

Tesis de Posgrado

La cloración de la resina colofonia y sus aplicaciones

Lazzari, Oscar Luis

1959

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Lazzari, Oscar Luis. (1959). La cloración de la resina colofonia y sus aplicaciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1024_Lazzari.pdf

Cita tipo Chicago:

Lazzari, Oscar Luis. "La cloración de la resina colofonia y sus aplicaciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1024_Lazzari.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

INSTITUTO DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

INSTITUTO DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

RESUMEN DE LA TESIS

para optar al título de Doctor en Ciencias Exactas y Naturales

por el Sr. [Nombre]

Presentada a la Comisión de Exámenes de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

en

R. de Testis

102

LA CLORACION DE LA RESINA COLOFONIA Y SUS APLICACIONES.

OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO.

Dado la importancia de los compuestos orgánicos clorados se pensó en partir, como base de cloración, de una sustancia relativamente económica como es la resina colofonia, constituida en su mayor parte de ácido abiético.

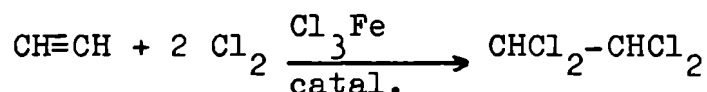
Lo que llamó la atención es que prácticamente no se encuentran en la literatura descripciones de estos cuerpos y ni tampoco referencias a sus posibles usos.

El objeto de la presente tesis es clorar resina colofonia y encontrar una aplicación similar a otros derivados clorados.

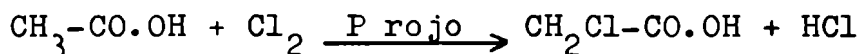
LA CLORACION .SU ESTUDIO TEORICO.

La cloración puede efectuarse por distintos métodos según sean REACCIONES de:

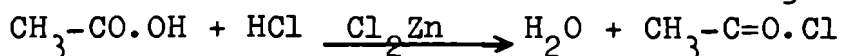
1).-ADICION.-



2).-SUSTITUCION del hidrógeno.-

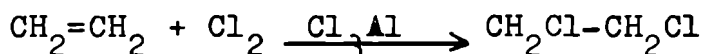


3).-SUSTITUCION de agrupaciones atómicas, -OH, -SO₃H, etc.

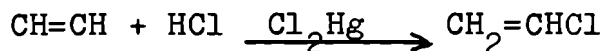


En realidad son varios los agentes de cloración utilizables.

1).-Con Cloro gaseoso.-



2).-Con HCl.-



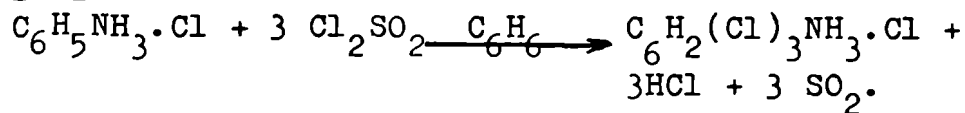
3).-Con ClONa.-



4).-Con Cl_2CO .-



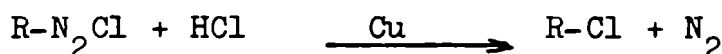
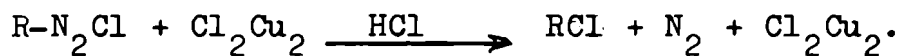
5).-Con Cl_2SO_2 .-



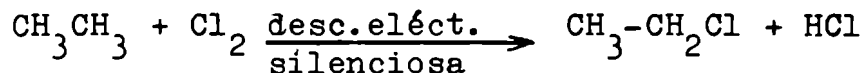
6).-Con Cl_3P y Cl_5P .-



7).-SANDMEYER Y GATTERMANN.-



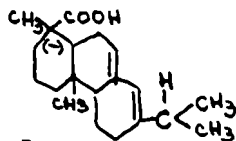
8).-Método electroquímico.



LA CLORACION. PARTE EXPERIMENTAL.

De todos esos métodos hemos utilizado el de la cloración directa. Primeramente se hizo una experiencia orientadora, que consistió en colocar en un recipiente colofonia natural con tricloroetileno como disolvente y se le hizo pasar gas cloro.

Se observó que la molécula orgánica del ácido abiético cuya fórmula es



P.M. = 302 g.

había reaccionado con cloro, por su fuerte desprendimiento de calor y manifiesto cambio físico.

En lo correspondiente a la parte experimental se hicieron las pruebas que ponen de manifiesto la influencia de los diversos parámetros; disolventes, concentración, gasto o caudal, temperatura, tiempo de cloración y catalizadores, permaneciendo constantes todos menos uno, que es el que se estudia como varía.

ACCION DE LOS DISOLVENTES: Se pensó en varios de ellos como ser etanol, benceno, disulfuro de carbono, éstos no se utilizaron pues se perdía mucho disolvente por evaporación, dificultan-

el causante de que el valor porcentual de cloro fuera constante y nunca superior al 12,5%.

Para demostrar que esa era la causa se descarboxiló la resina a 270°C, durante 5 horas en ambiente inerte de CO₂.

Obtenida así la resina colofonia descarboxilada, se la cloro nuevamente, como en las condiciones anteriores, es decir, tiempo t= 5 horas, caudal c= 350 ml de cloro/minuto, concentración C = 30% en tricloroetileno.

Luego se analizó de acuerdo con la técnica de STEPANOW el contenido de cloro existente en la resina colofonia descarboxilada y se observó que su valor había aumentado considerablemente de un 12,5% al 28,3% de cloro.

Debido a su alto contenido en cloro, se pensó que podría tener usos en veterinaria como insecticida y plaguicida.

Se hicieron por consiguiente los análisis bacteriológicos y se observó que tiene propiedades bacteriostáticas, bactericidas y garrapaticidas.

En definitiva hemos arribado a las siguientes conclusiones

- 1).- La resina colofonia natural es fácilmente clorable, pudiéndose utilizar temperaturas normales y varios catalizadores. El producto así obtenido es un sólido resinoso, cuyo color es muy subido por un comienzo de descomposición al evaporar el disolvente, siendo el Índice de Acidez prácticamente igual al de la resina colofonia.
- 2).- Esta cloración no pasa del 12,5% normalmente, como hemos visto experimentalmente aún modificando la temperatura, tiempo de cloración, concentración, caudal y catalizadores.
- 3).- Pueden encontrarse las condiciones mejores de trabajo, es decir, temperatura t = 50°C, caudal c = 350 ml de cloro/minuto, tiempo de cloración t = 5 horas, manteniendo constantes dichos parámetros durante el transcurso de las experiencias, tra-

do las experiencias. Para que la halogenación fuera más viable se usó uno altamente clorado, el tricloroetileno, que además presentaba la conveniencia desde el punto de vista industrial, de ser relativamente económico, estable y dar soluciones manuable, ELECCION DE LA CONCENTRACION: Se vió experimentalmente que la concentración más conveniente era la del 30%, pues con soluciones del 20%, resultaba muy líquida y con mucho gasto de disolvente y evaporación. Las del 40% y 50% se desecharon por ser muy viscosas, perdiéndose solvente por arrastre, trayendo como consecuencia la obstaculización del ensayo.

INFLUENCIA DEL GASTO O CAUDAL: De las diversas experiencias se observó que su valor más práctico era $C = 350$ ml de cloro/minuto, por lo tanto poco conveniente, con caudales menores resulta el porcentaje de cloro también menor, por lo tanto inconveniente, usando caudales mayores resulta en cambio constante.

ELECCION DE LA TEMPERATURA: Las más utilizables fueron las de 50°C , preferible ésta pues a mayor temperatura hay demasiada evaporación y a más bajas temperaturas hay menor concentración de cloro fijado a la molécula orgánica.

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE HALOGENACION: Los tiempos aconsejables son de $t = 5$ horas.

ACCION DE LOS CATALIZADORES: Se hicieron trabajos con Fe, Cl_3Fe , S, I_2 , es decir los específicos para este tipo de reacción, pero éstos no ejercen efecto alguno.

Después de estas experiencias, se realizó el dosaje porcentual de cloro orgánico de acuerdo a la técnica de STEPANOW y se observó que su valor era constante e igual al 11-12,5% de cloro.

Lo que llamaba la atención era Porqué la molécula del ácido abiético no se cloraba más?

Entonces se pensó que sería el grupo carboxilo ($-\text{CO.OH}$),

FOVH-BA.

bajando siempre en aparatos tipo de laboratorio,

- 4).-Se comprueba que eliminando el grupo $-CO.OH$ (resina descarboxilada) y clorando luego, el porcentaje de cloro que ingresa a la molécula orgánica en nuestras condiciones de trabajo llega hasta el 28,5% de cloro.
- 5).-Los análisis bacteriológicos, con las muestras de la resina descarboxilada y clorada demuestran que este material puede servir como:
 - a).-BACTERIOSTATICO por su poder en diluciones 1/500
 - b).-BACTERICIDA por su poder en diluciones 1/50
 - c).-SUSTANCIA ACTIVA sobre los ECTOPARASITOS en concentraciones del 27%.
 - d).-SUSTANCIA ACTIVA como garrapaticida.
 - e).-CARECE de actividad en los anaerobios esporulados

J. B. Margheritis

Ascor Hassan



FOYVA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

LA CLORACION DE LA RESINA COLOFONIA Y SUS APLICACIONES.

TESIS

para optar al título de Doctor en Química

TESIS: 1024

AÑO 1959

Oscar Luis Lazzari



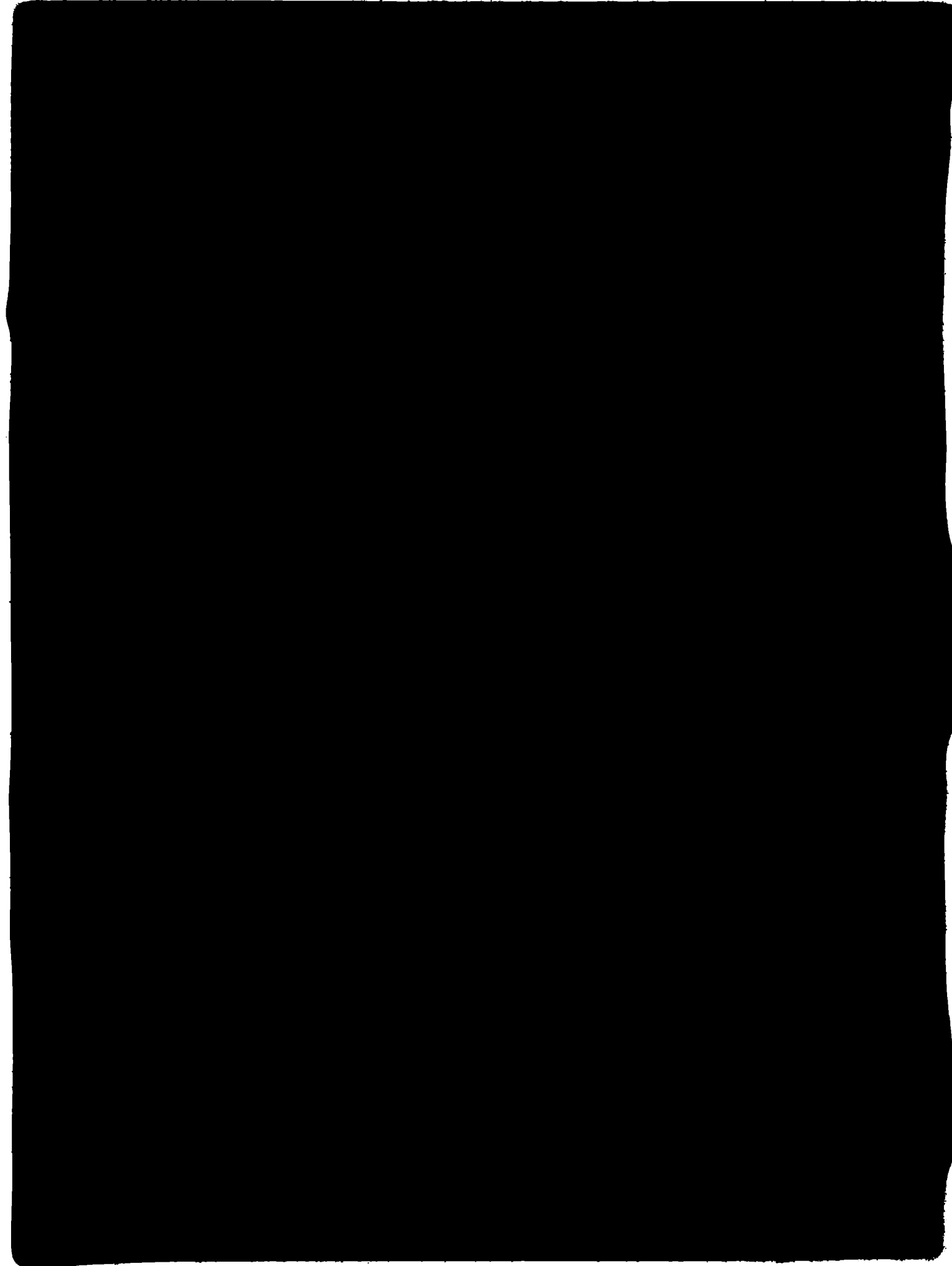
Agradezco atenciones a mi
Distinguido Profesor
Dr. Carlos Gini Lacorte

Agradezco a mi distinguido
Profesor Doctor
Horacio Margheritis el
padrinazgo otorgado a
este trabajo.

OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

Dada la importancia de los compuestos orgánicos clorados se pensó en partir, como base de cloración, de una sustancia relativamente económica como es la resina colofonia, constituida en su mayor parte de ácido abiético.

El objeto de la presente tesis es clorar resina colofonia y encontrar una aplicación similar a otros derivados clorados.



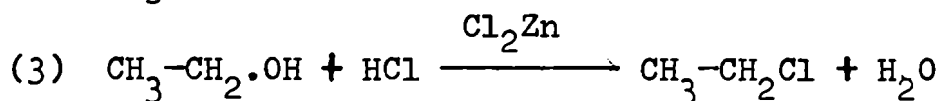
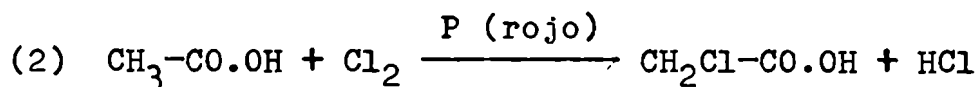
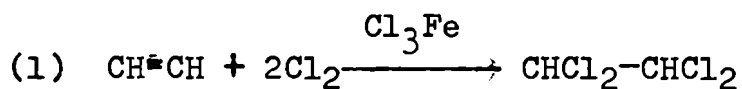
LA HALOGENACION

Se entiende por halogenación el proceso por el cual se introducen en un compuesto orgánico uno o más átomos de halógeno.

La preparación de compuestos orgánicos que contienen F, Cl, Br y I puede realizarse por distintos métodos. Los procedimientos y condiciones difieren no sólo para cada miembro de la familia de los halógenos, sino que también según el tipo y estructura del compuesto que se trata de halogenar.

Los derivados clorados, por obtenerse más económicamente son los de mayor importancia industrial y a los que por esta razón concederemos especial consideración. Sin embargo, los derivados bromados tienen ciertas ventajas en determinados casos, bien sea porque el átomo de Br es más fácilmente sustituible en reacciones subsiguientes, ya porque tienen ciertas aplicaciones farmacéuticas o colorantes.

Como puede observarse por los ejemplos que siguen, las halogenaciones implican reacciones de (1) adición, (2) sustitución de hidrógeno y (3) sustitución de ciertos grupos, como el hidroxilo o el ácido sulfónico.



Como vemos, para cada tipo de reacción se necesita un

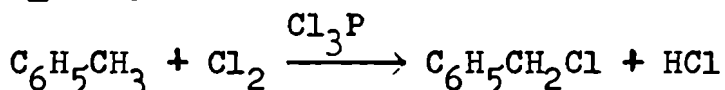
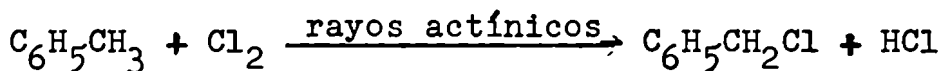
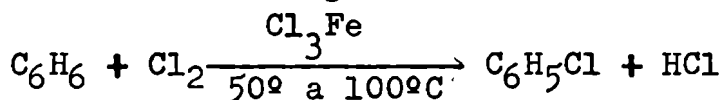
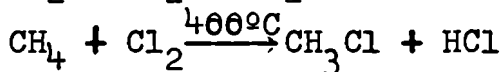
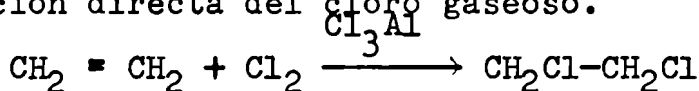
agente de halogenación específico y un catalizador adecuado. Los catalizadores, con la excepción del C y los rayos actínicos (que actúan como agentes de activación), se caracterizan por ser portadores de halógenos. Así se emplean mucho el Fe, el Sb y el P, que son capaces de combinarse con los halógenos para dar dos compuestos con valencia distinta, y de los cuales el de valencia más alta, por ser menos estable, cede fácilmente parte del halógeno durante el proceso.

En presencia de Cloro libre, estos compuestos pueden adicionar o ceder (alternativamente) el halógeno. Esto sería en el fondo, el mecanismo de la reacción. También se emplean como catalizadores, en los procesos de cloración, el Br y el I, que como los anteriores, también pueden reaccionar con el cloro.

LA CLORACION.

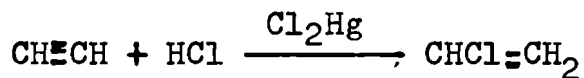
Por su multiplicidad resulta difícil ordenar los distintos procesos de halogenación. En este caso estableceremos una clasificación principal basada en los agentes de halogenación empleados. Los métodos más importantes para la preparación de los compuestos clorados son:

I) Acción directa del cloro gaseoso.

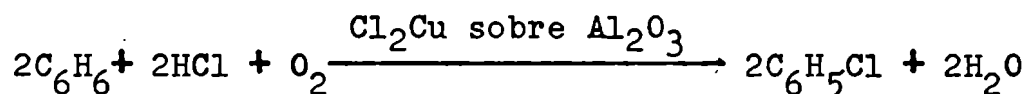


II) El HCl como agente de cloración.

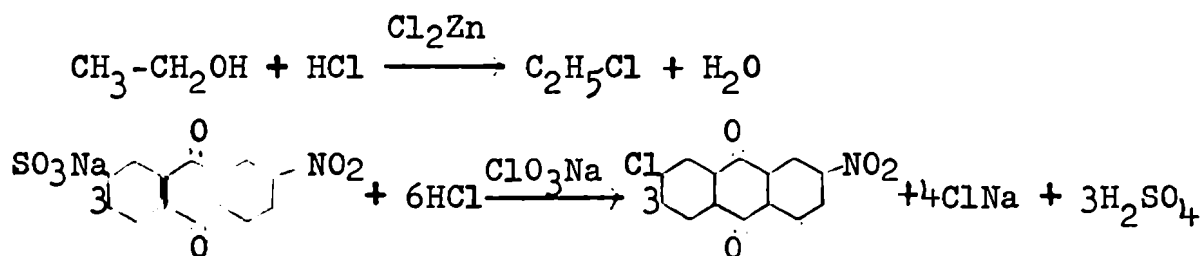
a) Reacciones de adición, acción directa.



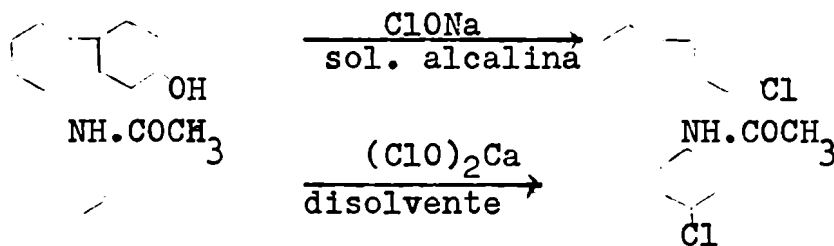
b) Reacciones de sustitución.



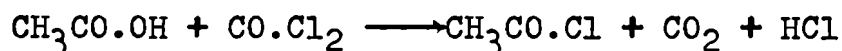
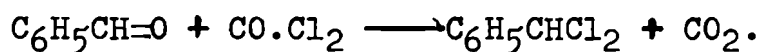
c) Reacciones de desplazamiento.



