. de agua helada y vuelto a filtrar. Al filtrado se le dió el mismo tratamiento anterior.

Las porciones clorofórmicas obtenidas se vertieron en un embudo de separación, lavándose con agua, con una solución de sulfato de amonio al 40% y nuevamente con agua. Finalmente se secó la solu-

*Q. D. Juan Manuel Cuevas Martínez*

ción con sulfato de sodio anhidro.

Los rendimientos de la reacción dependen de la temperatura y rapidez con que se trabaje. Generalmente la preparación dura 2 horas y se obtienen entre 25 y 30 g. de ácido perbenzoico.

#### Purificación de cloroformo (78).

El cloroformo usado fué de grado comercial purificado como sigue:

En un embudo de separación de un litro, se mezclan 500 ml. de cloroformo comercial y 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se agita, se separa la porción ácida, la fase orgánica se lava 3 veces con 100 ml. de agua destilada y se seca con cloruro de calcio. Finalmente se destila, usando un aparato de destilación con columna y se recoge la fracción que destila entre 60 y 63 °C.

#### Preparación de solución 0.1 N. de Tiosulfato de sodio (79).

Se disuelven en un litro de agua recién hervida y fría, 25 g. de tiosulfato de sodio pentahidratado, agregando 0.1 g. de carbonato de potasio como estabilizador. Se deja la solución en reposo durante un día antes de valorarla.

Valoración de la solución con dicromato de potasio.

Se pesan 0.2 g. de dicromato de potasio Q.P. (estandar prima

*R. J. Juan Manuel Cuevas Martínez*

rio) y se disuelven en 50 ml. de agua. Se agregan 2 g. de yoduro de potasio y 8 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Se mezcla bien y se titula con la solución de tiosulfato preparada, agitando constantemente, hasta que el color marrón vira al verde amarillento. Se agregan algunos ml. de solución de almidón y se prosigue la titulación — hasta que el color vira netamente del azul al verde claro.

BAÑO TERMOREGULADOR.

La realización de los diferentes cinéticas, se llevó a cabo usando como equipo un baño de temperatura constante. (Fig. II).

