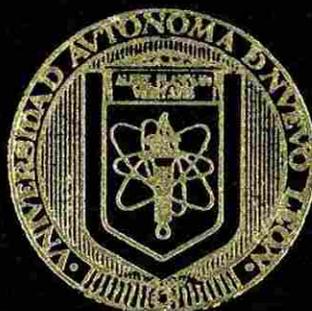


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



"OXIDACION DE LOS ACIDOS 2, 3, 4-TRIHIDROXIPEN-
TANODIOICOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS POR
PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO"

TESIS

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ORGANICA

PRESENTA:

JORGE OMAR ESCOBEDO CORDOVA

MONTERREY, N. L.

JULIO DE 1994

TM

Z5521

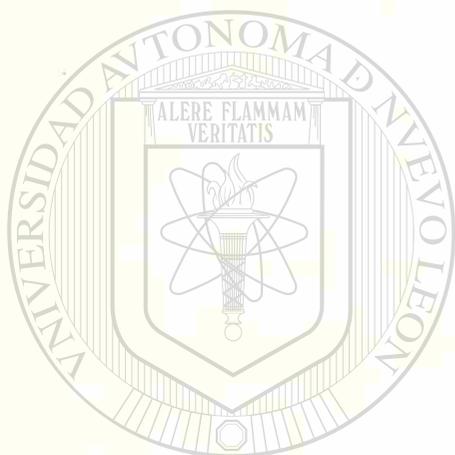
FCQ

1994

E8



1020074529



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



"OXIDACION DE LOS ACIDOS 2, 3, 4-TRIHIDROKIPEN-
TANODIOICOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS POR
PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO"

TESIS

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA

PRESENTA.

JORGE OMAR ESCOBEDO CORDOVA

MONTERREY N. L.

JULIO DE 1994

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**"OXIDACION DE LOS ACIDOS 2,3,4-TRIHIDROXIPEN-
TANODIOICOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS POR
PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO."**

T E S I S

**EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ORGANICA**

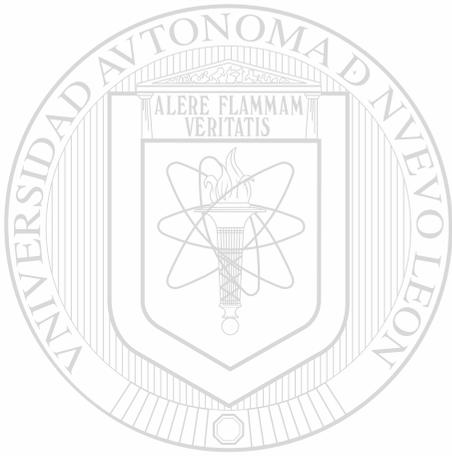
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

JORGE OMAR ESCOBEDO CORDOVA

MONTERREY, N. L.

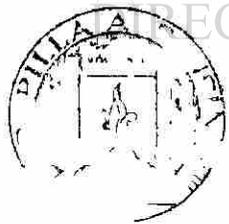
JULIO DE 1994

TM
Z51
FCQ
1114
E



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



BO 'DO TE. IS

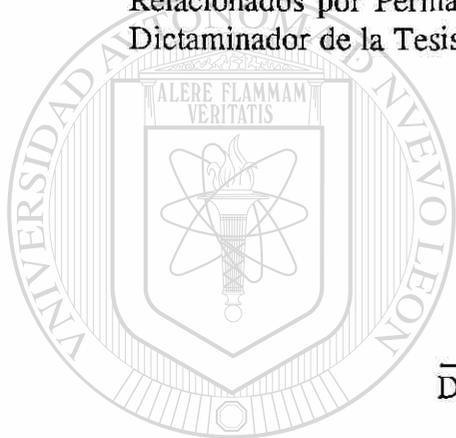
82778

Q. I. ANDRES CERDA ONOFRE.

Director

Presente.

La Tesis elaborada por el L. Q. I. Jorge Omar Escobedo Córdova intitulada "Oxidación de los Acidos 2,3,4-trihidroxipentanodioicos y Compuestos Relacionados por Permanganato en medio ácido" ha sido aceptada por el Comité Dictaminador de la Tesis.