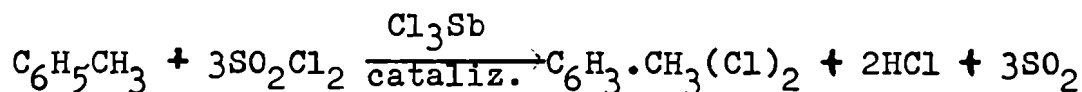
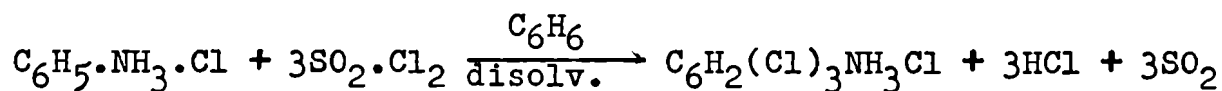
III) El hipoclorito sódico como agente de cloración.



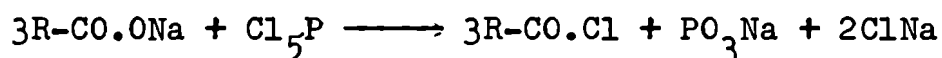
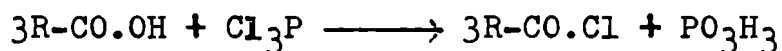
IV) Cloración con fosgeno $\text{CO}\cdot\text{Cl}_2$.



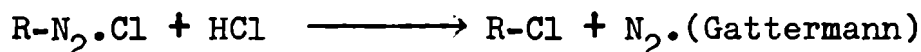
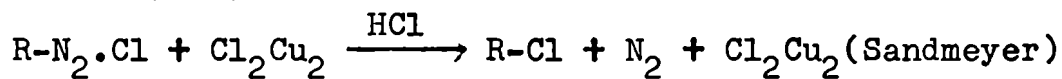
V) Cloración con cloruro de sulfurilo $\text{SO}_2\cdot\text{Cl}_2$.



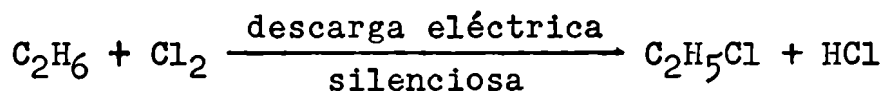
VI) Cloración con cloruros de fósforo.



VII) Preparación de los derivados clorados con las reacciones de Sandmeyer y Gattermann.



VIII) Preparación electroquímica de los compuestos halogenados.



TEORIA DE LAS REACCIONES DE HALOGENACION.

Muchas son las reacciones que pueden producirse entre los elementos halógenos y los compuestos orgánicos, algunas de las cuales se utilizan industrialmente. Es tanta la variedad de condiciones y de resultados obtenidos en la halogenación que es difícil una interpretación clara que abarque la totalidad de los fenómenos.

En todo análisis de los resultados de una reacción química hay que establecer una separación bien definida entre aquello que es propio del equilibrio y lo que corresponde al aspecto cinético de la reacción. Unas veces es el equilibrio y otras la velocidad de reacción lo que determina el resultado final. Al considerar conjuntamente ambos factores hemos de referirnos a las ener-

gías de unión. El efecto térmico de una reacción viene dado, aproximadamente, por las energías de unión de los enlaces creados, menos la suma de las energías correspondientes a los enlaces desaparecidos.

Este valor, con signo negativo, es la ΔH de la reacción.

TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DE HALOGENACION.

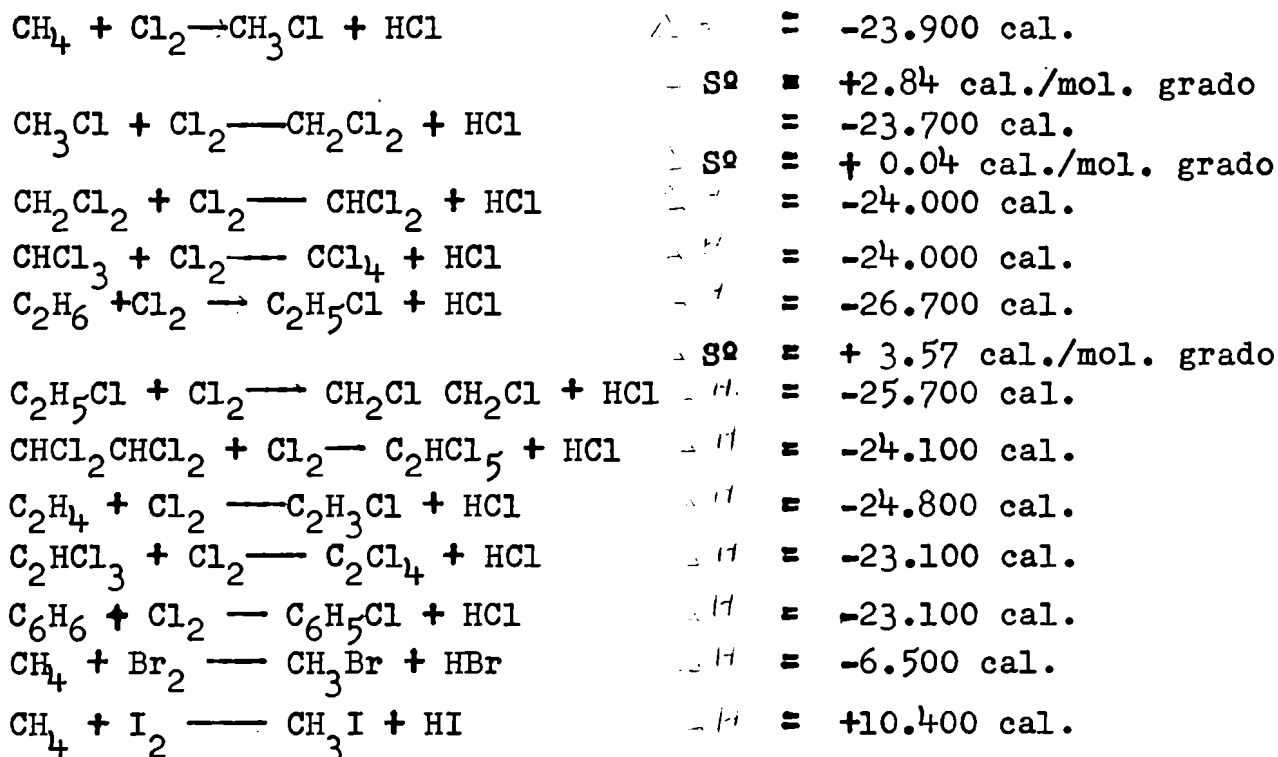
Halogenación por sustitución. Estudio termodinámico.

Un estudio termodinámico de las reacciones de halogenación por sustitución demuestra que ΔH es fuertemente exotérmica en el caso del cloro, moderadamente exotérmica para el bromo y endotérmica para el iodo, y que ΔS° es muy pequeño en todos los casos.

Por ésto F° es negativo, y el equilibrio se desplaza a cualquier temperatura, hacia la derecha en las reacciones con Cl o Br.

En el caso de las yodaciones, F° es positivo, y el equilibrio se inclina hacia la izquierda a cualquier temperatura.

A continuación se presentan los valores correspondientes a una serie de reacciones, en las que todos los reactivos y productos se consideran en estado gaseoso, a una atmósfera y a 25° C.



Puede observarse que el valor de ΔH en las cloraciones oscila entre -23.000 y -27.000 cal. independientemente de la naturaleza del resto de la molécula que contiene el átomo de hidrógeno sustituido.

Tabla I. Energías de unión a 25° C, en kilocalorías				
Tipo de enlace	F	Cl	Br	I
X - X	63,5	57,8	46,1	36,3
H - X	147,6	102,9	87,4	71,6
C - X	103,8	66,6	53,0	38,7
C - C	56,2		I - Br	42,9
C - C	95,8		I - Cl	51,0
C - C	124,5		Br - Cl	52,7
C - H	87,7		Cl - F	86,4
H - H	103,8			

Puesto que los calores de formación no suelen venir dados con mucha exactitud, es posible que los valores de ΔH que

caen fuera del intervalo de -23.000 a -25.000 cal. se deban a la imprecisión de los datos utilizados. Empleando las energías de enlace de la Tabla I resulta para el calor de cloración por sustitución la cifra de -24.000 cal. Como quiera que esta cifra está dada de acuerdo con los valores experimentales de los calores de reacción, es de esperar que el calor de cloración por sustitución para todas las moléculas orgánicas se encuentre en este intervalo y que sea el mismo para las reacciones en fase líquida y en fase vapor.

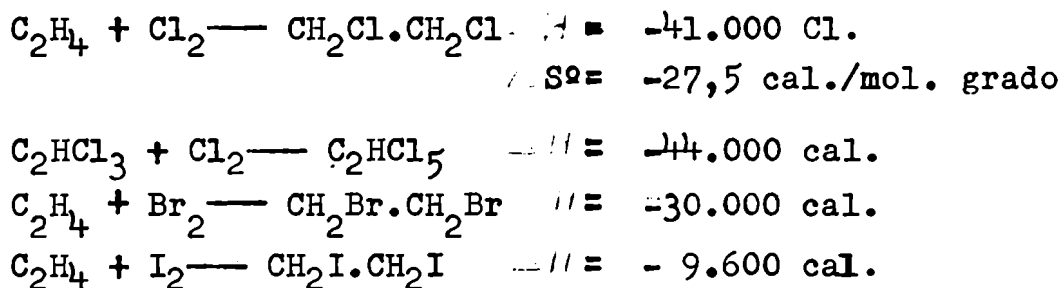
Como en las reacciones anteriores no hay variación en el número de moléculas, ΔS° es muy pequeño y $T\Delta S^\circ$ es despreciable comparado con H . Por ésto puede tomarse el valor de ΔF° aproximadamente igual al de ΔH° , según la relación $F^\circ \triangleq H - T \Delta S^\circ$.

Esto significa que en todas las reacciones de cloración por sustitución, el equilibrio se desplaza enormemente hacia la formación de productos clorados, a todas las temperaturas. Lo mismo ocurre en las reacciones de bromación. Sin embargo en las yodaciones ΔH y ΔF° son positivos y el equilibrio tiende a producirse en sentido contrario, a todas las temperaturas.

HALOGENACION POR ADICION. ESTUDIO TERMODINAMICO.

El estudio termodinámico de la adición de los halógenos a los dobles enlaces demuestra que ΔH es fuertemente exotérmico para todos los halógenos, y ΔS° es del orden de las -30 cal. por mol. y por grado, pues hay un cambio negativo en el número de moléculas e igual a uno. Por esta razón es ΔF° negativo, y el equi-

librio se inclina hacia la derecha de la reacción a todas las temperaturas hasta los 1.000°C para el Cl, hasta cerca de 700° para el Br, y aproximadamente hasta los 50° para el I. Para aclarar estas conclusiones citaremos las reacciones siguientes, en las que vienen dados los valores en las mismas condiciones que anteriormente:



MECANISMO Y CINETICA DE LAS REACCIONES DE HALOGENACION.

La velocidad de una reacción química está determinada en primer lugar por la magnitud de la energía de activación.

Este valor está ligado a la V.R. por las ecuaciones:

$$\begin{aligned} k &= Ae^{-A/RT} \\ d \ln k/d T &= -A/RT^2 \end{aligned}$$

Donde k es la constante de velocidad. A es la energía de activación y es una constante de proporcionalidad, que varía muy poco con la temperatura. Cuanto menos sea el valor de A más rápida será la reacción. Por ser k función exponencial de A, una reacción puede predominar francamente sobre otra sólo con que su energía de activación sea inferior a 1 kcal., siendo del mismo orden los valores de para ambas.

A es una función compleja de las energías de rotura y formación de enlaces que tengan lugar en la reacción, de manera

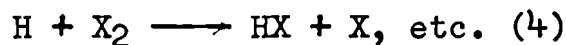
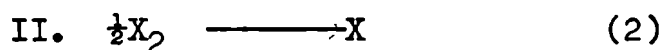
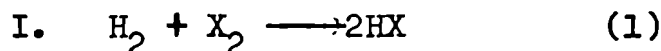
que, para la mayor parte de las reacciones A no tiene más significado cuantitativo que el obtenido por vía experimental, no accesible al cálculo. Sin embargo en las reacciones en que uno de los reactivos es un átomo o radical libre puede calcularse A para algunas reacciones más complejas por métodos cuánticos, pero estos procedimientos son muy laboriosos, y los resultados obtenidos están sujetos a errores considerables, pues han de tomarse valores con aproximaciones muy relativas.

Los mecanismos y velocidades de reacción se aplican preferentemente a reacciones homogéneas, no catalíticas, térmicas y en fase vapor.

No obstante mencionaremos en algunos casos la influencia de los catalizadores homogéneos y heterogéneos y de algunas radiaciones. Muchas de las ideas aquí expuestas pueden aplicarse también a las reacciones en fase líquida; ello depende del disolvente empleado.

REACCIONES DE LOS HALOGENOS CON EL HIDROGENO.

Se han sugerido dos mecanismos posibles para estas reacciones.



El mecanismo I implica simplemente colisiones bimole-

culares entre las dos especies de moléculas reaccionantes.

El mecanismo II es una reacción en cadena que se inicia al quedar en libertad átomos de halógenos por disociación parcial de sus moléculas.

La energía de activación del mecanismo I sólo puede conocerse por cálculo, a base de métodos cuánticos, muy complicados, o determinarse experimentalmente.

La energía total de activación del mecanismo II viene dada por el calor absorbido por la reacción (2) más la energía de activación de la reacción (3).

La energía de activación de las reacciones atómicas como las (3) y (4), es casi cero si la reacción es exotérmica y aproximadamente igual al calor de reacción si la reacción es endotérmica.

El calor de reacción puede calcularse por diferencia de las energías de enlace de los enlaces rotos y los formados. La reacción (4) no interviene en el cálculo de la energía de activación, puesto que estas reacciones en que forma parte el hidrógeno atómico son siempre exotérmicas y por tanto muy rápidas.

Tabla II. Energías de activación calculadas para las reacciones de los halógenos con el hidrógeno, en kilocalorías.

	F	Cl	Br	I
I. $H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX$	79	75	62	40
II. $\frac{1}{2}X_2 \longrightarrow X$	31,3	28,5	22,6	17,7
$X + H_2 \longrightarrow XH + H$ (exo)		0,9	16,4	32,2
Suma = A (total)	31,3	29,4	39,0	49,9

En la Tabla II se expresan los resultados obtenidos por Eyring al calcular por mecánica cuántica algunas energías de activación de reacciones bimoleculares (excepto el yodo) y las de las reacciones atómicas del tipo (3), calculadas en función de las energías de enlace (3). Estas energías calculadas concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente.

La Tabla II predice que las reacciones del F, Cl y Br con el hidrógeno son reacciones en cadena en vez de reacciones bimoleculares, en tanto que la reacción del mecanismo (I) resulta bimolecular. Se han confirmado estas predicciones al determinar experimentalmente las ecuaciones cinéticas de esas reacciones y al estudiar la influencia ejercida por las superficies y por el oxígeno en las reacciones con Cl y Br. Morris y Pease han obtenido experimentalmente para las energías de activación de las reacciones del tipo (3) en los casos del Br y del I: 6,0; 17,7 y 33 kcal., respectivamente (4). Estos valores dan para las energías de activación de las reacciones totales 34,5; 40,3 y 50,7, respectivamente, que concuerdan con la tabla.

Un análisis más completo habría de tener en cuenta las velocidades de las reacciones contrarias, pero en general, este detalle es de menor importancia.

Estas energías de activación se aplican sólo a las reacciones térmicas. y no catalíticas. Las reacciones con Cl y Br (y probablemente con el F también) transcurren más rápidamente influenciadas por la luz o catalizadas con átomos de H, Ha o K.

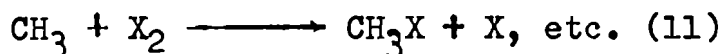
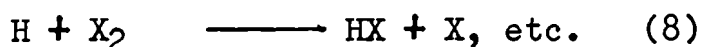
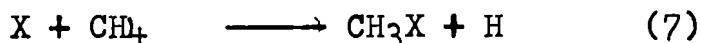
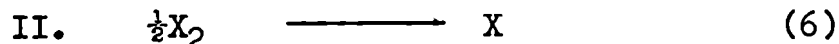
Teniendo en cuenta que la energía de activación de la reacción homogénea no catalítica del H₂ con el F₂ es de 31,3 Kcal., era de esperar que no se produjera a temperatura ambiente o por debajo de ésta y que tan sólo sea apreciable por encima de los 100°C. Eyring y Kassel confirmaron experimentalmente la no reactividad de las mezclas de H₂ y F₂ a las temperaturas ordinarias y comprobaron que las reacciones explosivas que algunas veces tienen lugar se deben probablemente a catálisis de superficie (5).

La reacción entre el H₂ y el I₂ es una de las reacciones bimoleculares mejor conocidas y que ha sido estudiada con todo detalle por Bodenstein en el intervalo de temperaturas de 200° a 500°C (6).

HALOGENACION POR SUSTITUCION.

En principio, es de esperar que estas reacciones se verifiquen según mecanismos análogos a los de las reacciones con el H₂. Tomando como ejemplo el metano, se pueden proponer tres mecanismos.





No se han calculado las energías de activación para el mecanismo bimolecular, pero se sabe que, al menos en el caso del Cl y del Br, la reacción es en cadena, puesto que el oxígeno puede detenerlo. La tabla III da las energías de activación de los dos mecanismos en cadena que son posibles, calculadas a partir de las energías de enlace.

Las reacciones de los tipos (8) y (11) son siempre exotérmicas y, por lo tanto, rápidas. Estos valores indican que posiblemente las reacciones con el Cl y el Br se realizan según el mecanismo (II) o (III), (probablemente no el mecanismo I por analogías con las reacciones con el hidrógeno).

ENERGIAS DE ACTIVACION CALCULADAS PARA LAS REACCIONES DE LOS HALOGENOS CON EL METANO EN KILOCALORIAS.

Tabla III

		F	Cl	Br	I
II	$\frac{1}{2}\text{X}_2 \rightarrow \text{X} \quad (\Delta H^\circ_0)$	31,3	28,5	22,6	17,7
	$\text{X} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{H}$	0(exo)	21,1	34,7	49,0
	Suma = A (total)	31,3	49,6	57,3	66,7
III	$\frac{1}{2}\text{X}_2 \rightarrow \text{X} \quad (\Delta H^\circ_0)$	31,3	28,5	22,6	17,7
	$\text{X} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HX}$	0(exo)	0(exo)	0,3	16,1
	Suma = A (total)	31,3	28,5	22,9	33,8

La reacción con el I puede verificarse según los mecanismos (I) o (III). Pease y Walz han determinado experimentalmente el valor de la energía de activación del metano, obteniendo 31,6 Kcal., valor que concuerda perfectamente con el de 28,5 Kcal. dado en la tabla III (7). Se comprueba que la reacción con el cloro tiene lugar por un mecanismo en cadena, porque sobre ella tiene un fuerte poder inhibitor el oxígeno.

La cloración de parafinas se activa por la acción de la luz y se cataliza por los átomos de H, Na y K, como ocurre en la reacción con el hidrógeno. Además resulta catalizada también por los plomo-tetra-alquilos y otros compuestos que pueden dejar en libertad radicales alquílicos que inicien las reacciones en cadena.

La halogenación por sustitución de las olefinas (es decir, la sustitución de los hidrógenos en los carbonos olefínicos solamente) era de esperar se verificase según los mecanismos de la halogenación de parafinas; considerando solamente las energías de enlace, las energías de activación debieran ser las mismas en uno caso. Sin embargo, Sherman, Quimby y Sutherland (8) han calculado por vía cuántica las energías de activación de la halogenación por sustitución del etileno, obteniendo los siguientes resultados en kilocalorías.

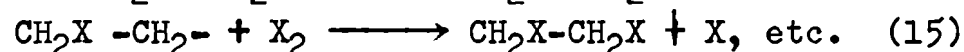
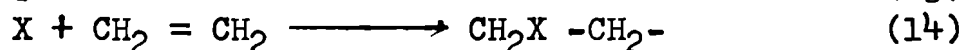
	Cl	Br	I
Reacción bimolecular	43,4	46,0	51,2
Reacción en cadena	45,0	47,0	54,0

Desgraciadamente, estas diferencias no son tan grandes

como para poder dictaminar el verdadero mecanismo, sobre todo si se tiene en cuenta la inseguridad del procedimiento del cálculo empleado. No obstante, y sin considerar cuál sea el mecanismo de la reacción, interesa destacar que todas las energías de activación resultan mucho más grandes que las correspondientes a la halogenación del metano, lo cual indica que la halogenación por sustitución del etileno debe ser mucho más lenta que la del metano y las demás parafinas. En realidad así ocurre, como veremos más adelante.

HALOGENACION POR ADICION.