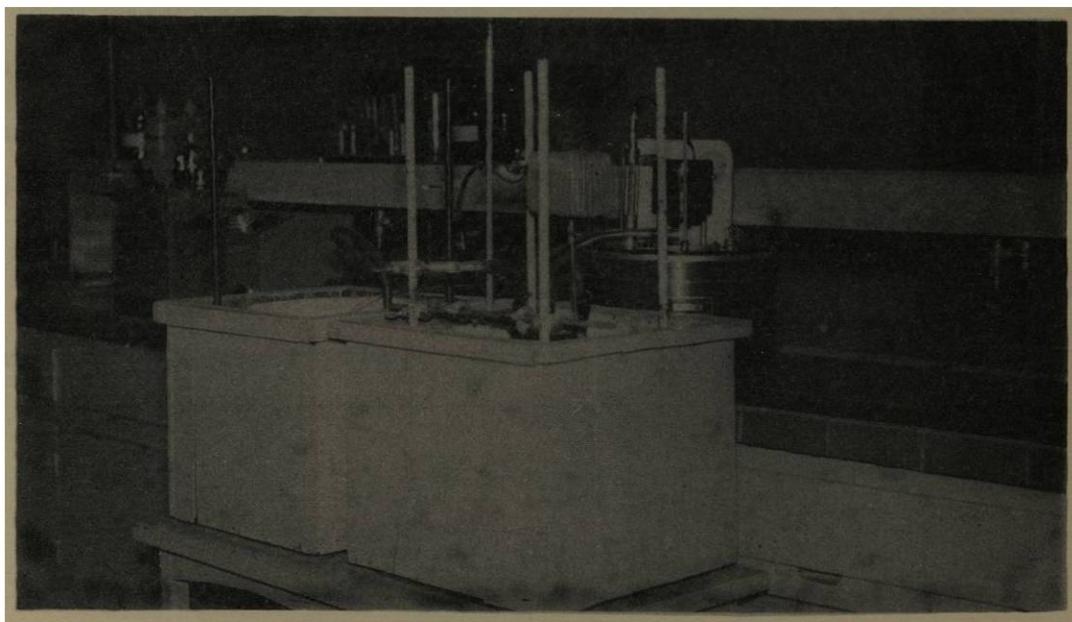


Figura No. II

*R. D. Juan Manuel Cuevas Martínez*

Este baño de temperatura constante, lo constituye, un sistema de recirculación de líquidos a temperatura constante, controlada — con rango de temperatura desde la ambiente hasta los 100 °C. con uniformidad de 0.01 °C. (Presición Scientific cat. # 66.600), el cual ha cía recircular (a la vez que controlada la temperatura) agua a través de un tubo serpentín que está colocado dentro de un recipiente cilíndrico de lámina y de capacidad 20 lt. El recipiente conteniendo agua, se encuentra rodeado de un material aislante para evitar pérdidas de calor al medio y tener un mejor control de la temperatura.

El baño está además equipado con un agitador vibratorio — (vibromixer; Chemie Aparatenbau A. G. Zurich. Cat # 5828), que permite la uniformación de medio y un termómetro de 0-200° con divisiones en — décimas de grado. (Lo que permitía un control de temperatura de — ± 0.1 °C).

Dentro de este baño se colocaban 2 o 3 matraces volumétricos oscuros de 100 ml. (Pyrex), donde se efectuaba la reacción.

*R. J. Juan Manuel Cuevas Martínez*

## CONCLUSIONES

- 1.- Se propone el establecimiento de una ecuación de velocidad de tercer orden para el estudio cinético de la reacción ciclohexanona-oxima y ácido perbenzoico.
- 2.- Los resultados experimentales obtenidos demuestran reproducibilidad y buena precisión para el 75% de la extensión de la reacción.
- 3.- La desviación que presenta la constante de velocidad al final de la reacción, sugiere un fenómeno de catálisis ácida debido a la acumulación de ácido Benzoico como producto de la reacción.
- 4.- La formación de un nitroderivado como producto final de la reacción, que puede ser hidrolizado en medio ácido regenerando la ciclohexanona.
- 5.- El mecanismo de la reacción procede por medio de un ataque nucleofílico del ácido perbenzoico sobre el doble enlace  $C = N$ , seguido del rompimiento homolítico de la unión  $O - O$  - el cual es considerado como el paso determinante de la reacción.
- 6.- Se sugiere la formación de un nitrosoderivado como producto intermedio que se forma en la reacción, el cual produce una coloración azul en solución clorofórmica con un máximo de absorbancia de 645

*L. D. Juan Manuel Cuevas Martínez*

m $\mu$  y que es oxidado rápidamente pasando el compuesto nitroderivado correspondiente, con un máximo de absorbanza en 327 m $\mu$  .

- 7.- El método espectrofotométrico para la determinación cuantitativa de la ciclohexanona-oxima no es de mucha validez cuando es aplicado a muestras obtenidas del matraz de reacción.
- 8.- La constante de velocidad para la reacción se ve duplicada cuando la temperatura sufre un aumento de 10° C.
- 9.- El gasto de la concentración de la ciclohexanona, es la mitad de la del ácido perbenzoico.
- 10.- Se propone continuar este estudio con otras oximas para ver el efecto de los substituyentes sobre la velocidad de la reacción y además, para confirmar si los datos cinéticos se ajustan a una ecuación de velocidad de tercer orden.
- 11.- La relación molar 1.1/1 de ciclohexanona y ácido perbenzoico respectivamente fué la que se encontró más apropiada para la obtención de los datos cinéticos experimentales.