ASESOR

DR. GABRIEL GOJON ZORRILLA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

SINODAL

SINODAL



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

DRA. NOEMI WAKSMAN

DR. JOSE MARIA VIADER

SINODAL

DR. ARMANDO GARCIA LUNA



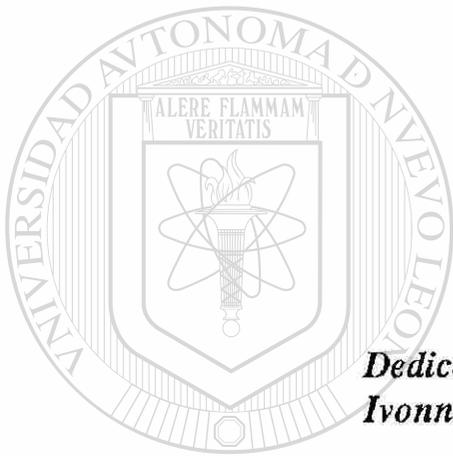
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Doy las Gracias a todas las personas que me apoyaron en la realización de este Trabajo y muy especialmente a mi Asesor el Dr. Gabriel Gójon Zorrilla quien me enseñó una brillante forma de razonar.

®



*Dedico este trabajo a mi hija Jéssica
Ivonne y a mi Esposa Martha.*

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

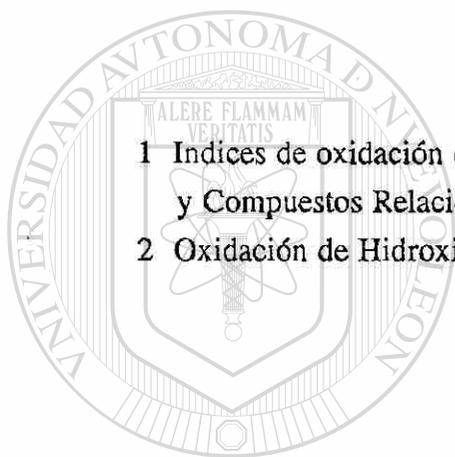
CONTENIDO

	Página
RESUMEN	5
CAPITULO I. INTRODUCCION	6
CAPITULO II. REACTIVOS, MATERIALES y METODOS	11
II.1 a) REACTIVOS	12
II.1 b) MATERIAL	14
II.1 c) EQUIPO	14
II.2 METODOLOGIA	15
II.2.1 OXIDACION DE ACIDO XILARICO POR PER- MANGANATO	15
II.2.2 OXIDACIÓN POR PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO DE LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO	16
<hr/>	
II.2.3 OXIDACION DE OTROS HIDROXIACIDOS Y COM- PUESTOS RELACIONADOS POR PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO	16
II.2.4 DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ACIDO FORMICO GENERADO DURANTE LA OXIDACION POR PERMANGANTO EN MEDIO ACIDO DEL ACIDO XILARICO Y LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO	18
CAPITULO III. RESULTADOS	21

III.1 OXIDACION DE ACIDO XILARICO POR PERMANGA- NATO	22
III.2 OXIDACION CON PERMANGANTO DE LAS LACTO- NAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO	25
III.3 DETERMINACION DEL ACIDO FORMICO GENERA- DO EN LA OXIDACIÓN POR PERMANGANTO DE ACIDO XILARICO Y LAS LACTONAS DE LOS ACI- DOS ARABINARICO Y RIBARICO	26
III.4 OXIDACION DE OTROS HIDROXIACIDOS Y COM- PUESTOS RELACIONADOS	27
CAPITULO IV: DISCUSION DE RESULTADOS	41
IV.1 OXIDACION DE HIDROXIACIDOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS	42
IV.2 OXIDACION DE ACIDO XILARICO	91
IV.3 OXIDACION DE LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO	96
IV.4 RUTAS DE OXIDACION DE HIDROXIACIDOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS	99
CAPITULO V. CONCLUSIONES	101
BIBLIOGRAFIA	105
ANEXO A: CURVAS DE VALORACION POTENCIOME- TRICA DEL ACIDO XILARICO Y LAS LACTO- NAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO	114

INDICE DE TABLAS.

TABLA	Página
1 Índices de oxidación de Ácidos 2,3,4-trihidroxipentanodioicos y Compuestos Relacionados	28
2 Oxidación de Hidroxiácidos	50



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



INDICE DE FIGURAS

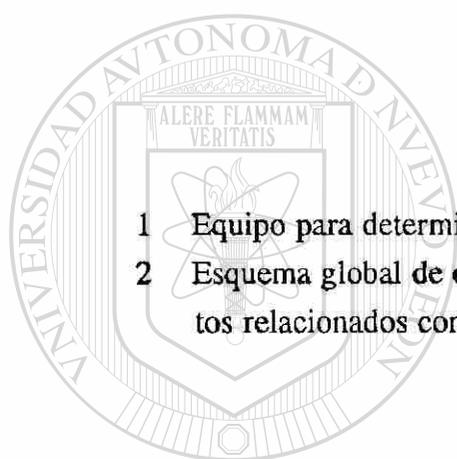


	FIGURA	Página
1	Equipo para determinación de Acido Fórmico	20
2	Esquema global de oxidación de hidroxiaácidos y compuestos relacionados con KMnO_4 en medio ácido	100