Tomando como ejemplo el caso de la reacción del etileno podemos dar dos tipos de posibles mecanismos:



El mecanismo (I) consiste en una simple reacción bimolecular, mientras que el (II) corresponde a una reacción en cadena. Todavía es posible una tercera reacción global,



pero esta implica una trasposición molecular, y no es fácil dar para ella un mecanismo lógico. Sherman, Quimby y Sutherland han calculado las energías de activación para los mecanismo (I) y (II) han obtenido los siguientes resultados en kilocalorías:

	Cl	Br	I
Reacción bimolecular ..	43,5	41,9	36,4
Reacción en cadena	39,3	29,0	27,7

También aquí los valores obtenidos son demasiados próximos para sacar alguna conclusión en firme, ya que el método de cálculo es un tanto aleatorio. Sin embargo, el hecho de que el oxígeno sea capaz de detener la reacción de cloración del etileno parece indicar que ésta es una reacción en cadena. No obstante, la energía de activación para cualquiera de los dos mecanismos es mucho menor que la de la correspondiente halogenación por sustitución.

Esto se confirma experimentalmente como veremos más adelante.

CLORACION DE HIDROCARBUROS Y DE CLOROHIDROCARBUROS.

Vaughan y Rust han sido casi los únicos investigadores que han estudiado este tipo de reacciones; sus trabajos están resumidos en tres publicaciones y en varias patentes (9). De estas publicaciones han sido tomados los datos que se presentan en las tablas.

Estos datos son quizás incompletos y no tienen más valor que el puramente comparativo. Aún así, el estudio comparativo de estas cifras nos permite sacar algunas conclusiones interesantes.

Tabla IV. Datos sobre la cloración de hidrocarburos y cloro-hidrocarburos. 1)

	240°C	280°C	320°C	360°C	400°C
Etano	19	85	95		
Propano	18	97			
A-1-cloropropano	9				
A-2-cloropropano	9				
Etileno	11	60	..	Grande	Grande
Sustitución	1	8	..	Grande	Grande
Adición	10	52	..	Pequeña	Pequeña
Propileno	26	80	..	Grande	Grande
Sustitución	10	50	..	Grande	Grande
Adición	16	30	..	Pequeña	Pequeña
Cloruro de etilo	7	26	59	96	100
A 1,1-dicloroetano	47		
A 1,2-dicloroetano	12		
Cloruro de vinilo	12	47	72	84	90
Sustitución	0	1	19	54	84
Adición	12	46	53	30	6

1) Las cifras representan los porcentajes de Cl₂ que han reaccionado en la mezcla 1 mol Cl₂:2 moles hidrocarburo (o clorohidrocarburo): 3 moles de N₂ o CO₂, con un caudal de 300 c.c. por minuto.

Tabla V. Datos sobre la cloración de cloruros de propilo y de butilo. 1).

	200-208°C	260°C	312-319°C	340°C	380-383°C
Cloruro de n-propilo:					
A 1,1-dicloropropano.	..	14	..	6	34
A 1,2-dicloropropano.	..	24	..	4	0
A 1,3-dicloropropano.	..	14	..	7	36
Cloruro de isopropilo:					
A 1,2-dicloropropano.	40	..	22	..	21
A 2,2-dicloropropano.	50	..	32	..	64
Cloruro de n-butilo:					
A 1,1-diclorobutano..	15	..	17	..	10
A 1,2-diclorobutano..	14	..	0	..	0
A 1,3-diclorobutano..	59	..	43	..	23
A 1,4-diclorobutano..	40	..	38	..	17
Cloruro de butilo secundario:					
A 1,2-diclorobutano..	0	..	0	..	0
A 1,3-diclorobutano..	31	..	33	..	32
A 2,2-diclorobutano..	30	..	16	..	0

1) Las cifras se refieren a gramos de producto obtenido en los distintos experimentos.

1. LA VELOCIDAD DE CLORACION POR SUSTITUCION DE LOS ATOMOS DE HIDROGENO UNIDOS A CARBONOS SATURADOS ES MAYOR QUE LA VELOCIDAD DE SUSTITUCION DE LOS HIDROGENOS SITUADOS EN CARBONOS NO SATURADOS.

Esta conclusión es evidente al comparar las velocidades de cloración del etano y del propano con el etileno y el cloruro de vinilo. En efecto, la velocidad de sustitución en las parafinas es mayor que la velocidad de sustitución y adición en los H.C. no saturados. La diferencia de velocidades es tal que, al clorar una mezcla de parafinas y de olefinas, predomina la reacción de sustitución en las parafinas (o en los átomos de carbono saturados de olefinas), especialmente a temperaturas superiores a los 300°C. Como ejemplo podemos citar la cloración de una mezcla de 1 mol. de Cl₂, 1 mol. de C₂H₆; 1 mol. de C₂H₄ y de 3 moles de N₂ a 314°C y con una velocidad de flujo de 300 c.c. por minuto, en la que obtuvo un producto de 67,8 moles de cloruro de etilo; 22,6% de 1,1-dicloroetano; 3,6% de cloruro de vinilo; 2,5% de 1,2 dicloroetano; 2,2% de 1,1,1-tricloroetano y de 1,3% de productos de polimeriza

También a título de ejemplo se puede citar la reacción de cloración del propileno, tan importante desde el punto de vista industrial en la que operando a 350° ó a temperaturas superiores se obtiene un rendimiento elevado de cloruro de alilo. Desde el punto de vista cuantitativo se puede confirmar que la velocidad de sustitución de la parte parafínica del propileno (3 H) tiene un valor aproximadamente igual a la mitad de la velocidad de sustitución del etano (6H).

La conclusión (1) fué prevista por Sherman, Quimby y

Sutherland al calcular las energías de activación a pesar de que los procedimientos cuánticos de cálculo no son demasiado seguros. Dichos autores calcularon, para las energías de activación de las reacciones de cloración por sustitución de los hidrógenos parafínicos y olefínicos, los valores aproximados de 30 y 45 kcal. respectivamente.

2. A ELEVADAS TEMPERATURAS, LA VELOCIDAD DE CLORACION POR SUSTITUCION DE HIDROGENOS EN CARBONOS SATURADOS ES MAYOR QUE LA VELOCIDAD DE CLORACION POR ADICION EN DOBLES ENLACES: A BAJAS TEMPERATURAS OCURRE LO CONTRARIO.

Véase la discusión del punto (1), anterior. Las energías de activación calculadas para las dos reacciones son 28,5 y 25,2 kcal., respectivamente, pero estos valores calculados son demasiado próximos para poder sacar conclusiones definitivas.

3. LA VELOCIDAD DE CLORACION POR ADICION EN DOBLES ENLACES ES MAYOR QUE LA VELOCIDAD DE SUSTITUCION DE LOS HIDROGENOS EN LOS ATOMOS DE CARBONO NO SATURADOS.

Esto ocurre realmente a temperaturas alrededor de 240-280°C, como se indica en la Tabla IV para el etileno y el cloruro de vinilo. También puede ser cierto para temperaturas superiores, a pesar de los valores que se dan en la Tabla IV, puesto que los productos (que predominan a altas temperaturas) pueden formarse por adición del cloro y experimentar luego una deshidrocloración hasta alcanzar el estado de equilibrio o aproximarse al mismo.

Las cantidades relativas de los productos de sustitución y adición en función de la temperatura que se dan en la tabla cita-

da son aproximadamente las que corresponden al equilibrio de esta reacción.

Las energías de activación calculadas teóricamente (25,2 kcal. para la cloración por adición y 43,4 kcal. para la sustitución de los hidrógenos etilénicos) concuerdan con la conclusión 3.

4. LA VELOCIDAD DE SUSTITUCION DE LOS HIDROGENOS EN POSICION RESPECTO AL CLORO ES CASI IGUAL A LA VELOCIDAD NORMAL DE SUSTITUCION DE LOS ATOMOS DE HIDROGENO (carbonos de igual categoría).

La velocidad de sustitución del cloruro de etilo (que se verifica en su mayor parte en el átomo de carbono (1) a 260-280° es aproximadamente igual a un tercio de la velocidad de sustitución del etano, que tiene 6 átomos de hidrógeno equivalente.

5. LA VELOCIDAD DE SUSTITUCION DE LOS ATOMOS DE HIDROGENO EN POSICION RESPECTO AL CLORO ES BASTANTE MENOR QUE LA VELOCIDAD NORMAL DE SUSTITUCION DE LOS HIDROGENOS (carbonos de igual categoría).

Se llega a esta conclusión al comparar los resultados de la cloración de los cloruros de propilo y butilo y valorando los pesos obtenidos de los distintos productos, de acuerdo con las velocidades relativas de sustitución de los hidrógenos en átomos de carbono primarios y secundarios. La influencia de la posición, es más pronunciada a altas temperaturas y así las cantidades de 1,2-dicloropropano; 1,2-diclorobutano y 2,3-diclorobutano disminuyen respecto a las de los derivados 1,1-; 2,2-; y 1,3- al elevar la temperatura.

6. LA VELOCIDAD DE SUSTITUCION DE LOS HIDROGENOS EN POSICION RESPECTO AL CLORO ES SOLO UN POCO MENOR QUE LA VELOCIDAD NORMAL DE SUSTITUCION DE LOS HIDROGENOS (para el mismo tipo de átomos de carbono).

Para los hidrógenos en posición o más alejados del átomo de carbono en que está sustituido el cloro, la velocidad de sustitución es la normal. A este resultado se llega al comparar las cantidades de 1,3-diclorobutano, y 1,4-diclorobutano obtenidas, y teniendo en cuenta las velocidades relativas de sustitución de los hidrógenos correspondientes a átomos de carbono primarios o secundarios.

De los datos anteriores pueden sacarse conclusiones semicuantitativas también interesantes, pero que dejamos a la consideración del lector.

Según Cass, la cloración por sustitución de H.C. en presencia de oxígeno da rendimientos mayores de producto clorado para un mismo consumo de Cl_2 , lo que se debe a la influencia que tiene sobre el equilibrio la oxidación del HCl a Cl_2 (reacción de Deacon), (10).

El equilibrio está desplazado en el sentido de la formación de Cl_2 a temperaturas inferiores a 600°C (11). Esta reacción se debe realizar a temperatura suficientemente elevada para que se pueda contrarrestar la influencia negativa (inhibidora) del oxígeno en la reacción de sustitución y lo bastante baja para que sea favorable la posición del equilibrio en la reacción de Deacon.

ESTUDIO DE LAS HALOGENACIONES. CLORACION.
CLORACION DE PARAFINAS.

Es difícil evaluar la importancia económica de los compuestos obtenidos por halogenación de los H.C. inferiores saturados y no saturados (12). Se emplean estos derivados halogenados PER SE como líquidos para limpieza ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$); como refrigerantes (CCl_2F_2); como anestésicos (CHCl_3); como estimulantes del crecimiento de las plantas ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$); como disolventes en general (CCl_4); etc.

También se emplean en gran cantidad como materias primas de muchas síntesis, a saber: preparación del alcoholes, de óxidos de alquilo, de éteres, aminas, H.C., compuestos arilalquílicos, etc.

Tanto los H.C. parafínicos como el cloro son sustancias de fácil disponibilidad y bajo precio, por ésto en los últimos años ha aumentado grandemente la importancia de esta rama de la industria química y es de esperar siga desarrollándose cada vez más.

HALOGENACION Cl_2 GASEOSO.
NORMAS PARA LA HALOGENACION DE PARAFINAS.

Después de un amplio estudio Hass y sus colaboradores han propuesto las siguientes normas para la cloración de parafinas (13).

Normas para la cloración.

1. Si no se elevan demasiado las temperaturas, de forma que no puedan tener lugar fenómenos de pirólisis, en las cloraciones fotoquímicas o térmicas no hay transformación estructural de la

molécula hidrocarbonada; se forman todos los derivados clorados posibles (sin aquella transposición). Esta generalización se extiende a los derivados policlorados. En la Tabla VI se dan los puntos de ebullición de los derivados monoclorados de las parafinas de más bajo peso molecular.

Tabla VI. Puntos de ebullición de los cloroalcanos.

Compuesto	P.E., o intervalo de ebullición, °C	P.e. del correspondiente alcohol.
2-Cloropropano	34,8	82,26
1-Cloropropano	46,60	97,18
2-Cloroisobutano	51,0	82,86
1-Clorobutano	68,25	99,53
1-Cloroisobutano	68,85	107,89
1-Clorobutano	78,50	117,71
1-Cloro-2,2-dimetilpropano.	84,4	114,0
2-Cloro-2-metilbutano	85,7	101,8
2-Cloro-3-metilbutano	92-9-93,0 (1)	110,0-11,5
3-Cloropentano	97,1-97,4	115,40
2-Cloropentano	96,6-96,8	119,28
1-Cloro-2-metilbutano	99,9	128,0
1-Cloro-3-metilbutano	98,8	132,00
1-Cloropentano	108,35	138,00

(1) Corregidos para 760 mm.

2. Las velocidades de sustitución de los átomos de hidrógenos están siempre en el siguiente orden: primario < secundario < terciario. A 300°C y teniendo lugar la reacción en fase vapor, estas velocidades relativas son: 1,00 : 3,25 : 4,43. Los datos de la Tabla VII concuerdan con esta regla y los resultados experimentales sirven de base para el cálculo de las constantes empíricas antes mencionadas.

Con un ejemplo se comprenderá más fácilmente el procedimiento a seguir para el cálculo de los productos formados. Sea el H.C. en cuestión el isopentano,

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C}^1 - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C}^2 - \text{C}^1 - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C}^3 - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C}^4 - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$6 \times 1,00 = 6,00$	$\frac{6,00 \times 100}{19,93} = 30,1\%$	1-cloro-2-metilbutano
	$1 \times 4,43 = 4,43$	$\frac{4,43 \times 100}{19,93} = 22,2\%$	2-cloro-2-metilbutano
	$2 \times 3,25 = 6,50$	$\frac{6,50 \times 100}{19,93} = 32,6$	3-cloro-2-metilbutano
	$3 \times 1,00 = \frac{3,00}{19,93}$	$\frac{3,00 \times 100}{19,93} = 15,1\%$	4-cloro-2-metilbutano

En la fórmula anterior hay seis átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono 1. Estos son átomos de hidrógeno primarios y su velocidad de reacción relativa, se considera arbitrariamente 1,00. El producto del número de átomos de hidrógeno en esta posición por la velocidad de reacción relativa, define la probabilidad de que el cloro se sustituya en esta posición para producir 1-cloro-2-metilbutano. La suma de todos estos productos para el isopentano, en estas condiciones es de 19,93, es decir que $6 \times 100/19,93$ da el porcentaje de 1-cloro-2-metilbutano en los monocloruros. Y viceversa, conocida la composición de las mezclas de monocloruros podremos, siguiendo un cálculo idéntico, obtener el valor de la velocidad relativa. Se comprende que para aplicar esta regla es neces-

rio trabajar en tales condiciones que no haya peligro de que pueda tener lugar una pirólisis y que solamente una pequeña cantidad del monocloruro pase a un estado superior de cloración.

Tabla VII. Cloración de parafinas, valores experimentales y calculados de la relación de isómeros a 300°C.

Hidrocarburo	Monocloroderivado, %							
	-1-Cloro		-2-Cloro		-3-Cloro		-4-Cloro	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Calc.
Propano	48	48	52	52				
2-Metilpropano .	67	67	33	33				
Butano	32	32	68	68				
2-Metilbutano ..	33,5	30	22	22	28	33	16,5	15
n-Pentano	23,8	23,5	48,8	51	27,4	25,5		

3. Al aumentar la temperatura, los valores de las velocidades relativas se aproximan a la relación 1 : 1 : 1 ; tanto si las reacciones se realizan en fase líquida como en fase vapor.

En la figura VIII se comprueba gráficamente lo anterior y en ella pueden observarse cómo varían con la temperatura las velocidades relativas correspondientes a los átomos de hidrógeno secundarios y terciarios, tanto en fase líquida como en fase vapor.

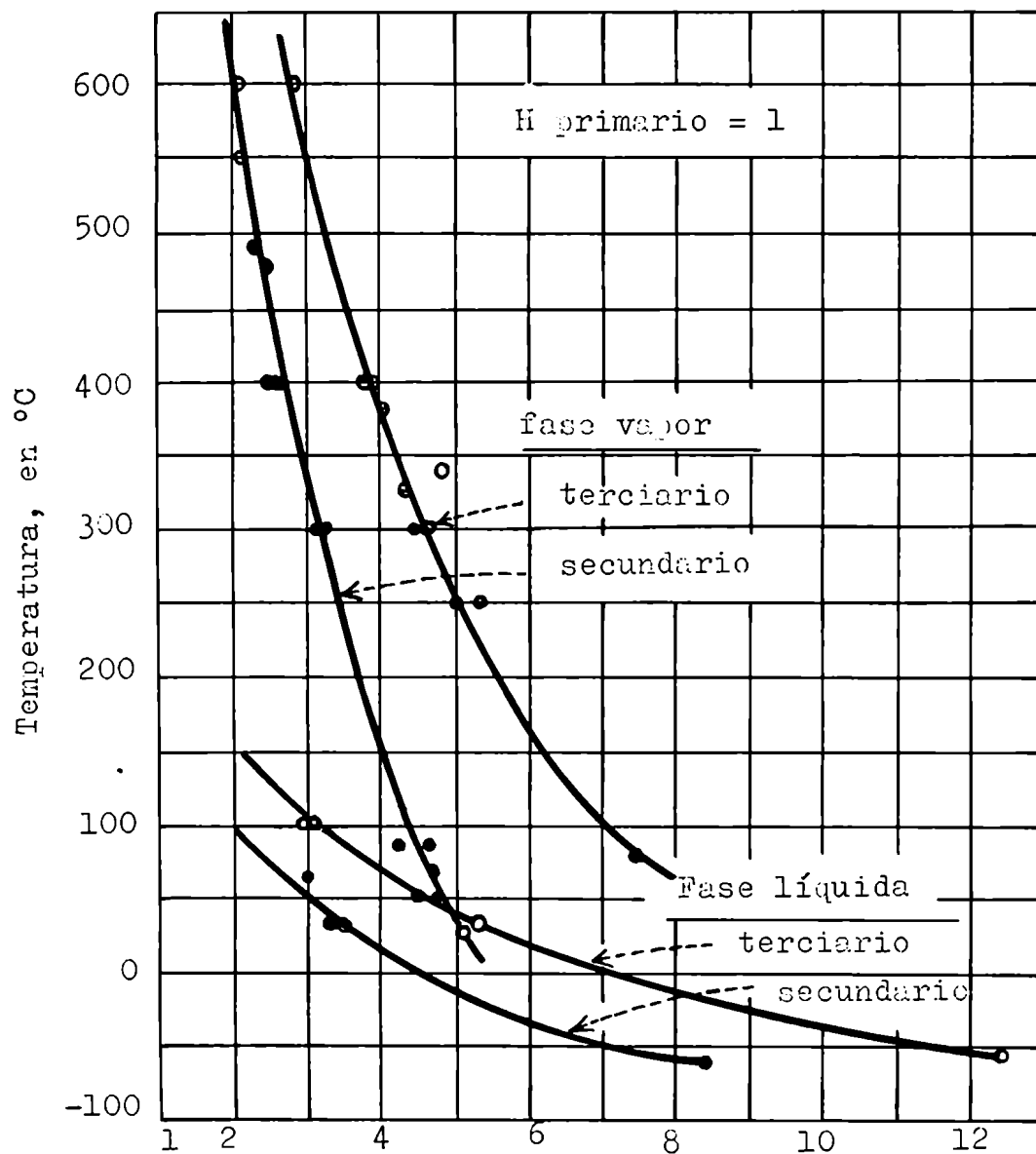
La velocidad relativa de un átomo de hidrógeno primario se toma como igual a 1.

Por medio de estos gráficos se pueden determinar las velocidades relativas que pueden utilizarse, como se indica anteriormente, para obtener la relación en que han de encontrarse los distin-

tos isómeros en el producto final. Disponiendo de estos datos y teniendo en cuenta la fórmula estructural de la parafina de que se trate, es fácil determinar la composición del producto final (composición relativa), referida a isómeros monoclorados, siempre que las condiciones en que se opere se encuentren dentro de las que abarca la figura.

Al manejar este gráfico deben tenerse en cuenta una serie de precauciones, a saber: los distintos monocloruros pueden clorarse pasando a dicloruros, tricloruros etc., etc. a velocidades diferentes. Esto determina una evidente alteración de la proporción de derivados monoclorados entre sí, alteración que será de tanta menor importancia, cuanto menos cantidad de monocloruro pase a dicloruro. Esta orientación inspira el método a seguir en las operaciones industriales, simplemente por razones de mayor economía, es decir que se trata siempre de obtener el máximo rendimiento en monocloruros. A bajas temperaturas no hay peligro de formación de olefinas y los resultados no se complican por la pirólisis selectiva que en otro caso tendría lugar. Pero a temperaturas superiores a 300°C parece que ocurre una cloración no selectiva, aunque con descomposición preferente de cloruros terciarios y secundarios.

Cuando se produce una pirólisis apreciable: (a) parte del cloro orgánico pasa a formar HCl, (b) en el H.C. recuperado aparecen olefinas; y (c) sobre todo cuando se reciclan las sustancias en las fracciones que contienen los cloruros orgánicos se encuentran cloroolefinas.