D. O. J. 22 21 1 1 m a 214 22

## REFERENCIAS

- 1.- Frost, A.A. y R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 2nd. edition, John Willey & Sons, Inc., New York (1961).
- 2.- Benson, S.W., "The Foundation of Chemical Kinetics", McGraw Hill Book Co., Inc. New York (1960)
- 3.- Riess, S.L., E. S. Lewis y A. Weissberger, "Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions", 2nd. Edition. Part 1, Interscience Publishers, Inc. New York (1961).
- 4.- Hinshelwood, G.N. y P. J. Askey, Proc. Roy. Soc. (London), A115, 215 (1927).
- 5.- Barrow, G.M. "Physical Chemistry", McGraw-Hill Book Co., Inc., New-York (1961)
- 6.- Fieser, L.F. y M. Fieser, "Química Orgánica", Segunda edición en -- Español, Editorial Grijalbo, S.A., México (1960)
- 7.- Morrison, R.T. y R. N. Boyd, "Organic Chemistry", Allyn and Bacon, Inc., Boston (1959).
- 8.- Jencks, W.P., J. Am. Chem. Soc., 81, 475-81 (1959)
- 9.- Cram, D.J. y G. S. Hammond, "Organic Chemistry", 2nd Edition McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1964)
- 10.- Kletzke, P.G., J. Chem. Soc. 29(6), 1363-6 (1964).
- 11.- Doric, Slobodan y Cakara, Kem. Ind. Zagreb, 13(4), 261-6 (1964).
- 12.- Zimmer, H. J. "Verfahrens Technik" Fr. Pat. # 1.369.277
- 13.- Seifert, W. K., U.S. Pat. # 3.156.723
- 14.- Meister, H., Ann. Chem., 679, 83-94 (1964).
- 15.- Wiemann, J. y O. Convert, Compt. Rend., 258(17), 4285-6 (1964).

BIBLIOTECA L. Q. I.  
E. C. Q. - UANE

- 16.- Toyo Rayon Co, Ltd, Fr. Pat. # 1.334. 190; Brit. Pat. #939.828
- 17.- Badische Anilin & Soda Fabric. A. G., Fr. Pat. # 1.337. 512;  
Ger. Pat. # 1.138. 038.
- 18.- Lavashova, L.A. y A.A. Stretsova, Neftekhimiya, 3(5), 771-4 (1963).
- 19.- Mueller, W. y H. Schnell, Ger. Pat. # 1 140.567
- 20.- Mueller, E. y H. Metzger, Chem. Ber., 90, 1185-8 (1957).
- 21.- Feftke, M. y H Mitternacht, Z. Chem., 4(10) 389-90 (1964).
- 22.- Lemaire, H, y A. Rassat, Tetrahedron Letters, 1964 (33-34) 2245-8.
- 23.- Gilbert., B.C.C. Norman y D C. Prince, Proc. Chem. Soc., 1964 2, 34.
- 24.- Thomas J.R., J. Am. Chem. Soc., 86, 1446 (1964).
- 25.- Bethous, M., H. Lemaire y A. Rassat, Bull. Soc. Chim. Fran.,  
1964 (18) 1985-92
- 26.- Infland, D.C. y G. X. Criner, Chemistry & Industry, 1956, 176-7.
- 27.- Auswers, K. V. y H. Wuenderlig, Ber., 66B, 538-45 (1933); Ber.,  
67B, 497-501 (1934); Ber., 1072-8 (1935).
- 28.- Hunter W. H. y W. S. Dyer, J. Am. Chem. Soc., 55, 5053-5 (1933).
- 29.- Canonica, L. Gazz. Ital., 77, 92-9 (1947).
- 30.- Badische Anilin & Soda Fabric A. G., Ger. Pat. # 1.078.570
- 31.- Farben Fabric Bayer A. G., Ger. Pat # 948.417
- 32.- Brady, O.L., Science Progress, 16, 541-7 (1922).
- 33.- Lloyd, D., R.H. McDougall y F. I. Wasson, J. Chem. Soc., 1965  
822-3.
- 34.- Terentev, A.P. y N. I. Gusav, Zh. Obshch. Khim., 35(1), 125-9  
(1965).