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



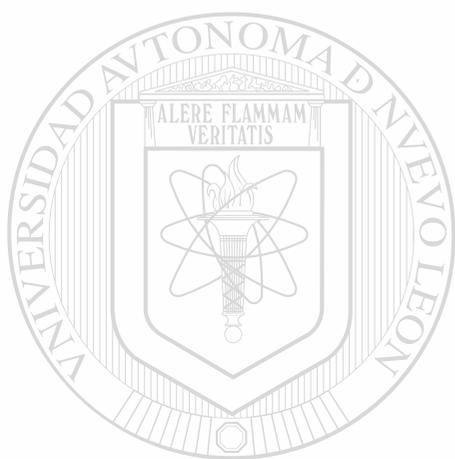
RESUMEN.

Los mecanismos de oxidación de sustratos orgánicos con permanganto en medio ácido son bastante complejos dada la cantidad de especies oxidantes que pueden derivarse de éste propiciando con esto la posibilidad de que ocurran varias reacciones oxidativas simultáneas.

En la oxidación de los ácidos 2,3,4-trihidroxipentanodioicos con permanganto en medio ácido, el producto de oxidación se identificó como ácido fórmico. Para el ácido xilárico se encontró que por cada mol de éste se producen 2.5 moles de ácido fórmico con un índice de oxidación de 9. Para las lactonas de los ácidos arabinárico y ribárico se producen 3 moles de ácido fórmico y su índice de oxidación es de 8. La diferencia en los índices de oxidación revela rutas de oxidación diferentes en ambos compuestos. En el caso del ácido xilárico se supone que la oxidación ocurre por dos rutas diferentes simultáneas pero de igual importancia mientras que en el caso de las lactonas opera una sola ruta de oxidación. Las reacciones clave involucradas en las rutas propuestas son: la descarboxilación oxidativa, la β -cetodescarboxilación, la oxidación vía endioles y la de compuestos 1,2-dicarbonílicos (tipo glioxal).

Se evalúan también los índices de oxidación de una serie de hidroxiaácidos y compuestos relacionados estableciendo un patrón de oxidación a fin de que puedan hacerse predicciones para la oxidación de compuestos similares.

En la mayoría de los casos evaluados el punto final en la determinación puede detectarse visualmente por lo que puede afirmarse que se desarrolló un método general para la determinación cuantitativa volumétrica (permanganométrica) de α -hidroxiaácidos y compuestos relacionados.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

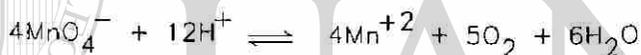
CAPITULO I. INTRODUCCION

INTRODUCCION.

El permanganato es un oxidante versátil y vigoroso, su reactividad depende en gran extensión de las condiciones de reacción a las cuales sea sometido (neutro, ácido o básico).

Las soluciones acuosas de permanganato son verdaderamente estables, excepto cuando éstas son fuertemente ácidas o básicas (1).

Según Ladbury (2) existe una considerable evidencia de que en muchas reacciones de MnO_4^- en medio ácido, parte de la oxidación es llevada a cabo por iones derivados de los estados tri- y tetravalentes del manganeso. Estos iones son formados por reacción entre los iones di- y heptavalentes. Los iones divalentes siempre están presentes en soluciones ácidas de permanganato como resultado del equilibrio:



su concentración puede ser modificada, ya sea por reducción directa del permanganato por un substrato oxidable o por adición deliberada de una sal de manganeso II.

La posibilidad de que ocurran varias reacciones oxidativas simultáneas en soluciones ácidas es bastante alta.

La oxidación directa por iones permanganato es una posibilidad, pero varios iones derivados de los estados de oxidación de Mn (III) y Mn (IV) tales como MnO^{+2} , MnO^+ , MnO_3^{-2} , etc. pueden oxidar también al sustrato.

Como se vé, los patrones de oxidación con permanganato son bastante complejos dada la cantidad de especies oxidantes que pueden derivarse de éste.