Velocidades relativas de cloración.

Fig. VIII. Norma 3, halogenación.

Figura Gráfico VIII

4. En las cloraciones en fase líquida se consiguen fácilmente velocidades relativas de sustitución de los hidrógenos primarios, secundarios y terciarios, que sólo pueden obtenerse en las cloraciones en fase vapor operando a temperaturas mucho más elevadas. Esto significa que se pueden regular mucho más fácilmente las operaciones en fase líquida que en fase vapor, con el fin de obtener las proporciones más convenientes de los distintos isómeros primarios (a altas temperaturas) y de secundarios y terciarios (a bajas temperaturas) operando con los reactivos en estado líquido. En el caso en que la temperatura crítica del H.C. sea demasiado baja puede llevarse a cabo la cloración utilizando como disolvente Cl_4C .

5. La presencia o ausencia de los factores siguientes no influyen apreciablemente sobre las velocidades relativas de sustitución de hidrógenos primarios, secundarios o terciarios; (a) humedad; (b) superficie de carbón y (c) luz.

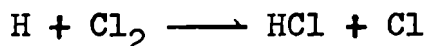
6. Si se opera a temperaturas demasiado altas o con tiempos de contacto excesivamente largos se produce una apreciable pirólisis de los cloruros, cuya intensidad está en el orden siguiente: primarios < secundarios < terciarios.

Este punto ha sido comentado al estudiar la regla 3, pero debe añadirse que la intensidad de la pirólisis es mayor de lo que podía predecirse teniendo en cuenta los datos obtenidos al hacer pasar los cloruros puros a través de un reactor caliente en ausencia de cloro. Todo esto puede explicarse suponiendo la formación de un radical libre y considerando que estos radicales pueden descomponer-

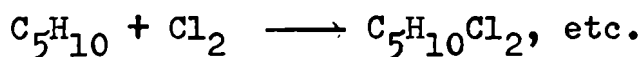
se en la siguiente forma:



Los átomos de hidrógeno libres continuarán la cloración en cadena.



La formación en tan gran escala de policloruros puede ocurrir según los tipos de reacción siguientes:



7. Si se emplea exceso de H.C. y se mantienen constantes las condiciones durante toda la cloración, pueden calcularse los rendimientos de monocloruros en función de los de policloruros por medio de la ecuación siguiente:

$$X = K \cdot Y$$

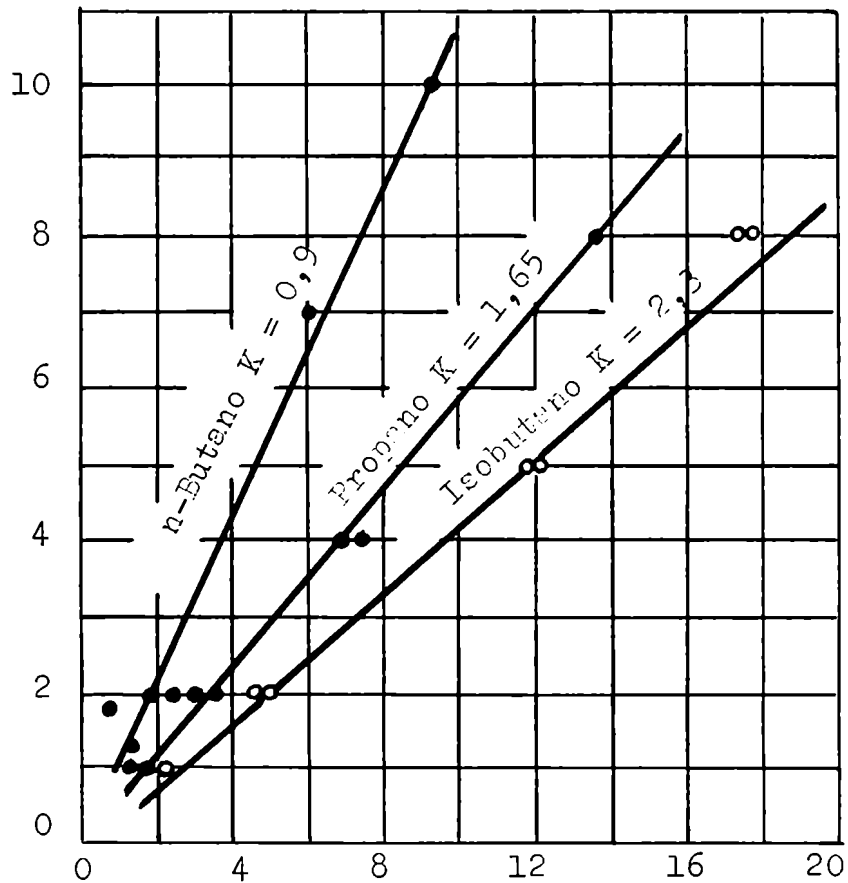
donde X = relación en peso, de monocloruros a policloruros.

K = una constante propia de cada H.C. y de las condiciones.

Y = relación de moles de H.C. a moles de cloro.

En la figura IX se presentan las rectas correspondientes a esta ecuación aplicada para el n-butano, el propano y el isobutano.

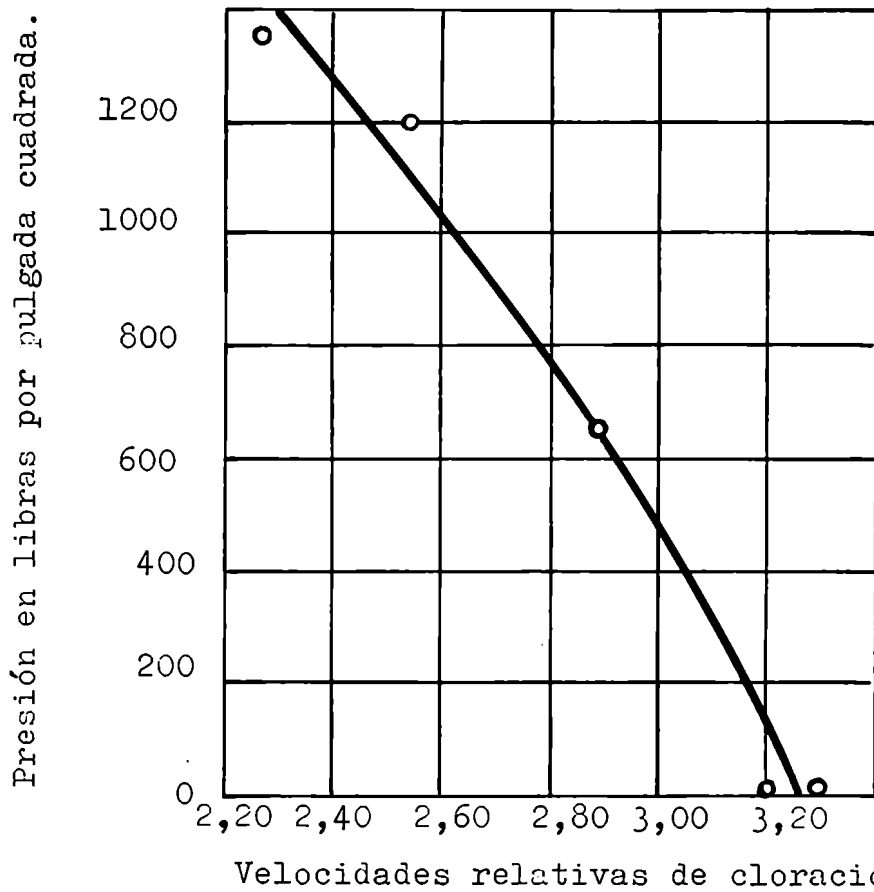
Relación molar de hidrocarburo a cloro ().



Relación en peso de monocloruros a policloruros (x).

Fig. IX. Norma 7, halogenación.

Figura Gráfico IX.



Velocidades relativas de cloración.

Fig. X. Cloración de propano, a 300°C. Influencia de la presión sobre las velocidades relativas de cloración de los átomos de hidrógeno primarios y secundarios.

Figura Gráfico X.

Mediante este gráfico se pueden determinar las condiciones convenientes para que reaccione todo el cloro empleado.

Teniendo en cuenta la regla 7 podemos sacar la conclusión práctica de que puede impedirse casi totalmente la formación de productos policlorados si en cada paso por el aparato de cloración se hacen reaccionar solamente porcentajes pequeños de la sustancia a clorar. Es conveniente hacer un balance económico que tenga en cuenta las ventajas de obtener mejores rendimientos de monocloruros al emplear concentraciones pequeñas de cloro, frente al incremento de gastos que supone esta forma de operar, debido a la necesidad de reciclar los productos.

En las cloraciones térmicas, la vuelta al ciclo implica un gasto grande en la calefacción y refrigeración de los productos. Cuando los cloruros de alquilo homólogos han de someterse a cloración térmica ulterior puede ocurrir que, al hacer pasar por el reactor los productos reaccionantes un número excesivo de veces, se produce una pirólisis más intensa.

La vuelta al ciclo repetidamente no daría buenos resultados en estos casos.

Una de las ventajas de la cloración térmica en fase líquida radica en que, al operar a temperaturas más bajas, se impide casi completamente la pirólisis. Por otra parte, la cantidad de calor puesta en juego (calefacción de los reactivos y enfriamiento de los productos de la reacción) es menor.

La dicloración tiene lugar según dos mecanismos distin-

tos: (a) por pérdida de ácido clorhídrico, seguida de adición de cloro a la olefina resultante, y (b) por sustitución progresiva. Las cloraciones térmicas, más rápidas, como son las cloraciones en fase líquida o vapor, las de carácter térmico y que se verifican en un solo paso por el reactor y las fotoquímicas, efectuadas a bajas temperaturas, no pueden explicarse por ese mismo mecanismo.

De los muchos resultados experimentales de que hoy se dispone sobre este proceso cabe deducir que las operaciones efectuadas en condiciones que favorezcan la formación de productos insaturados favorecerán la halogenación (salvo que la temperatura sea muy alta), pues el cloro tenderá a los radicales formados, saturándolos.

Así, en la cloración térmica en fase vapor, prolongada, del n-pentano, a 100°C y en la obscuridad, se obtiene una relación mucho mayor de policloruros a monocloruros que si se lleva a cabo la reacción rápidamente a la misma temperatura y en presencia de luz. Esto se debe a que la pirólisis de los cloruros secundarios que aunque muy lenta, es apreciable a esta temperatura, va seguida de la saturación de los dobles enlaces con cloro.

Además, el mecanismo de la dicloración por sustitución progresiva explica la formación de grandes cantidades de productos disustituídos 1,3-, que en estas condiciones no pueden producirse por adición de HCl o Cl₂, a las olefinas o cloro-olefinas.

Por los resultados obtenidos en la dicloración de propano e isobutano se puede comprobar que en los productos de la reacción existen muy pequeñas cantidades de dicloruros con los dos áto-

mos de cloro en un mismo átomo de carbono. En la cloración del propano los dicloruros obtenidos tienen los puntos de ebullición siguientes: 2-2, dicloruro 69,7°C; 1-1, dicloruro 86°C; 1-2-, dicloruro 96,8°C; 1-3, dicloruro 120,4°C. Observando la curva de rectificación de la figura XI se puede apreciar cómo la separación es relativamente fácil y puede ser al mismo tiempo bastante perfecta.

En las cloraciones en fase vapor de hidrocarburos saturados al aumentar la presión se produce un aumento en las velocidades relativas de sustitución de hidrógenos primarios. En la curva de la figura X puede observarse la influencia de la presión en la cloración del propano en fase vapor.

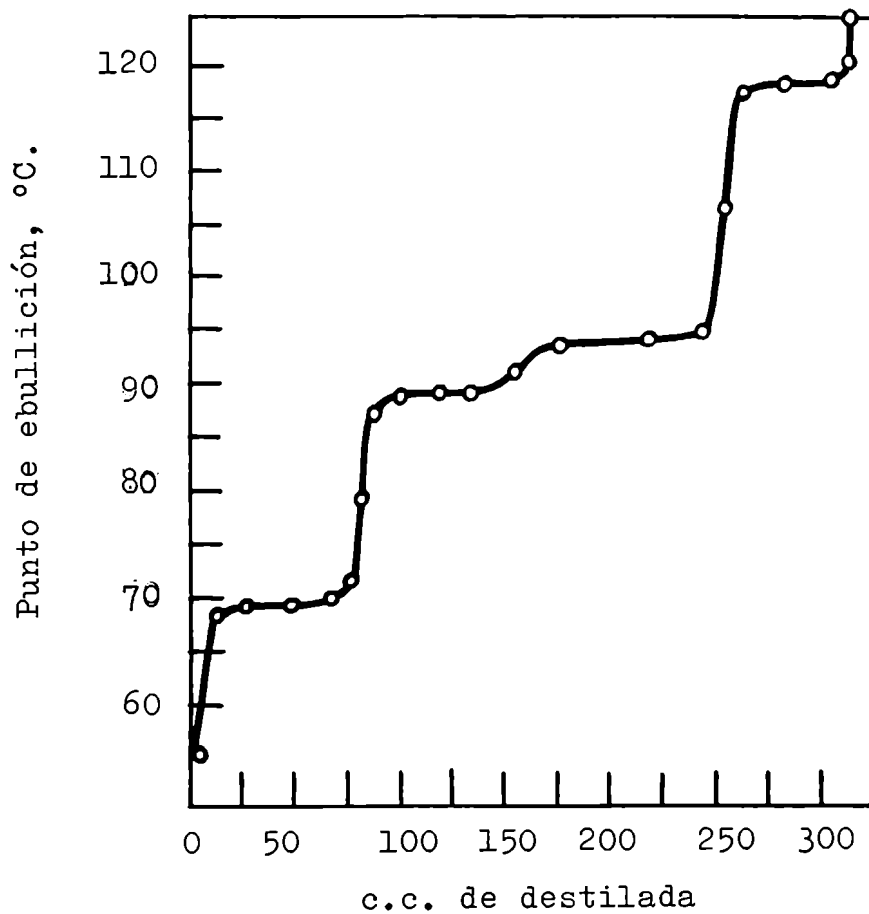


Fig. XI. Curva de rectificación de los dicloropropanos.

Figura Gráfico XI.

REACCIONES DE SUSTITUCION.

La reacción del gas cloro con los vapores de los H.C. parafínicos es tan vigorosa que deben tomarse ciertas medidas para evitar elevaciones súbitas de la temperatura y de la presión.

Esto ha dado origen a distintos métodos para impedir la descomposición y la disminución de los rendimientos. Algunos de estos métodos están fundados en los siguientes principios :

1º. Emplear un exceso considerable de vapores de hidrocarburo.

2º. Llevar a cabo la reacción en presencia de gases diluyentes tales como el N_2 , el vapor de H_2O o el HCl que se desprende.

3º. Introducir los gases reaccionantes en un codisolvente líquido.

4º. Utilizar primero un halógeno que reaccione suavemente y desplazar después este halógeno combinado, con cloro.

5º. Efectuar la cloración en fases sucesivas, mezclando en cada una solamente parte del cloro con el hidrocarburo.

HALOGENACION DE LOS ACIDOS CLOROCARBOXILICOS ALIFATICOS.

En cualquiera de los casos ha de elegirse convenientemente el agente de cloración.

La cloración de los ácidos carboxílicos alifáticos líquidos se realiza, en general, a temperaturas más bajas que las que se requieren en la cloración de parafinas.

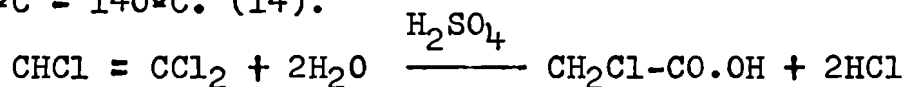
Con tal objeto se han empleado muy diversos procedimientos y catalizadores. Si se utiliza gas cloro como agente de cloración

los catalizadores adecuados son el yodo, el azufre, el fósforo y sus cloruros.

El ácido cloroacético puede prepararse haciendo pasar la cantidad necesaria de cloro por un aparato que contiene 200 partes de ácido acético, 5 partes de fósforo rojo y 5 partes de pentacloruro de fósforo, a 100°C. Si se eleva la temperatura hasta 160°C y se hace llegar el cloro necesario, el producto final puede ser el ácido tricloroacético.

En la preparación de los ácidos clorocarboxílicos alifáticos, de sus ésteres alquílicos y de los haluros de cloroacilo, se utiliza ventajosamente el cloruro de sulfurilo, en presencia de un peróxido orgánico.

En la I. G. Farben, de Höchst, el tricloroetileno, obtenido por deshidrocloración del tetracloroetano con cal apagada, se convierte en ácido cloroacético por calentamiento con ácido sulfúrico a 130°C - 140°C. (14).



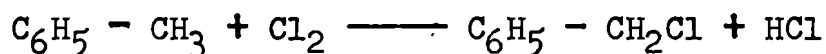
CLORACION EN CADENA LATERAL DE LOS COMPUESTOS AROMATICOS.

Cuando se pasa cloro a través de benceno a ebullición y con luz natural o artificial, se obtiene una mezcla que contiene distintos productos clorados. El grado de halogenación dependerá de la cantidad de cloro consumido y aunque, en general, los productos obtenidos son los derivados clorados en cadena lateral, también se forman algunos compuestos con el cloro sustituido en el anillo ben-

cénico.

Ordinariamente, al aumentar la temperatura se favorece la sustitución en la cadena lateral, mientras que a más bajas temperaturas y en presencia de catalizadores, hierro por ejemplo, se forman productos de sustitución de hidrógenos nucleares.

Cuando se hacen reaccionar gas cloro y vapores de tolueno en cantidades estequiométricas definidas y se someten los reactivos a la acción de los rayos ultravioletas, se favorece en gran manera la formación de compuestos de sustitución en cadena lateral. se necesita un mol de cloro (35,5 X 2) para la sustitución de cada átomo de hidrógeno; la formación de cloruro de bencilo tiene lugar de la siguiente forma:



Para preparar cloruro de benzal y benzotricloruro se necesitan naturalmente 2 y 3 moles, respectivamente, por cada átomo de hidrógeno sustituido.

También puede realizarse la cloración del tolueno en fase líquida; para ello se deja gotear éste a 80-100°C por una columna de vidrio, rellena con anillos también de vidrio, por la que en contracorriente asciende cloro gaseoso. Los reactivos en esta torre de reacción están sometidos a la luz emitida por lámparas de Hg. distribuídas adecuadamente de forma que se obtenga una iluminación uniforme. La velocidad de alimentación debe ser tal que siempre se mantenga la temperatura por debajo del P.E. del tolueno (11°C).

El cloruro de bencilo se retira por el fondo del aparato, mientras que el HCl, junto con los vapores de H.C. sale por la parte superior.

Estos vapores se hacen pasar por un refrigerante y un lavador; el tolueno en ellos existente se condensa y puede volver al ciclo.

La cloración de la cadena lateral del tolueno se puede efectuar en la obscuridad, en torres de acero forradas de plomo (15). La temperatura de cloración para el cloruro de bencilo es de 118°C; la de reacción para la mezcla de cloruro de benzal y tricloruro de benceno es de 130°C.

El o-clorotolueno se clora en forma semejante en la oscuridad usando cerca de un 5% de Cl_3P como catalizador (16). La cloración del o-clorobenzal se empieza a una temperatura de 95°C con una mezcla de Cl_2 puro y un 5% de aire, hasta que se alcanza una densidad de 37° a 38° Bé. En esta fase se emplean aproximadamente las 2/3 partes del catalizador. Se enfría la carga a 80°C y se añade el otro tercio final de Cl_3P ; la cloración se prosigue entonces, elevando la temperatura a 120°C, hasta que se alcanza una densidad de 1,434 (43,4 a 43,7° Bé).

CLORACION EN EL NUCLEO DE COMPUESTOS AROMATICOS.

La sustitución del Cl por el H en el anillo del benceno se realiza en forma rápida. La reacción se facilita grandemente por la presencia de un portador de halógeno, tal como el hierro, el

Al o el I. Anteriormente hemos visto que cuando se cloran los alquilbencenos a elevadas temperaturas y en presencia de la luz el Cl se fija sobre las cadenas alquílicas. A bajas temperaturas y en presencia de un portador de halógeno, éste se fija sobre el núcleo sustituyendo los átomos de H correspondientes.

CLORACION DEL BENCENO EN FASE LIQUIDA.

La cloración del benceno se lleva a cabo en aparatos de Fe debidamente forrados con Pb. Como portadores de halógenos se emplean generalmente partículas de acero o Fe (de forja), que se convierten gradualmente en Cl_3Fe anhidro. El aparato de reacción está equipado con un agitador eficiente y un condensador a reflujo.

El benceno reacciona rápidamente con el Cl_2 , en presencia del transportador y el calor producido en la reacción hace hervir la carga del aparato, por lo que es necesario disponer un sistema de refrigeración o de reflujo para mantener la temperatura dentro de ciertos límites.