D. J. Juan Manuel Cuevas Martínez

- 35.- Lund, H., Acta Chem. Scand., 18 (2), 563-5 (1964).
- 36.- Feuer, H. y B. F. Vicent, J. Am. Chem. Soc., 84, 3771-2 (1962).
- 37.- Infland, D. C. y G. X. Criner, J. Am. Sec., 75. 4047-8 (1953).
- 38.- Cherkaseva, E. M. y N. N. Melvikov, Zhur. Obshehei Khim.  
19, 321-3 (1949).
- 39.- Wichterleo y M. Hundlicky, Collection Czechoslov. Chem. Cominans,  
12, 661-71 (1947).
- 40.- Hackmann, J. T. P. A. Harthoorn y J. Kidd, Brit. Pat. # 949.372
- 41.- Wienland, T. y D. Grimm, Ber., 96, 275-8 (1963)
- 42.- Kainz, G. y H. Huber, Mikrochim, Acta, 1959 337-45
- 43.- Beck, H. J., K. Schmidt y G Weigel, Ger Pat. # 1.169. 922
- 44.- Wheland G. W., "Advanced Organic Chemistry", 2nd. edition, John  
Willey & Sons, Inc. New York 1957.
- 45.- Klages, F., "Tratado de Química Orgánica", Editorial Reverté S.A.,  
Barcelona 1960.
- 46.- Borello, E., Prec. Intern. Meeting Mol. Spectry., 4h Bologna,  
1959 1, 365-72.
- 47.- Palm, A y H. Werbin, Can. J. Chem., 31, 1004-8 (1953).
- 48.- Luck, W., Z. Electrochem., 65 355-62 (1961).
- 49.- Califano, S. y W. Luttkke, Z Physich. Chem., 5, 240-59 (1959).
- 50.- Jerslev, B., Nature, 180, 1410-12 (1957).
- 51.- Reiser, A., Chem. Listy, 52 397-401 (1958).
- 52.- Tyutulkov, V.N. y E. Paspalev, Compt. Rend. Acad. Bulgare  
Sci., 14, 159-62 (1961).

- 53.- Tyutulkov, V.N.L. Stefanosa, *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.*, 9, 4. 49-52 (1956).
- 54.- Feigl, F. y J. R. Amoral. *Microchim Acta*, 1958 337-41
- 55.- Goszczynski, S. y W. Zielinski, *Chem Anal.*, 8 (6), 925-9 (1963).
- 56.- Vonesch, E. y O. A. Guagnini, *Anales Assoc. Quim. Argentina*, 43, 62-5 (1955).
- 57.- Murase, I., *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, Ser. 04(3), 183-7 (1961).
- 58.- Hranisavil Jevic-Jacovic, I.M., I. Pejkevic-Tadic y A. Stojiljkovic, *J. Chromatog.*, 12(1), 70-3 (1963).
- 59.- Pejkevic-Tadic, I., I.M. Hranisavljevic-Jacovic y S Nesic, *Thin Layer Chromatog. Proc. Symp. Rome 1963* 160-4.
- 60.- Kaufmann, H.P. y S. Henning, *Fette Seifen Austziehmittel*, 63, 908-15 (1961).
- 61.- Lohr, L.J. y R. W. Warren, *J. Chromatog.*, 8, 127-9 (1962).
- 62.- Fritz, J.S. S. Yamamura y E.C. Bradford, *Anal. Chem.*, 31, 260-3 (1959)
- 63.- *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4767-72 (1958).
- 64.- Dave, J.S. y A. M. Talati, *Curret. Sci.*, 26, 326 (1957).
- 65.- *Dissertation Agstr.*, 18, 1258-9 (1958).
- 66.- Katyal, M. y R. P. Singh, *Current, Sci.* 34(10), 17-8 (1965)
- 67.- Kimura, M., M. Kishida, N. Kuriki y K Konishi, *Kogyo Kagaku Zasshi.*, 67(10), 1797-600 (1964).
- 68.- Tiffenean, M. *Org. Synthesis*, 7, 422 (1932).
- 69.- Swern, D., *Organic Reaction*, 7, 378 (1953).

- 70.- Kergomard, A. y J. Bigon, Bull. Soc. Chim. France, 1956 486
- 71.- Kolthoff, I.M., T.S. Lee y M.A. Mairs, J. Polymer Sci., 2 199 (1947).
- 72.- Cohen, S.R. y J. O. Edwards., J. Phys. Chem., 74, 108 (1960).
- 73.- Findley, Swern y Scalan, J. Am Chem. Soc. 67, 412 (1945)
- 74.- Bohlmann, F. y H. Srim, Ber., 88, 1869 (1955).
- 75.- Raphael, R.A., J. Chem. Soc. 1949 544.
- 76.- Wistein, S. y R. E. Buclev, J. Am Chem. Soc., 64, 2780 y 2787
- 77.- Friess, S. L., J. Am.Chem. Soc., 71, 2571-5 (1949).
- 78.- Fieser, L. F., "Experiments in Organic Chemistry", 3th edition, D.C. Heath and Company, Boston 1957.
- 79.- Kolthoff, I.M. y E. B. Sandell, "Textbook of Quantitative Inorganic Analisis", 3th edition, The Macmillan Company, New York 1959.