Si se pretende obtener exclusivamente monoclorobenceno, conviene mantener la temperatura alrededor de los 40°C y utilizar sólo el 60% de Cl_2 teórico necesario para la cloración.

Si se hace pasar la totalidad del Cl_2 teóricamente necesaria para la monocloración, siempre se obtienen productos diclorados y al rectificar la mezcla de productos obtenidos se tendrán las siguientes fracciones:

Productos de destilación	%	Intervalo de temperaturas de ebullición, °C.
Benceno	3	79 a 81
Benceno y clorobenceno	10	81 a 125
Clorobenceno	75	126 a 133
Clorobenceno y diclorobencenos.....	10	133 a 180
Productos resinosos y pérdidas	2	

El rendimiento de monoclorobenceno disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura. A temperaturas ordinarias (18° a 35°C), por cada 10°C de elevación el coeficiente de temperatura de la velocidad de transformación del benceno monoclorado al diclorado es cerca de 8,5% superior al de transformación de benceno a clorobenceno (1).

Mac Mullin ha hecho un análisis matemático de la cloración del benceno, del cual se obtienen curvas de la marcha de la operación que se hallan en estrecho acuerdo con los datos experimentales (17).

Las curvas de la figura XII indican las cantidades relativas de clorobencenos que se forman en función de X (moles de cloro por mol de benceno) y del método de cloración.

Figura Gráfico XII.

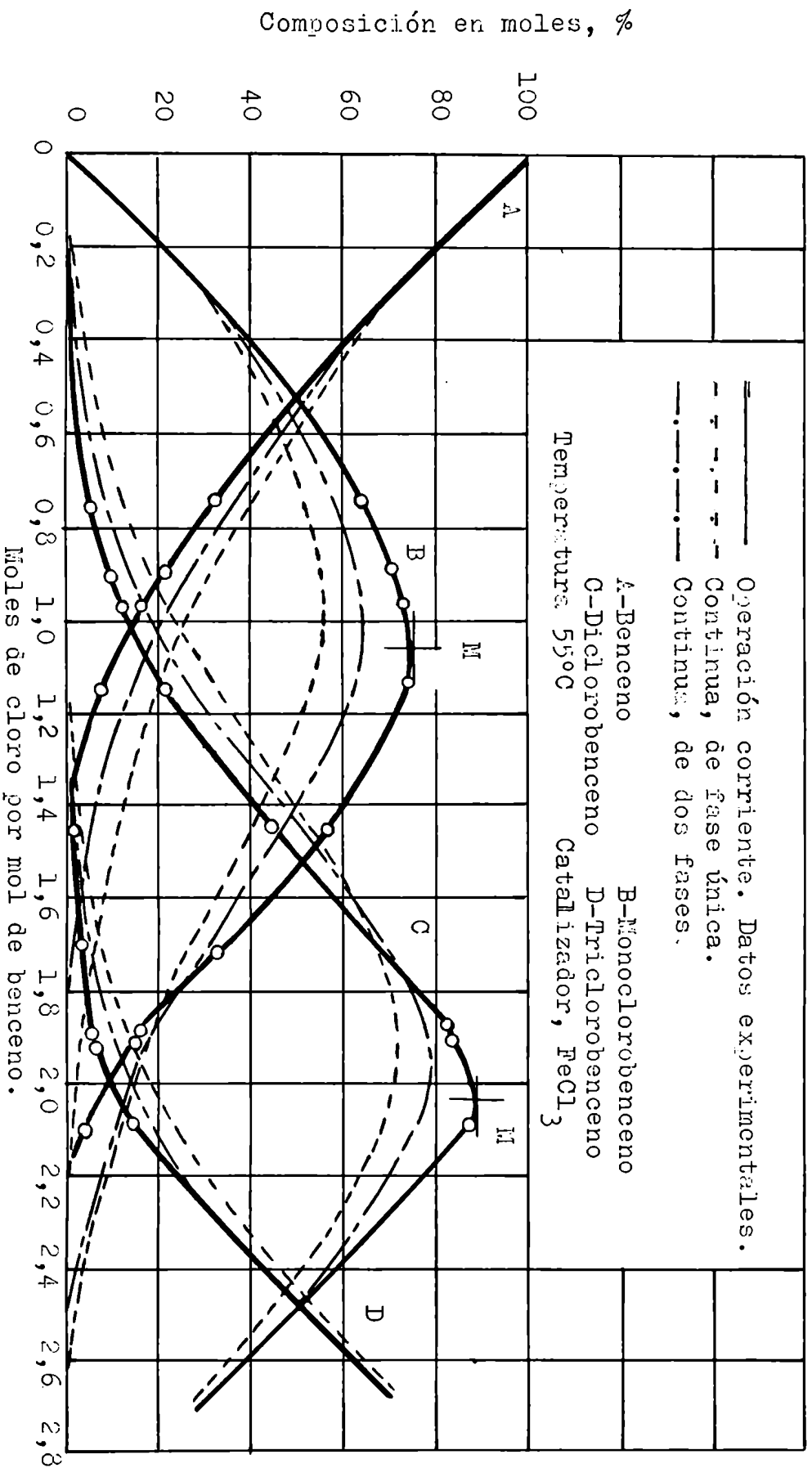


Fig. XII. Cloración del benceno por sustitución (distribución de los productos de reacción).

Claro está que, en las condiciones seguidas, la cloración discontinua permite una producción mayor de monoclorobenceno; el máximo real (M, en la curva B) se consiguen cuando se emplean 1,07 moles de cloro por mol de benceno. El máximo para los diclorobencenos (curva C) se alcanza al usar 2,04 moles de Cl_2 por mol de benceno. Es notable que la cloración continua tenga como resultado para todos los valores de X, una proporción mayor de productos altamente clorados, que la cloración discontinua o normal. La operación continua es, por tanto, menos favorable que ésta para la producción de monoclorobenceno, pero se puede hacer igualmente adecuada clorando con un valor inferior de X y retornando al ciclo el producto sin clorar. La cloración en dos fases proporciona productos intermedios entre la operación continua de fase única y la discontinua o por cargas.

La cloración del benceno ha sido estudiada por Wiegandt y Lantos con el objeto de determinar los factores que contribuyen al aumento del contenido de p-diclorobenceno (18).

Estos autores hallan:

1. En la distribución de los productos de reacción, benceno, monodi- y triclorobencenos, no influye el tipo de catalizador (Fe , Cl_3Fe , Cl_5Sb , I_2 , Cl_3Al , etc.), su concentración, ni la velocidad de la corriente de Cl_2 en el reactor. La temperatura elevada, sin embargo, ocasiona unos rendimientos mayores de bencenos policlorados con cualquier intensidad de cloración (19). La reacción a temperaturas inferiores favorece la formación del isómero para.

2. Se obtiene la misma distribución de mono-, di- y triclorobencenos con una operación continua en un tubo largo y delgado, que en una cloración normal, pero la continua de fase única o múltiples proporciona mayores cantidades de benceno policlorado, con cualquier nivel de cloración.

3. La relación de los isómeros orto y para, en la fracción de diclorobenceno, aumenta con el grado de cloración. Las causas ser el aumento en polaridad de la masa de reacción y el efecto orto inhibidor el o-diclorobenceno, que se ha producido. Las propiedades orientadoras del catalizador no se alteran en el transcurso de una reacción.

4. El o-diclorobenceno se convierte más rápidamente en triclorobenceno que su isómero para. El porcentaje de ésta en la fracción de dicloro sigue aumentando todavía después que ha empezado a formarse el tricloro. El o-diclorobenceno en la carga mejora la selectividad de la reacción hacia el p-diclorobenceno.

5. La elección del catalizador y la concentración del mismo tienen una influencia importante en la relación de isómeros para-orto; el Fe o el Cl_5Sb , a concentraciones bajas, mejoran eficazmente los rendimientos de para.

CLORACION DEL BENCENO EN FASE VAPOR.

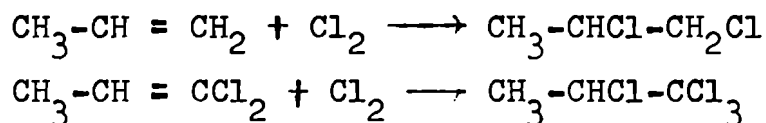
Al reaccionar Cl_2 gas con un exceso de benceno a temperaturas superiores a los 400°C se producen mono- y diclorobencenos y nada o cantidades muy pequeñas de triclorobenceno (20). Cuando la

relación molecular de benceno a Cl_2 es inferior a 1 : 1 puede ocurrir que a la entrada de los tubos de reacción se produzca una inflamación, pero ésta puede detenerse fácilmente aumentando momentáneamente el flujo de benceno. La relación de mono- y diclorobencenos se altera muy poco por las variaciones de temperaturas de reacción.

Para un intervalo dado de velocidad, existe una temperatura crítica por debajo de la cual va aumentando con rapidez la cantidad de Cl_2 que pasa sin reaccionar. Por encima de ciertas temperaturas empieza la pirólisis y se deposita carbono.

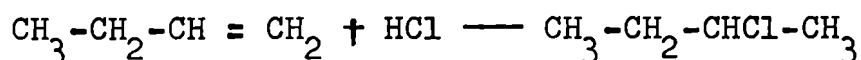
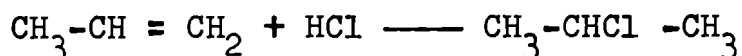
REACCIONES DE ADICION DE LAS OLEFINAS. REGLA DE MARKOWNIKOFF.

Las olefinas se combinan fácilmente con el Cl_2 y el Br_2 . En estas reacciones desaparece el doble enlace característico, ya que a los dos átomos de C unidos por él se adicionan sendos átomos de halógenos.



Las reacciones de adición se realizan en general, en presencia de un disolvente. Como tal se puede emplear el propio productor halogenado. Puede también emplearse cualquiera de los compuestos policlorados menos activos, como el Cl_4C y el $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

Según la regla de Markownikoff, cuando reaccionan los haluros de hidrógeno con los H.C. olefínicos, el halógeno se adiciona al átomo de C con menor número de átomos de hidrógeno, mientras que el hidrógeno se une al átomo de C terminal:



Si esta reacción se realizara siempre de este modo, a partir de las olefinas de más alto peso molecular solamente podrían obtenerse los compuestos halogenados secundarios y terciarios. Sin embargo, Kharasch ha demostrado que la adición de HBr al doble enlace de los H.C. olefínicos viene determinada por la presencia de peróxidos y antioxidantes; cuando hay peróxidos se producen los derivados halogenados primarios y en presencia de los antioxidantes se obtienen los derivados secundarios y terciarios (21).

En la hidrólisis cuando se trata una mezcla de olefinas con H_2SO_4 , los butilenos y propilenos reaccionan en condiciones más suaves de temperatura, presión y concentración de ácido que el etileno. De idéntica manera es posible efectuar la cloración selectiva de las olefinas de elevado peso molecular y después de separar los clorobutanos, cloropropanos, etc., líquidos, clorar el etileno residual.

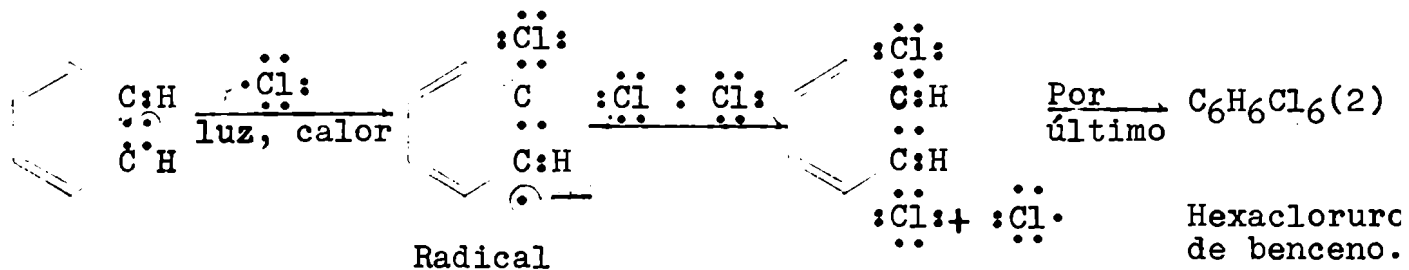
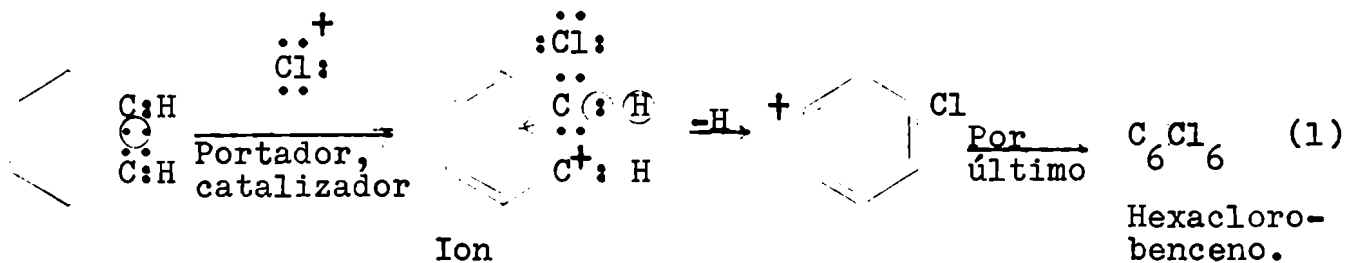
CLORACION EN PRESENCIA DE CATALIZADORES.

Los agentes catalíticos empleados corrientemente en las cloraciones son: Fe metálico, OCu , Br_2 , I_2 , S, los haluros de hierro, Sb, Sn, As, P, Al y Cu, y carbones animales y vegetales.

Aunque los transportadores de halógeno ejercen una poderosa influencia al promover la sustitución en el núcleo en la clo-

ración de compuestos aromáticos con cadenas laterales y también influyen en la formación preferente de isómeros disustituídos (22), no tienen influencia apreciable en las velocidades de reacción relativas de los átomos de hidrógeno primarios y secundarios de las moléculas de las parafinas (23).

Cuando el Cl_2 actúan iónicamente sobre un núcleo aromático no sustituido, como en la reacción (1), va sustituyendo gradualmente el hidrógeno hasta formar hexaclorobenceno. En el caso de que el Cl_2 actúe atómicamente, como en la reacción (2), en presencia de la luz o calor, ocasiona una adición cuyo resultado final es la formación de hexacloruro de benceno (24).



LAS SALES DE HIERRO COMO CATALIZADORES. (Fe).

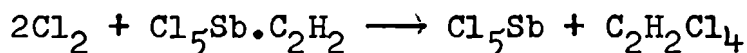
El Cl_3Fe no sólo sirve para las reacciones que suponen la sustitución de H_2 por Cl_2 en el núcleo aromático, sino también acelera otras numerosas cloraciones.

También es frecuente la preparación de Cl_4C a partir de S_2C , por un procedimiento catalítico en el que interviene el Fe.

EL PENTACLORURO DE ANTIMONIO (Cl_5Sb).

Es un excelente transportador de Cl_2 . Se emplea mucho para fabricar tetracloroetano, cloruro de etileno y anhídrido ftálico.

Si se emplea en la fabricación de tetracloroetano a partir de acetileno, se forma un compuesto doble con cantidades equimoleculares de acetileno y Cl_5Sb , que puede clorarse sin peligro de explosiones:



EL BROMO (Br) y EL IODO (I).

Son excelentes catalizadores de cloración por su capacidad para formar haluros de halógenos, es decir, ClBr , ClI y BrF_3 , que tienen pequeñas energías de activación. En general, puede decirse que en la mayoría de las halogenaciones se añaden pequeñas cantidades de I_2 y Br_2 junto con otras de transportadores de Cl_2 menos caros.

EL AZUFRE (S) Y EL CLORURO DE AZUFRE.

Son importantes y eficaces catalizadores. Se utilizan en la cloración del ácido acético glacial a ácido monocloracético, que se emplea en la síntesis de la α -cloroacetofenona (gas lacrimógeno) y en la del índigo. Para realizar esta cloración es necesario trabajar a temperaturas próximas al P. E. del ácido acético glacial, pues en frío se forma el cloruro de acetilo.

En presencia de S o S_5Sb_2 , el CS_2 se transforma en Cl_4C . Esta reacción puede efectuarse fácilmente haciendo borbotear Cl_2 gas a través de S_2C a ebullición que contiene S libre.

CLORACIONES CATALIZADAS POR CARBONES POROSOS.

Si ciertos compuestos orgánicos como H. C. saturados (en fase vapor) se sitúan en un sistema que contiene Cl_2 y C poroso, tiene lugar una reacción cuyo resultado es la formación de HCl, y un derivado clorado del compuesto orgánico. La actividad del coque grafito y carbones activados depende esencialmente de su desarrollo superficial y parece se debe en parte a la influencia de las fuerzas capilares en las velocidades de reacción.

En presencia de sustancias porosas como el negro animal, los gases o vapores se condensan por acción de las fuerzas capilares y pasan por adsorción al estado líquido. Si dos gases capaces de reaccionar lentamente se ponen en contacto con un carbón poroso, tiene lugar dicha adsorción, que al aumentar sus concentraciones dará lugar a un aumento de la velocidad de reacción.

Si se absorben gases o vapores a la presión atmosférica con carbones porosos, hay contracción del volumen original, lo que demuestra que parte de esos gases o vapores han pasado al estado líquido. Puede decirse, por tanto, que en la superficie de los cuerpos adsorbentes las capas de moléculas adheridas se encuentran más comprimidas que en el resto del fluido, con el consiguiente aumento local de concentración, presión y temperatura. Estas condiciones favorecen la formación de moléculas activas y la posibilidad de que se encuentren unas con otras. No se puede determinar con exactitud si estas colisiones conducen o no a la formación de compuestos de adición que sufren luego una disociación, aunque parece probable que así ocurra.

CLORACIONES FOTOCATALITICAS.

Tienen gran importancia práctica la influencia que la luz puede ejercer en la marcha de las cloraciones, especialmente cuando esta influencia es selectiva. La luz no tiene influencia en la sustitución de átomos de H_2 del núcleo bencénico por átomos de Cl_2 , su acción es por el contrario, muy marcada cuando se trata de átomos de H, correspondientes a las cadenas unidas al núcleo. Este fenómeno se aprovecha industrialmente para la preparación de haluros en cadena lateral a partir del tolueno.

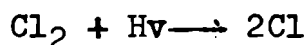
Los resultados de la fotocatalisis dependen de dos factores que conviene distinguir 1) de la CANTIDAD de la luz presente, y 2) de la CLASE de ésta. En ambos factores influye, a su vez, la cantidad y calidad de absorción del medio. Evidentemente, esta absor-

ción no es la misma para todas las radiaciones. La intensidad de cualquier radiación disminuye geométricamente a medida que aumenta aritméticamente el espesor de la capa absorbente. Así, con una capa de x milímetros de espesor, la radiación de intensidad i , después de haberla atravesado vale $\frac{I}{n^x}$, en la que I es la intensidad inicial, y n es un factor que depende de la naturaleza del medio y de la radiación incidente. La velocidad con que es absorbida una radiación por un medio depende de la naturaleza de la radiación. Para los sólidos, n tiene, en general, un valor considerable; disminuye grandemente para los líquidos y se hace muy pequeña en el caso de los gases. Si el espesor atravesado es muy grande, la intensidad de la radiación puede reducirse prácticamente a cero.

Se puede explicar la violencia de ciertas cloraciones exotérmicas por la facilidad del medio para transmitir con gran celeridad el calor desarrollado cuando el equilibrio se ve perturbado por una excitación luminosa. Este fenómeno sólo se dá con los gases. El estado gaseoso es, de hecho, el único capaz de coadyuvar en los fenómenos de explosión, ya que en él pueden alcanzar las moléculas grandes velocidades y al mismo tiempo les es posible chocar entre ellas un mayor número de veces (el número de choques aumenta, naturalmente, con la presión).

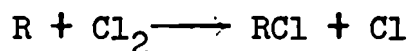
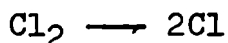
Contrariamente a lo que ocurre en la fotocloración del tolueno y sus homólogos, Hass (25) ha podido comprobar que en el caso de las parafinas la luz no influye para nada en la formación preferente en alguno de los isómeros posibles, y, sin embargo, es indu-

dable que en la cloración interviene la absorción de fotones, pues la luz acelera la velocidad de reacción a temperaturas bajas. Estos resultados parecen indicar que el mecanismo de reacción es el mismo si la cadena de reacciones se inicia por algún efecto catalítico en las superficies de carbón, según la reacción:



o por una simple disociación térmica de las moléculas de Cloro (26).

El grupo de reacciones:



representa un mecanismo del proceso conforme con los datos que hoy día se poseen sobre el particular (27).

En las cloraciones térmicas se producen átomos de cloro por reacciones de disociación localizadas en las superficies de la cámara de reacción; en las cloraciones fotoquímicas, las moléculas de cloro se descomponen en cualquier punto al absorber un CUANTO de luz azul, iniciándose con ello la cadena de reacciones.

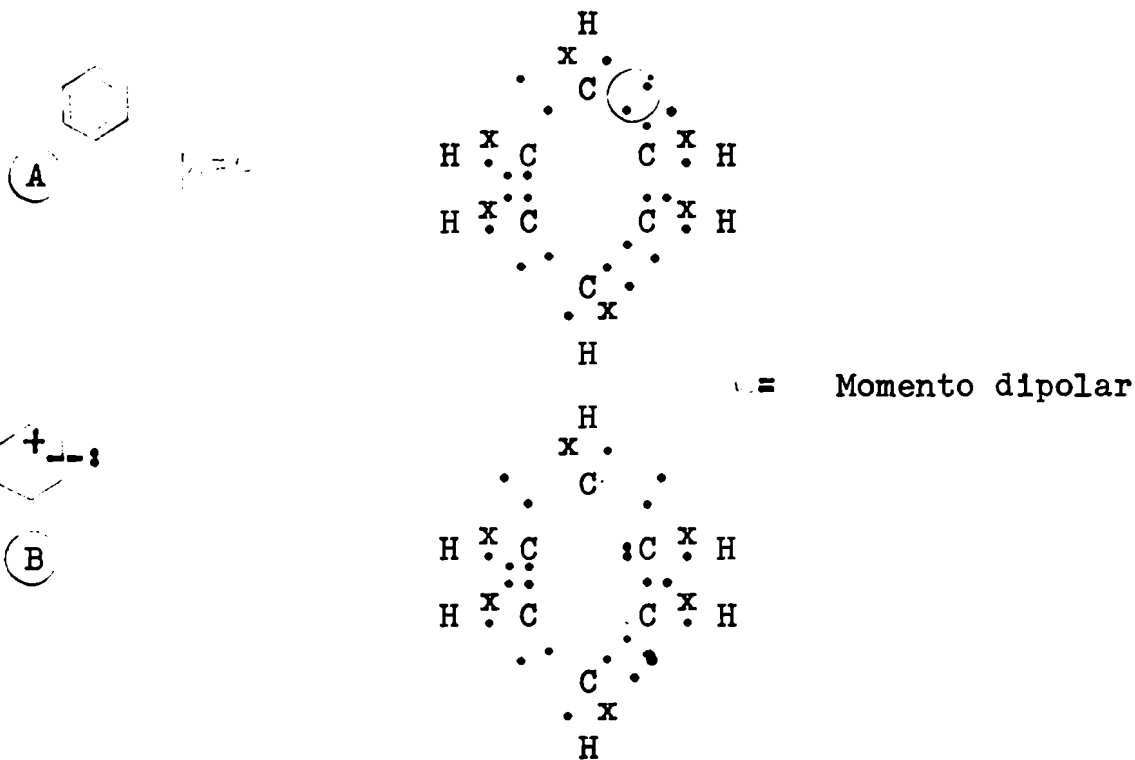
HALOGENACION. SU MECANISMO.

CLORACION.

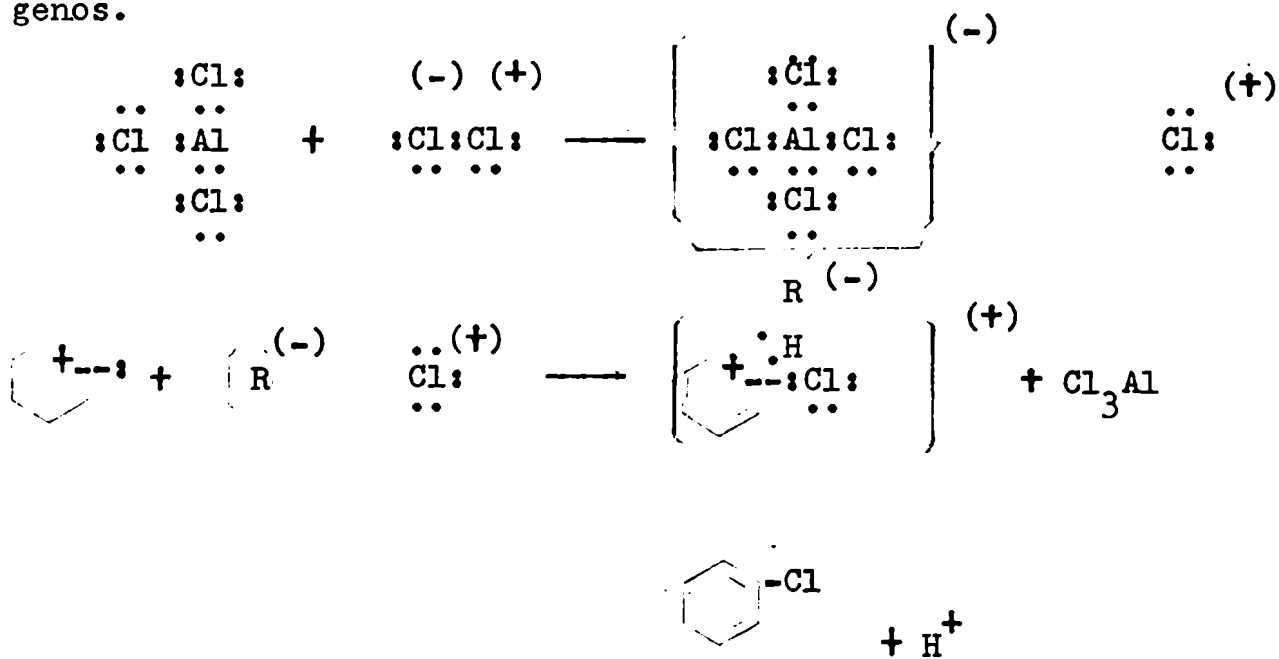
Cloración { a) Núcleo.
 { b) Cadena lateral.

{ Agente oxidante: CLORO (Cl_2)
{ Aceptor de electrones.

{ Agente reductor: BENCENO (C₆H₆)
 { Dador de electrones.



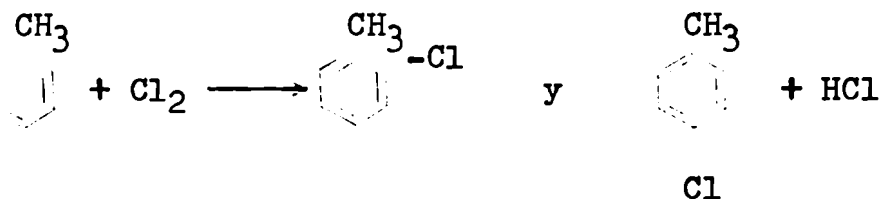
El tricloruro de aluminio (Cl₃Al) actúa como transportador de halógenos.



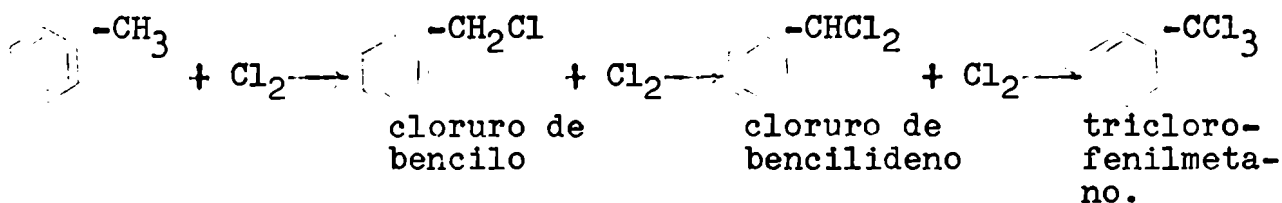
a) Cloración en el núcleo.

Requiere de transportadores de halógenos Fe, Al, ...etc.

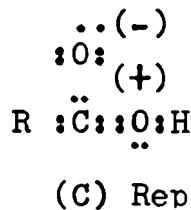
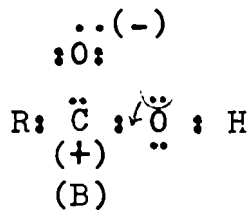
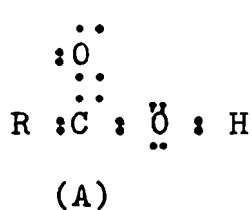
El -CH₃ produce un efecto INDUCTIVO dando una mezcla de orto y para clorotolueno.



b) Cloración en la cadena lateral.



Función ácido: Sus fórmulas electrónicas de resonancia.



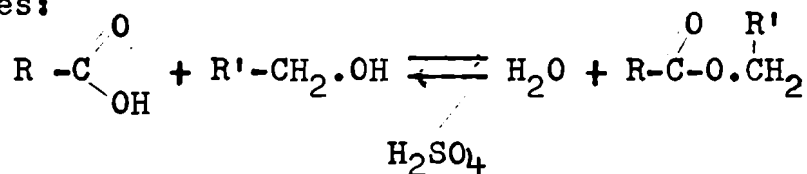
(C) Repele al H⁺ y da lugar a la IONIZACION del ácido.

El grupo C=O carbonilo confiere propiedades a la molécula, mayor electroafinidad, momento dipolar, reactividad química, etc.

Para proteger la función ACIDO R-CO.OH se bloquea formando:

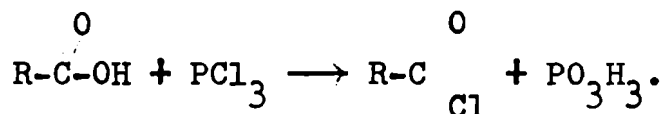
- a) Esteres.
- b) Cloruros de ácido.
- c) Amidas.

a) Esteres:



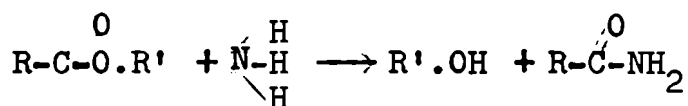
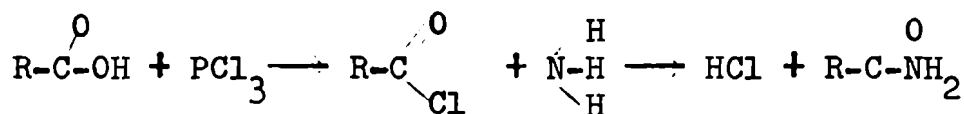
El H_2SO_4 actúa como deshidratante.

b) Cloruros de ácido.



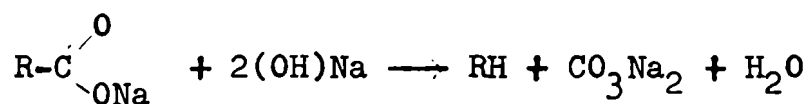
c) Formación de amidas.

Pasando por los cloruros de ácido y ésteres.

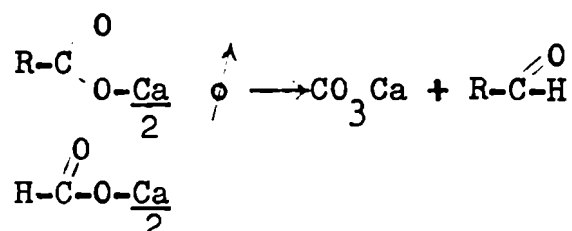


Eliminación del grupo carboxilo $\text{R}-\text{CO}.\text{OH}$

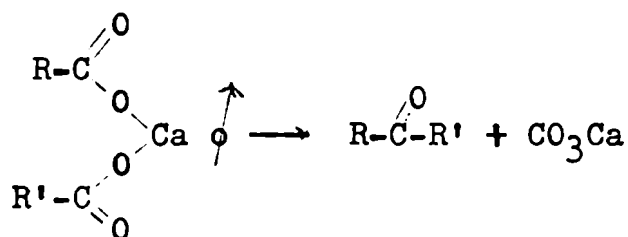
a) Sustitución del $\text{R}-\text{CO}.\text{OH}$ por el H



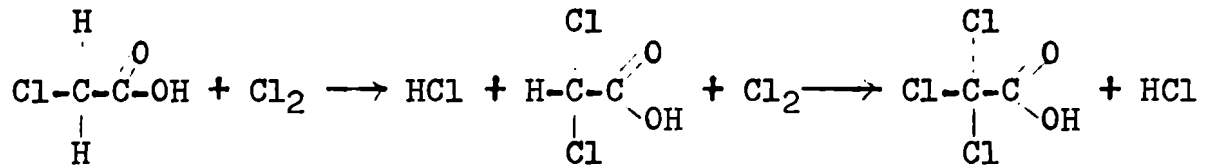
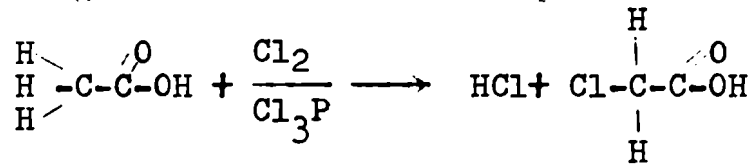
b) Sustitución del $\text{R}-\text{CO}.\text{OH}$ por el $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$



c) Sustitución del $\text{R}-\text{CO}.\text{OH}$ por la $\text{R}.\text{CO}.\text{R}'$



Sustitución halogenada en el radical alquilo.



Dan ácidos mezclas separables por la destilación fraccionada.

EFECTO I: Es un desplazamiento parcial de electrones en un enlace covalente, alejándose de un átomo y acercándose al otro, $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ se llama efecto inductivo.

EFECTO T: Efecto tautomérico o de resonancia: es un efecto reversible de electrones.



CLORACION: Uso de solventes.

Como sustancias para adicionar Cl_2 a algunos compuestos no saturados se puede usar Cl_2SO_2 en presencia de CH_3COOH ; descomponiéndose éste en $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$. Por este medio se puede clorar el tetrafeniletileno que de lo contrario es muy difícil de clorar.

Como solvente para adicionar halógenos se recomienda el S_2C , el Cl_4C , (éste en particular sobre el Cl_2), ácido acético glacial y éter.

A veces resulta conveniente el CHCl_3 seco.

La elección del solvente depende de la solubilidad de

la sustancia a halogenar.

El alcohol ($\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.OH}$) se recomienda para halogenar algunos terpenos.

RELACIONES ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA REACTIVIDAD DE LOS HALOGENUROS.

Dentro de los derivados de cada halógeno, la reactividad depende del P.M. y de la constitución del radical hidrocarbonado, así como la posición ocupada por el halógeno en la molécula.

Ella puede ser estimada midiendo la velocidad relativa de la doble descomposición entre los cloruros alquílicos y el IK en la solución acetónica a 50°C , de acuerdo con la siguiente reacción, no reversible



Estudiada por Conant, Kirner y Hussey (ver cuadro).

Como unidad de comparación se ha tomado la descomposición del cloruro de butilo normal primario.

El estudio de estas cifras demuestra que salvo para el ClCH_3 , que es más reactivo, los demás haluros normales reaccionan más lentamente y de una manera semejante. La ramificación de la cadena disminuye la reactividad del halógeno. La presencia de una doble ligadura aumenta notablemente la tendencia del halógeno a reaccionar, en tanto que su inclusión en un anillo saturado o benzenico, lo hacen prácticamente inerte.

En cambio la entrada de uno o más restos aromáticos sobre un C graso eleva muchísimo la reactividad del halógeno soldado

al mismo.

Estas conclusiones no sólo son aplicables a la tendencia que a reaccionar poseen los demás halógenos, sino que también, mutatis mutandis, pueden extenderse a otras funciones activas, como ser alcoholes, ácidos, etc.

REACTIVIDADES RELATIVAS DE ALGUNOS CLORUROS ORGANICOS.

<u>Sustancias</u>	<u>R.R.</u>	<u>Sustancias</u>	<u>R.R.</u>
ClCH_3	12,00	$\text{ClC}_6\text{H}_{13}$ (2º)	0,075
ClC_2H_5	1,94	$\text{ClC}_8\text{H}_{17}$	1,32
ClC_3H_7 (1º)	1,03	$\text{ClC}_{12}\text{H}_{25}$	1,00
ClC_3H_7 (2º)	0,015	$\text{ClC}_{16}\text{H}_{33}$	0,90
ClC_4H_9 (1º)	1,00	$\text{ClC}_{31}\text{H}_{63}$	0,88
ClC_4H_9 (2º)	0,022	$\text{ClCH}_2\text{-CH=CH}_2$	79,00
ClC_4H_9 (3º)	0,018	$\text{Cl} \curvearrowright$	0,0001
$\text{ClC}_5\text{H}_{11}$ (1º)	1,26	$\text{Cl} \curvearrowleft$	pequeña
$\text{ClC}_5\text{H}_{11}$ (2º)	0,048	$\text{ClCH}_2\text{C} \curvearrowright$	195,00
$\text{ClC}_5\text{H}_{11}$ (3º)	0,065	Cl.C-(.)_3	38000,00
$\text{ClC}_6\text{H}_{13}$ (1º)	1,22		

COLOFONIA. Sus Acidos.

Son productos de transposición de los ácidos terebínicos por acción del calor y de los ácidos minerales.

El más investigado es el ácido abiético P.F. 173°C, ()
 raya amarilla de Hg a -100°C.

Contiene dos dobles ligaduras como lo prueba su oxida-

ción a $C_{19}H_{29}(OH)_4.COOH$ y la hidrogenación catalítica a ácido tetra-
hidroabiético.

De allí se deduce que debe tener un sistema tricíclico fenantrénico.

El ácido abiético forma un cloruro nitroso, un nitrosito, una sal ácida de sodio $3C_{20}H_{30}O_2 + C_{19}H_{29}COONa$. P.F. $175^{\circ}C$.

Para ésteres y sus productos de adición de hidrácidos ver B. 64,2441.

Del ácido abiético derivan el abieteno $C_{19}H_{30}$, por descarboxilación y el abietino $C_{19}H_{28}$, que se produce por destilación del $C_{19}H_{29}COCl$, por pérdida de CO_2 y de HCl .

HALOGENACION DE LOS COMPUESTOS CONTENIENDO UN GRUPO ABIETIL.

Materiales como ser resinas, resinas calentadas y tratadas, resinas hidrogenadas, ácido abiético, ésteres resínicos como Metil, Etil, Propil, Butil, Glicol y Glicerol abietatos, alcohol abiético, alcohol abiético hidrogenado y ésteres de éste pueden ser halogenados por tratamiento con Cl, Br, I o F.

Como catalizadores pueden ser usados haluros metálicos como ser Cl_3Al , Cl_4Sn , Cl_2Zn , Cl_3Fe .

El compuesto conteniendo un grupo abietil puede, si se desea, ser refinado antes de la halogenación, como ser por tratamiento con un solvente selectivo, con un absorbente como ser tierras fuller, por cristalización etc.

Cuando el haluro metálico es usado como catalizador es

preferible que sea anhidro.

Si se desea el catalizador puede ser formado in situ usando el metal por ej.: Al, Sn, Zn, Fe, etc.; el cual reaccionará con el haluro de hidrógeno (ej. $\text{HCl} + \text{Al} \longrightarrow \text{Cl}_3\text{Al} + \text{H}_2$) produciendo en la halogenación el haluro metálico (Cl_3Al).

Como solventes para el compuesto conteniendo el grupo abietil son satisfactorios el Cl_4C , el dicloruro de etileno, el metanol, etc.

El solvente será inerte con el halógeno, por eso, cuando un solvente es usado actuará en la halogenación bajo ciertas condiciones, la acción del halógeno sobre el solvente puede a menudo ser evitada excluyendo la luz durante la reacción..

Temperaturas de alrededor de 50-125° son convenientes y los productos obtenidos son estables.

STOP! THE RECORD!

PARTE EXPERIMENTAL

Materias primas empleadas. Reactivos.
Constantes físico-químicas.
Colofnia, resina.

Peso Específico: 1,07 - 1,09

Punto de Fusión: 120 - 150

Número de Saponificación: 150 - 200

Número de Iodo: 112 - 117

Número de Acido: 150 - 180

Número de Esterificación: 30 - 175

Porciento volátil a 100°C: 4 - 10%

Porciento de ceniza: 0,2 - 3,0%

Solubilidad: Soluble en benceno, cloroformo, éter, acetona, parcialmente soluble en alcohol, ligroína.

Tricloroetileno.

Fórmula Molecular: $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$

Peso Molecular: 131,40 g

Forma Cristalina: líquida

Color: Incoloro

Índice de Refracción: 1,4777

Densidad: 1,45560 25/4 g/ml.

Punto de Fusión: -73 (-86)°C

Punto de ebullición: 87°C

Solubilidad en g/100 ml de agua: 0,1

Solubilidad en g/100 ml de alcohol: ~

Solubilidad en g/100 ml de éter: ~

PARTE EXPERIMENTAL

Materias primas empleadas. Reactivos.

Constantes físico-químicas.

Nombre: Cloro

Fórmula: $\text{Cl}_2, \text{Cl}-\text{Cl}$

Peso Molecular: 70,914

Forma Cristalina: cristales rómbicos.

Color: verde amarillento

Índice de Refracción: gas 1.000768; líquido 1,367

Peso Específico, Densidad: 3,217² g/l; líquido 1,557³⁴

Solubilidad en gramos por 100 ml de agua fría: 310¹⁰ cm³ ; 1,46²g

Solubilidad en gramos por 100 ml de agua cal.: 177³⁰ cm³; 0,57³⁰ g

Solubilidad en gramos por 100 ml de álcali: soluble.

Punto de Fusión: -102

Punto de Ebullición: -33,7; (-34,6).

PARTE EXPERIMENTAL

Materias primas empleadas. Catalizadores.
Constantes físico-químicas.

Nombre: Cloruro férrico Cl_3Fe

Peso Molecular: 162,21 g

Forma cristalina: cristales hexagonales

Color: marrón oscuro

Índice de Refracción:

Peso Específico, Densidad: 2,804¹¹

Punto de Fusión: 282°C

Punto de Ebullición: 315°C

Solubilidad en gramos/100 ml de agua fría: 74,4⁰

" " " " " " cal.: 735,7¹⁰⁰

" " " " " " alcohol etílico: muy soluble.

" " " " " " acetona: 63¹⁸

Nombre: Iodo

Fórmula Molecular: I_2

Peso Molecular: 253,8⁴ g

Forma cristalina: rómbica

Color: Violeta oscuro, brillo metálico lustroso.

Índice de Refracción: 3,3⁴

Peso Específico, Densidad: 4,93

Punto de Fusión: 114°C

Punto de Ebullición: 183°C

Solubilidad en gramos/100 ml de agua fría: 0,029²⁰

" " " " " " cal.: 0,78⁵⁰

" " " " " " etanol: 20,5¹⁵

" " " " " " éter: 29,6¹⁷

Soluble en cloroformo, glicerina, IK, S_2C .

PARTE EXPERIMENTAL

Materias primas empleadas. Catalizadores.

Constantes físico-químicas.

Nombre: Azufre	<u>Rómbico (α)</u>	<u>Monoclínico (β)</u>	<u>Amorfo (γ)</u>
Fórmula: S ₈			
Peso Molecular:	256,53	256,53	256,53
Forma Cristalina:	Amarillo	Amarillo pálido	Amarillo pálido
Índice Refracción:	1,957	2,038	
Peso Específico:	2,07; líq.1,80	1,96	1,92; d=1,955 ^o
Punto de Fusión:	112,8; P/Tr=9,55	119,25	120
Punto de Ebullición:	444,6	444,6	444,6
Solubilidad g/100 de H ₂ O fría:	S=i	S=i	S=i
Solubilidad g/100 de H ₂ O cal.:	S=i	S=i	S=i
Disolventes orgánicos:	S=23 S ₂ C S=ROH, C ₆ H ₆ , éter	S=70 S ₂ C S=ROH, C ₆ H ₆ , éter	S=i S ₂ C

Nombre: Hierro

Fórmula: Fe

Peso Molecular: 55,85

Forma Cristalina: Cúbica

Color: Plata metálica

Peso Específico: 7,86

Punto de Fusión: 1535^oC

Punto de Ebullición: 3000^oC

Solubilidad en g/100 ml de agua fría= i
" " " " " " " caliente: =i

Insoluble en alcohol, álcalis y éter.

PARTE EXPERIMENTAL

Resina descarboxilada y clorada.

Constantes físico-químicas.

Forma Cristalina: sólido amorfo, resinoso.

Color: Castaño claro.

Punto de Fusión: 107°C

Número de acidez: 126

Número de Saponificación: 133

Solubilidad: Soluble en benceno, cloroformo, éter y otros disolventes orgánicos.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Análisis empleados

PARTE EXPERIMENTAL

Dosaje porcentual de cloro. Técnica de Stepanow.

En la resina clorada, se ha analizado el contenido de cloro orgánico, utilizando la Norma IRAM 12.003, método de Stepanow, cuyo fundamento consiste en mineralizar el cloro orgánico por ebullición con sodio metálico y alcohol isopropílico.

Una vez mineralizado el cloro, se valora mediante la técnica de Charpentier-Volhard precipitándolo con nitrato de plata (NO_3Ag), coagulando el Cloruro de plata (ClAg) con nitrobenzono y valorando por retorno el exceso de nitrato de plata con sulfocianuro de potasio (SCN)K, utilizando el alumbre férrico como indicador.

Aquí se ha hecho una modificación para mejorar la visualización del punto final de la reacción, y es que una vez precipitado el cloruro de plata, coagulado éste con nitrobenzono $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, se separó de la solución por filtración y luego se valoró la solución con sulfocianuro de potasio y alumbre férrico.

Ante la posibilidad de que el producto a analizar se encuentre impurificado con cloruros inorgánicos, se procede a dicha valoración en muestra aparte, siguiendo la técnica de Charpentier-Volhard.

Con estos datos y conociendo el factor de corrección que corrige los errores que introduce el método, las drogas utilizadas y el manipuleo, se calcula el cloro total corregido.

Fórmula a aplicar: $\text{Cl}\% = \frac{0,03546 (a \times 0,1 - b \times 0,05) \times 100}{c}$



PARTE EXPERIMENTAL**PRUEBAS:**

- a) Influencia de la TEMPERATURA.
- b) " " " " CONCENTRACION.
- c) " " " " del TIEMPO.
- d) " " " " CATALIZADOR.
- e) " " " " DISOLVENTE.

La Cloración de la resina colofonia. Aparato utilizado.

Consta fundamentalmente el aparato de dos erlenmeyer, un kitasato y un cuentaburbujas.

El suministro de cloro fué dado con un tubo cilindro que contiene el gas.

El gas cloro pasa a un kitasato y de allí se lo hace burbujear en el erlenmeyer colector que contiene la solución de la colofonia al 30% en el disolvente tricloroetileno.

La primera experiencia efectuada diariamente, era regular el caudal con el cuentaburbujas.

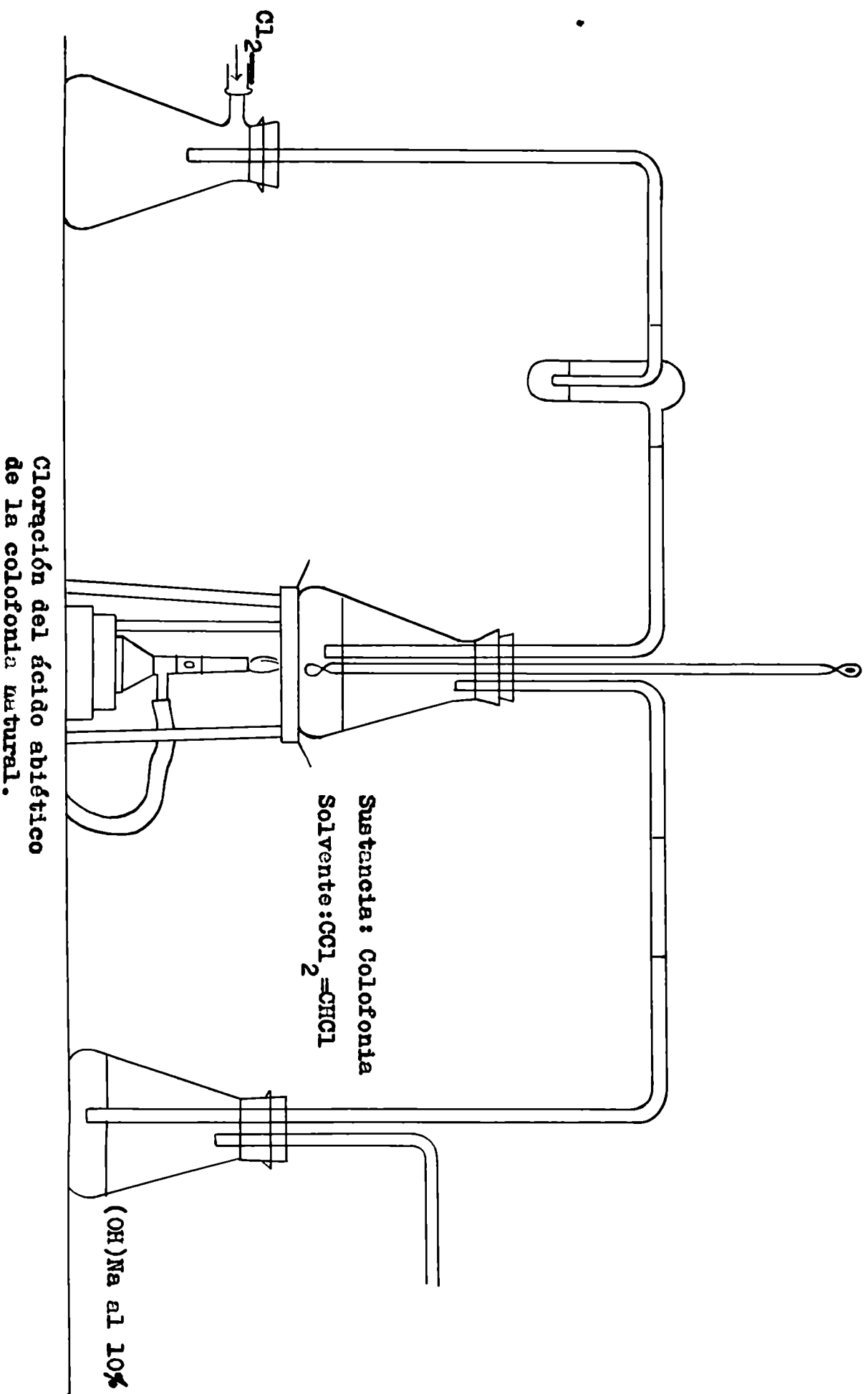
En el recipiente colector que contiene la solución de colofonia hay un termómetro que registra la temperatura de las experiencias y un tubo de desprendimiento para los gases (Cl_2 , HCl , etc.) que son en parte neutralizados en otro erlenmeyer que contiene una solución de $(\text{OH})\text{Na}$ al 10%.

Consta además este erlenmeyer de un tubo de desprendimiento de gases que se conecta al tiraje o chimenea de los gases.

Al disponer el aparato según el esquema adjunto se efectuó la cloración en la siguiente forma: se colocó en el erlenmeyer colofonia y tricloroetileno (disolvente), formando una solución homogénea y luego se hizo pasar cloro a temperatura ambiente.

Se observó al efectuar la primera experiencia (orientadora), que había una fuerte reacción exotérmica que pudo controlarse bien y permitió saber como manipular en las demás experiencias.

PARTE EXPERIMENTAL



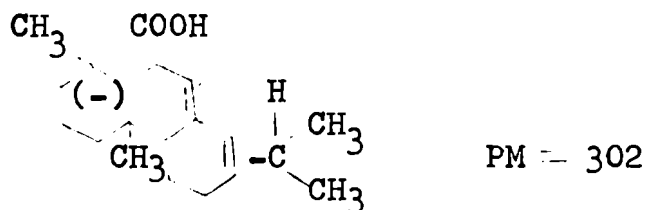
Cloración del ácido abiético de la colofonia natural.

Se hizo luego el plan de trabajo a desarrollar, y se obtuvieron datos de la cantidad de cloro fijada por la resina colofonia en diversas condiciones de trabajo, es decir, fijando como constantes ciertas variables y estudiando cómo se modificaban las otras.

Luego se hicieron las pruebas experimentales, en las cuales se ponía de manifiesto la influencia de los parámetros solventes, temperatura, concentración, tiempo y catalizadores, las cifras de los análisis mostraban que era un valor constante de un 11,5% a un 12,5% de cloro.

Ante tal circunstancia cabía preguntar: Cuál era la razón por la cual permanecía constante la proporción de cloro que fijaba la resina colofonia?

Si observamos la fórmula del ácido abiético



vemos que presenta varios grupos $-CH_3$ (orientadores de primer orden) y un grupo $-CO.OH$ (orientador de segundo orden).

Se supuso que el grupo $-CO.OH$ (que es fuertemente electro negativo) era el agente causante de una verdadera disimetría eléctrica molecular que establece dentro de la misma molécula del ácido abiético un centro con carga eléctrica positiva.

El gas cloro (elemento típicamente electronegativo), por afinidad de cargas, se supone va a neutralizar la carga electropositiva de la molécula del ácido abiético y a formar un compuesto

estable clorado.

Elección del disolvente.

Creyóse conveniente usar naftas de bajo punto de volatilidad como agente disolvente, se objetó su empleo pues se perdía mucho por evaporación y además podían ser clorados junto con el soluto.

Por esta razón no se utilizaron el disulfuro de carbono (S_2C), benceno (C_6H_6), etanol (C_2H_5OH), y alcohol isopropílico (C_3H_7OH).

Luego se buscaron disolventes inertes al cloro, para ello nada mejor que uno altamente clorado, pudiendo ser tetracloruro de carbono (Cl_4C), cloroformo ($CHCl_3$), tricloroetileno ($CHCl=CCl_2$) los primeros no se utilizaron desde el punto de vista industrial y rápida evaporación, empleándose para las experiencias el tricloroetileno que tiene como ventajas su buena estabilidad, punto de ebullición de $87^{\circ}C$, y precio relativamente pasable.

Elección de la concentración.

Para estudiar la influencia de la concentración de la resina colofonia, fué necesario hacer diversas experiencias manteniendo constantes la temperatura, el tiempo y el gasto o caudal del gas cloro.

Fijados los parámetros temperatura, tiempo y caudal de cloro, se hicieron experiencias con concentraciones del 20%, 30%, 40%, 50% y 60%.

De estas concentraciones la del 20% resultó muy líqui-

da y con mucho gasto de disolvente y evaporación. Las del 40% y 50% se desecharon por dar soluciones de mayor viscosidad, perdiéndose solvente por arrastre, trayendo como consecuencia la obstaculización del ensayo.

Como se vé en los cuadros adjuntos, la concentración no influye en este tipo de cloración industrial por las razones prácticas de ser soluciones manuales de baja viscosidad, relativamente económicas, utilizándose por consiguiente concentraciones del 30%.

Influencia de la concentración

	Concentración S = Colofonia D = CHCl ₃ = CCl ₂	Temperatura	Tiempo	Porcentaje de cloro
1	20%	40°C	3 horas	Cl ₂ %=11,8
2	30%	40°C	3 horas	Cl ₂ %=11,3
3	40%	40°C	3 horas	Cl ₂ %=11,5
4	50%	40°C	3 horas	Cl ₂ %=12,2
5	60%	40°C	3 horas	Cl ₂ %=11,9

	Concentración S = Colofonia D = CHCl ₃ = CCl ₂	Temperatura	Tiempo	Porcentaje de cloro
1	20%	60°C	5 horas	Cl ₂ %=11,2
2	30%	60°C	5 horas	Cl ₂ %=11,7
3	40%	60°C	5 horas	Cl ₂ %=12,5
4	50%	60°C	5 horas	Cl ₂ %=11,9
5	60%	60°C	5 horas	Cl ₂ %=12,3

Influencia del gasto o caudal.

Para estudiar la influencia del caudal del gas cloro, se mantuvieron constantes los parámetros: concentración, temperatura y tiempo de cloración.

En todos los casos la expresión del caudal fué considerada así: $C = \text{ml de cloro/minuto}$.

Como se vé en los cuadros siguientes trabajando con caudales de $C = 250 \text{ ml de cloro/minuto}$, el porcentaje de cloro es menor, por lo tanto resulta inconveniente.

Desde el caudal $C = 350 \text{ ml de cloro/minuto}$, el porcentaje de cloro permanece constante.

Con caudales $C = 600 \text{ ml de cloro/minuto}$, resulta poco práctico, pues arrastra mucho disolvente y dificulta la experiencia, por eso se utilizaron para los ensayos siguientes caudales $C = 350 \text{ ml de cloro/minuto}$.

Influencia del gasto o caudal. C ml de cloro/minuto.

	Concentración	Temperatura	Tiempo	Caudal	Por ciento de cloro
1	30%	40°C	3 horas	250 ml Cl/ minuto	Cl ₂ %=10,5
2	30%	40°C	3 horas	350 ml Cl/ minuto	Cl ₂ %=11,9
3	30%	40°C	3 horas	500 ml Cl/ minuto	Cl ₂ %=12,2
4	30%	40°C	3 horas	600 ml Cl/ minuto	Cl ₂ %=12,0

	Concentración	Temperatura	Tiempo	Caudal	Por ciento de cloro
1	30%	55°C	5 horas	250 ml Cl/ minuto	Cl ₂ %=10,6
2	30%	55°C	5 horas	350 ml Cl/ minuto	Cl ₂ %=12,2
3	30%	55°C	5 horas	500 ml Cl/ minuto	Cl ₂ %=12,3
4	30%	55°C	5 horas	600 ml Cl/ minuto	Cl ₂ %=12,1

Elección de la temperatura.

Si fijamos como constantes la concentración $C=30\%$, el tiempo de cloración $t=4$ horas, el caudal $C=350$ ml de cloro/minuto, y modificamos la temperatura de la experiencia observaremos las modificaciones a $t=t.amb.$, $t=40^{\circ}C$, $t=50^{\circ}C$, $t=60^{\circ}C$ y a $t=70^{\circ}C$.

Hecho ésto, la resina clorada fué luego calentada suavemente y con precaución para evaporar el disolvente tricloroetileno y se analizó el cloro contenido de acuerdo con la técnica de Stepanow, siendo su concentración análoga al de las experiencias anteriores, es decir, de $11,5\%$ - $12,5\%$ de cloro.

A temperaturas mayores de $70^{\circ}C$ no es conveniente operar pues ya se observa gran evaporación del disolvente tricloroetileno que tiene un P.E.= $87^{\circ}C$, eligiéndose por razones prácticas en el trabajo la temperatura $t=50^{\circ}C$.

Influencia de la temperatura.

	Concentración S=Colofonia D= $CHCl=CCl_2$	Tiempo	Temperatura	Porcentaje de cloro
1	30%	4 horas	t. amb.	$Cl_2\%=11,5$
2	30%	4 horas	$40^{\circ}C$	$Cl_2\%=12,3$
3	30%	4 horas	$50^{\circ}C$	$Cl_2\%=11,9$
4	30%	4 horas	$60^{\circ}C$	$Cl_2\%=12,4$
5	30%	4 horas	$70^{\circ}C$	$Cl_2\%=12,3$

Elección del tiempo.

En este caso se trabajó con concentraciones y temperaturas y caudal constantes, modificándose el tiempo de cloración.

Como se vé en el cuadro siguiente se efectuaron determinaciones con concentraciones constantes $C=30\%$, la temperatura también constante $t=50^{\circ}\text{C}$, y con tiempos $t=1$ hora, $t=2$ horas, $t=3$ horas, $t=4$ horas y $t=5$ horas.

Terminada la cloración, se evaporó el disolvente y luego se analizó el cloro porcentual usando la técnica de Stepanow.

Se observa que su valor también permanecía constante entre un $11,5\%$ y un $12,5\%$.

Influencia del tiempo.

	Concentración S=Colofonia D= $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	Tiempo	Temperatura	Porciento de cloro
1	30%	1 hora	50°C	$\text{Cl}_2\%=10,5$
2	30%	2 horas	50°C	$\text{Cl}_2\%=10,9$
3	30%	3 horas	50°C	$\text{Cl}_2\%=10,8$
4	30%	4 horas	50°C	$\text{Cl}_2\%=12,4$
5	30%	5 horas	50°C	$\text{Cl}_2\%=12,1$

Influencia del catalizador.

Acción de catalizadores diversos.

Para estudiar su influencia se mantuvieron constantes la temperatura $t=50^{\circ}\text{C}$, el tiempo de cloración $t=4$ horas y la concentración $c=30\%$.

Primeramente se ensayó la resina sin catalizador y luego se usaron hierro (Fe) en polvo, tricloruro de hierro (Cl_3Fe), iodo metálico (I_2) y azufre (S) en polvo en una concentración del 1%, por ser considerados éstos los mejores agentes catalíticos en las halogenaciones, en especial las cloraciones.

Obtenido el compuesto clorado y analizado el cloro porcentual, se observa en el cuadro que su valor permanecía constante entre un 11,5% y un 12,5% de Cl_2 .

Influencia de los catalizadores.

	Concentración S=Colofonia D= $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	Temperatura	Tiempo	Catalizador (1%)	Porcentaje de cloro
1	30%	50°C	4 horas	No	$\text{Cl}_2\%=11,6$
2	30%	50°C	4 horas	Fe	$\text{Cl}_2\%=12,5$
3	30%	50°C	4 horas	Cl_3Fe	$\text{Cl}_2\%=11,8$
4	30%	50°C	4 horas	S	$\text{Cl}_2\%=12,3$
5	30%	50°C	4 horas	I_2	$\text{Cl}_2\%=11,7$

LA DESCARBOXILACION DE LA RESINA COLOFONIA.

Suponiendo que la proporción de cloro fijada por la resina colofonia no aumentaba precisamente debido a esta agrupación atómica, es decir al carboxilo, era, pues, previsible que si por calentamiento moderado y en determinadas condiciones efectuamos la descarboxilación de la resina y luego de tener la resina descarboxilada, cloramos nuevamente, el porcentaje de cloro en la molécula orgánica (ácido abiético) debía aumentar considerablemente.

Ahora bien, para efectuar esta operación hemos utilizado el aparato de cloración, pero como para descarboxilar precisábamos ambiente inerte dado por una corriente constante de anhídrido carbónico (CO_2), ésta la hemos generado con un kipp en el cual hemos colocado HCl diluido y CO_3Ca (mármol).

El gas CO_2 burbujeaba en un recipiente que contenía la resina colofonia sola, la temperatura se registraba con un termómetro y la experiencia se realizó a 270°C durante 5 horas.

Para comprobar la eliminación del grupo $-\text{CO.OH}$, se hicieron determinaciones del Indice de acidez y del Indice de saponificación de la resina natural y de la resina descarboxilada.

Resina natural = I.A. = 178 ; I.S. = 189

Resina descarboxilada = I.A. = 138 ; I.S. = 147

Cloración de la resina colofonia descarboxilada.

Obtenida así la resina descarboxilada se efectuó la cloración de la misma, conectando el aparato como anteriormente, pero

en vez de tener una corriente constante de CO_2 , usamos el cilindro que contiene el gas cloro. La solución de la resina colofonia era al 30% en tricloroetileno.

Las cloraciones se han hecho trabajando con concentraciones constantes, con temperaturas y tiempos relativamente pequeños y largos.

La resina descarboxilada y clorada fué luego analizada de acuerdo con la técnica de Stepanow. Si observamos el cuadro vemos que el contenido de cloro porcentual es constante e igual 28,3% de cloro.

Comparando este valor con los obtenidos anteriormente vemos que el porcentaje de cloro aumentó del 11,5% - 12,5% de Cl_2 (en el caso de la resina natural), al 28,3% de Cl_2 (en el caso de la resina descarboxilada, comprobándose con ello nuestras suposiciones.

Cloración de la resina colofonia descarboxilada.

	Concentración resina descarboxilada	Temperatura	Tiempo	Por ciento de cloro
1	30%	35°C	3 horas	$\text{Cl}_2\% = 28,3$
2	30%	35°C	3 horas	$\text{Cl}_2\% = 28,1$
3	30%	35°C	3 horas	$\text{Cl}_2\% = 28,4$
4	30%	55°C	5 horas	$\text{Cl}_2\% = 28,5$
5	30%	55°C	5 horas	$\text{Cl}_2\% = 28,3$
6	30%	55°C	5 horas	$\text{Cl}_2\% = 28,4$

APLICACIONES PRACTICAS

Poder bacteriostático. Bactericida. Usos en veterinaria.

Debido a que la resina descarboxilada y clorada contenía un alto porcentaje de cloro (28,3%), se pensó en usarla en veterinaria como agente desinfectante, bacteriostático y bactericida.

Para ello se hicieron ensayos con gérmenes gram, positivo y negativos, en distintos medios de cultivo, líquidos y sólidos, por ejemplo caldo, agar, suero sanguíneo solidificado, etc.

De estas experiencias se comprueba que:

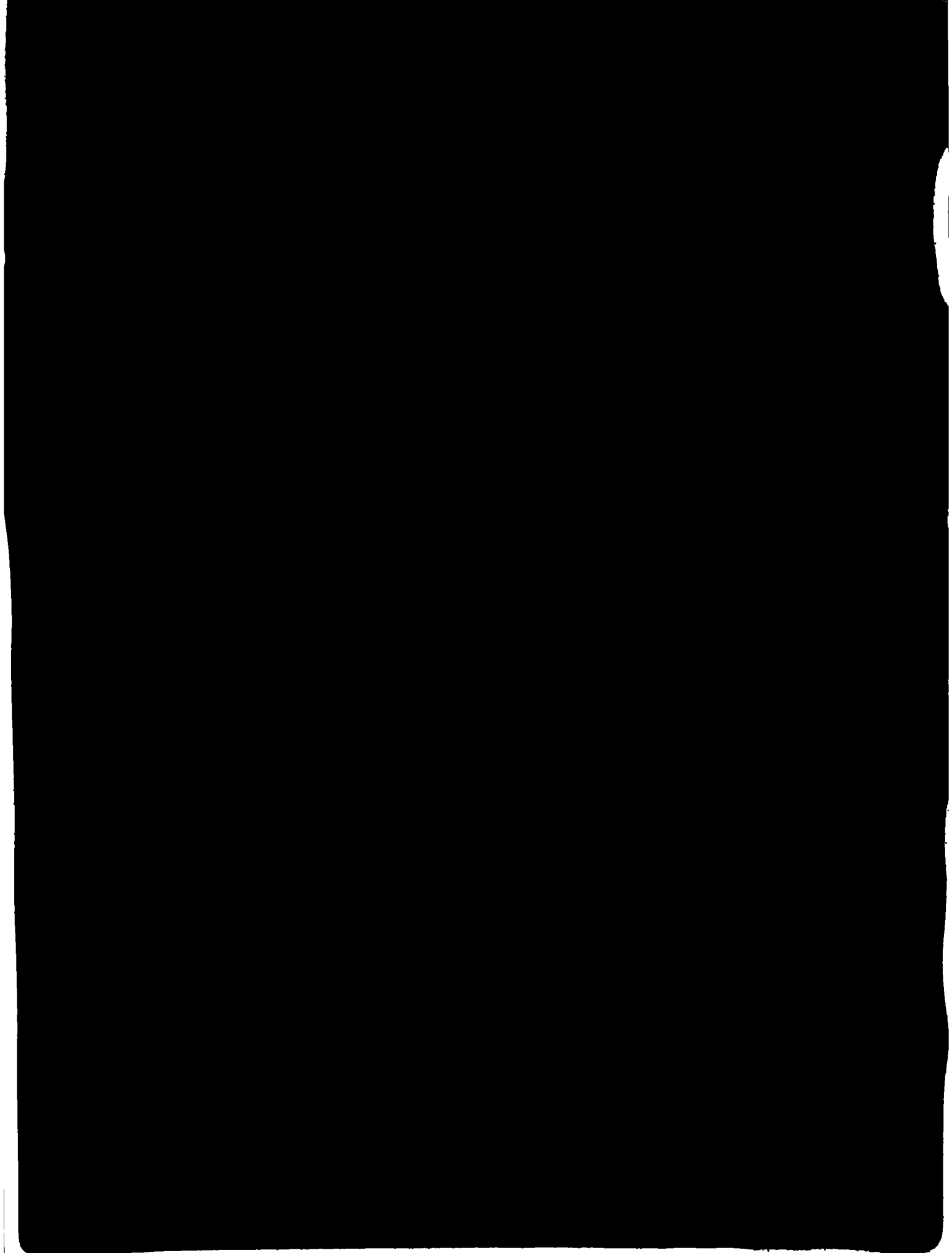
- 1) En diluciones 1/500 tiene poder bacteriostático.
- 2) La acción bactericida se cumple en diluciones 1/50.
- 3) Carece de actividad en los anaerobios esporulados.

Acción garrapaticida.

Se hicieron ensayos empleando la droga en forma de ungüentos y tópicos, utilizando distintas concentraciones.

4) La acción sobre los ectoparásitos se cumple en concentraciones del 27 al 28%; no ejerce acción letal inmediata.

Tiene resultados positivos para la llamada vichera del ganado.



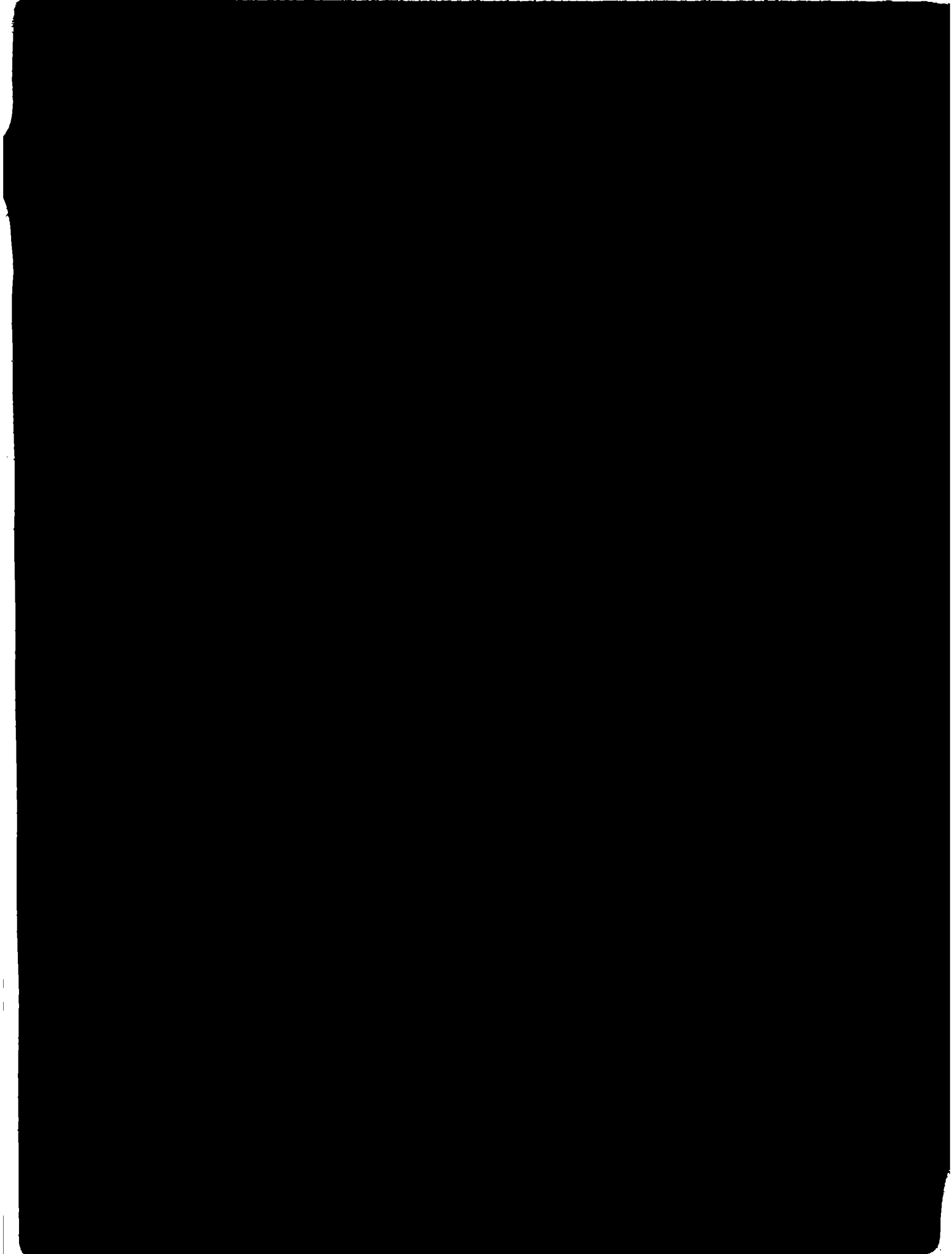
PARTE EXPERIMENTAL. CONCLUSIONES.

De las experiencias que hemos realizado en el laboratorio podemos manifestar que:

- 1) La resina colofonia natural es fácilmente clorable, pudiéndose utilizar temperaturas normales y varios catalizadores. El producto así obtenido es un sólido resinoso, cuyo color es muy subido por un comienzo de descomposición al evaporar el disolvente, siendo el Índice de acidez prácticamente igual al de la resina de origen.
- 2) Esta cloración no pasa del 12% normalmente, como hemos visto en los cuadros precedentés aún modificando la temperatura, tiempo de cloración, concentración y catalizadores.
- 3) Pueden encontrarse las condiciones mejores de trabajo, tal como hemos indicado anteriormente, es decir, temperatura $t=50^{\circ}\text{C}$, Caudal $C=350$ ml cloro/minuto, tiempo de cloración $t=5$ horas, manteniendo constantes dichos parámetros durante el transcurso de las experiencias, trabajando siempre en aparatos tipo de laboratorio.
- 4) Se comprueba que eliminando el grupo $-\text{CO.OH}$ (resina descarboxilada) y clorando luego, el porcentaje de cloro que ingresa a la molécula orgánica en nuestras condiciones de trabajo llega hasta el 28,3%.
- 5) Esos análisis bacteriológicos, con las muestras de la resina

descarboxilada y clorada efectuadas en el Departamento de Sanidad Militar por los doctores M. A. Boero y J. Vediní demuestran que este material puede **servir** como:

- a) Bacteriostático por su poder en diluciones 1/500.
- b) Bactericida por su poder en diluciones 1/50.
- c) Sustancia activa sobre los ectoparásitos en concentraciones del 27% al 28%.
- d) Sustancia activa como garrapaticida.
- e) **Carece** de actividad en los anaerobios esporulados.



B I B L I O G R A F I A

1. Chemical Abstracts.
Abietic Acid, 1936, pág. 6763³.
Halogenación del ácido abiético y sus derivados, Joseph Borglin.
2. Die Methoden der organischen chemie, J. Houben, 1935.
3. Chemie der kohlen stoffverbindungen, Richter-Anschutz.
4. Electronic interpretations of organic chemistry, Edward Remik.
5. Macro y Semimicro métodos de la química orgánica. Manual de Laboratorio, Nicolás Cheronis, 1947.
6. Procesos industriales de síntesis orgánica, P.H. Groggins, 1953.
7. Tratado de química orgánica, Enrique V. Zappi.
8. Química orgánica, Ray Brewster.
9. Tratado moderno de físico-química, German y Daniels.
10. Handbook of chemistry and physics, Hodgman, 1943.
11. Norma IRAM Nº 12003.
Plaguicidas clorados. Métodos de determinación de cloro orgánico total (técnica de Stepanow), cloro inorgánico y cloro orgánico total corregido, diciembre 1956.
12. Análisis de alimentos, Winton y Winton, 1947.
13. Bioquímica analítica cuantitativa, Marenzi, Cardini, Banfi y Villalonga, 1947.

H. J. Martínez

Oscar Hassan

I N D I C E

Pág.

Del Stanford Research Institute.

Los símbolos aquí empleados corresponden a la notación de Lewis y Randall.

S = variación de entropía.

H = " del contenido calórico.

F = " de la energía libre.

S⁰, H⁰, F⁰, se hace referencia a estados normales de los gases a 1 atmósfera.

Tabla I.

Energías de unión a 25°C, en kilocalorías 6

Tabla II.

Energías de activación calculadas para las reacciones de los halógenos con el hidrógeno, en kilocalorías 11

Eyring, J. Am. Chem. Soc. 53, 2537, (1931)

Morris y Pease, J. Chem. Phys. 3, 796, (1935) ..

Eyring y Kassel, J. Am. Chem. 55, 2796, (1933).

Bodenstein, Z., Physik. Chem. 13, 56, (1894).
22, 1, (1897), 29, 295, (1898).

Tabla III.

Energías de activación calculadas para las reacciones de los halógenos con el metano en kilocalorías 13

Pease y Walz, J. Am. Chem. Soc. 53, 3728, (1931).

Sherman, Quimbb y Sutherland, J. Chem. Phys. 4, 732, (1936).

Vaughan y Rust, J. Org. Chem. 5, 449, (1940).

Ibiden, 5, 472, (1940), -6479, (1941).

Pats Amers. 2.246.082 (1941); 2.278.527-;
2.284.479; 2.284.482; 2.299.441 (1942).

Tabla IV.

Datos sobre la cloración de hidrocarburos y de clorohidrocarburos	17
---	----

Tabla V.

Datos sobre la cloración de cloruros de propilo y de butilo	17
---	----

Pat. Amer. 2.327.174 (1943).

Lewis y Randall. "Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances". McGraw Hill Book Company, Inc. New York 1923.

En 1950, la producción total de parafinas cloradas en los Estados Unidos, ascendió a 1800 millones de libras, o sea, mayor que la de todos los productos intermedio aromáticos, incluyendo el estireno, que se gasta en la industria del caucho y el anhídrido ftálico, empleado en la fabricación de resinas.

Hass y Marshall, Ind. Eng. Chem. 23, 252, (1931), Hass, Mc Bee y Weber, Ind. Eng. Chem. 27, 1190 (1935); 28, 333, (1936). Hass, Mc Bee y Hatch, Ind. Eng. Chem. 29, 1335, (1937).

Tabla VI.

Puntos de ebullición de los cloroalcanos	23
--	----

Tabla VII.

Cloración de parafinas, valores experimentales y calculados de la relación de isómeros a 300°C ..	25
---	----

Fig. Gráf. VIII.

Norma 3, halogenación.	27
-----------------------------	----

Fig. Gráf. IX.

Norma 7, halogenación	30
-----------------------------	----

Fig. Gráf. X.

Cloración del propano, a 300°C. Influencia de la presión sobre las velocidades relativas de cloración de los átomos de hidrógeno primarios y secundarios 31

Fig. Gráf. XI.

Curva de rectificación de los dicloropropanos ... 35

B.I.O.S. Final Rept., 929, ítem, 22.
B.I.O.S. Rept., XXVI - 11, ítem, 22.
B.I.O.S. Final Rept., 666, ítem, 22, I. G. Farben Uerdingen.
B.I.O.S. Final Rept., 1145, ítem 22, I. G. Farben Ludwigshafen.

Fig. Gráf. XII.

Cloración del benceno por sustitución (distribución de los productos de reacción) 42

Mc Mullin, Chem. Eng. Progress, 44, (3), 183, (1948)

Wiegandt y Lantos, Ind. Eng. Chem., 43, 2167, (1951).

De acuerdo con los datos de Burión, loc. cit. y Mc Mullin, loc. cit.

Mason y otros, J. Chem Soc., 1931, 3150.

Brunjes y Bogart, Pat. Amer. 2.470336 (1949).

Kharasch, J. Am. Che. Soc., 55, 2468, 2521, 2531 (1933); 56, 244, 712, 1212, 1643, 1782 (1934); 57, 2463 (1935); 59, 195, (1937).

Stoesser y Smith, Pat. Amer. 1.946.040 (1934).

Hass, Mc Bee y Hatch, Ind. Eng. Chem. 29, 1337 (1937).

Bigelow, Thompson y Tarrant, loc. cit.

Hass, Mc Bee y Weber, Ind. Eng. Chem., 28, 335,
(1936).

Cohen y Wassiljewa, Ber., 42, 3183 (1909).

Pease y Walz, J. Am. Chem. Soc., 53, 3728,
(1931).

La cloración de la resina colofonia y sus aplicaciones.

Objeto del presente trabajo.

GENERALIDADES.

GENERALIDADES. 1) Reseña histórica.

GENERALIDADES. 2) Parte teórica.

LA HALOGENACION.	1
LA CLORACION.	2
Teoría de las reacciones de halogenación.	4
TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DE HALOGENACION.	
Halogenación por sustitución. Estudio termodinámico.	5
Halogenación por adición. Estudio termodinámico.	7
Mecanismo y cinética de las reacciones de halogenación.	8
Reacciones de los halógenos con el hidrógeno.	9
Halogenación por sustitución.	12
Halogenación por adición.	15
Cloración de hidrocarburos y de clorohidrocarburos.	16
Estudio de las halogenaciones. Cloración de parafinas.	22
Halogenación con cloro gaseoso.	22
Normas para la halogenación de parafinas.	22

CONTENIDO

	<u>Pág.</u>
Normas para la cloración.	22
Reacciones de sustitución.	36
Halogenación de los ácidos clorocarboxílicos alifáticos.	36
Cloración en cadena lateral de los compuestos aromáticos.	37
Cloración en el núcleo de compuestos aromáticos.	39
Cloración del benceno en fase líquida.	40
Cloración del benceno en fase vapor.	44
Reacciones de adición de las olefinas. Regla de Markownikoff.	45
Cloración en presencia de catalizadores.	46
Cloraciones catalizadas por carbones porosos.	49
Cloraciones fotocatalíticas.	50
Halogenación. Su mecanismo. Cloración.	52
Cloración: Uso de solventes.	56
Relaciones entre la estructura y la reactividad de los halogenuros.	57
Colofonia. Sus ácidos.	58
Halogenación de los compuestos conteniendo un grupo alquilo.	59
PARTE EXPERIMENTAL. 1) Materias primas empleadas.	61
PARTE EXPERIMENTAL. 2) Análisis empleados.	67
PARTE EXPERIMENTAL. 3) Pruebas.	70-72
Aplicaciones Prácticas.	83
CONCLUSIONES.	85
BIBLIOGRAFIA.	88-89