En el caso particular que nos interesa, que es la oxidación de los ácidos 2,3,4-trihidroxipentanodioicos, los antecedentes que se tienen para la oxidación del ácido xilárico por permanganato en medio ácido indican según el estudio realizado por P. Yúfera y col. (3) que este ácido no se comporta como el ácido oxálico en las condiciones de una volumetría normal sin exceso de oxidante ya que no se oxida

hasta CO_2 y H_2O . Ellos encontraron que en el desarrollo de la volumetría, la cual fue monitoreada potenciométricamente, la oxidación se detiene con un brusco salto en el potencial cuando se han incorporado sólo 9 electrones de oxidante (Del Permanganato al ácido xilárico), indicando con ello la formación de un producto intermedio.

La oxidación total del ácido xilárico hasta CO_2 corresponde a la hemirreacción:



ésto implica un requerimiento de 14 equivalentes para la oxidación total.

La oxidación total del ácido xilárico al igual que para otros hidroxiacidos es factible cuando se emplea un gran exceso de oxidante. Para la oxidación de los ácidos arabinárico y ribárico o sus lactonas no se tienen antecedentes.

De la revisión de los trabajos publicados sobre oxidaciones con permanganato en medio ácido para hidroxiacidos y compuestos relacionados se encontró que la extensión de la oxidación y el mecanismo de la misma dependen de las condiciones en las cuales ésta es efectuada.

La gran mayoría de las monografías publicadas están enfocadas al estudio de la reacción de oxidación desde el punto de vista cinético y mecanístico.

Uno de los estudios más antiguos es el publicado por Perdrix en 1897 (4) quién oxidó una serie de compuestos polihidroxicos con permanganato en medio ácido; en este estudio se determinó la estequiometría de la oxidación por cuantificación del CO_2 y HCOOH generados en la reacción. Ellos no intentaron explicar el mecanismo de oxidación sino establecer una "regla" para predecir la estequiometría de la reacción de oxidación.

En 1941 Allen y Ruben (5) estudiaron la oxidación con permanganato en medio ácido del ácido fumárico; establecieron la estequiometría de la reacción y trataron de explicar la procedencia del ácido fórmico generado, usando una técnica de marcado isotópico a fin de establecer los posibles intermediarios de oxidación.

Waters y col. publicaron una serie de trabajos en el período 1955 a 1963 (6,7,8,9,10). La mayoría de los trabajos reportados por estos autores estaban enfocados al estudio de la oxidación de compuestos orgánicos (alcoholes,

aldehídos, cetonas y ácidos) con Mn (III).

Para explicar los mecanismos de reacción, ellos postularon la formación de radicales libres, estableciendo los mecanismos de reacción con base en la evidencia cinética encontrada en sus experimentos.

Senent, Cuadrado y Sanz-García en el período de 1953 a 1958 estudiaron las oxidaciones de los ácidos malónico (11, 12, 13, 14), tartárico (15, 16, 17, 18, 19) y láctico (20, 21) desde el punto de vista cinético y lograron aislar el complejo formado en la etapa inicial de la oxidación del ácido tartárico.

Bakore y col. publicaron una serie de artículos en el período 1959 a 1970 donde tratan las oxidaciones de hidroxiácidos con permanganato y pirofosfato mangánico en medio ácido; ellos propusieron que hay una gran similitud en los mecanismos de oxidación de los ácidos tartárico (22, 23, 24), cítrico (25), mandélico (26) y láctico (27).

Kaylan, Sengupta y col. estudiaron la oxidación del glicol, ácido glicólico (28, 29) y sus derivados desde el punto de vista cinético. Ellos propusieron que la oxidación ocurre vía la formación de un éster mangánico.

Gupta y col. en el período 1957 a 1961 presentaron estudios cinéticos de las oxidaciones de ácido cítrico (30), oxálico y málico (31, 32); al igual que Waters, ellos propusieron que la oxidación ocurre a través de la formación de complejos con Mn (III).

Jáky y Simándi, monitorearon las reacciones de oxidación con permanganato en medio ácido mediante la técnica "Espectrometría de flujo detenido"; los compuestos involucrados fueron ácido fumárico (33), ácido maleico (33, 34), ácido acetilén-dicarboxílico (35, 36) y cis-2-buteno-1,4-diol (37). Todos estos compuestos contienen insaturaciones en su estructura y los autores afirmaron que la oxidación ocurre vía la formación de un intermediario cíclico con Mn (V), ya que según ellos el Mn (III) no ataca dobles enlaces.

La revisión de la información anterior no muestra un panorama muy claro en lo que se refiere a las oxidaciones con permanganato y es obvio que no hay congruencia o no se sigue un patrón en los criterios para asignar sus probables mecanismos, ya que todos se basan en la evidencia cinética, la cual en algunos casos es difícil de obtener debido a la rapidez con que ocurre la reacción de oxidación.

Por ello se consideró necesario evaluar el comportamiento en la oxidación de

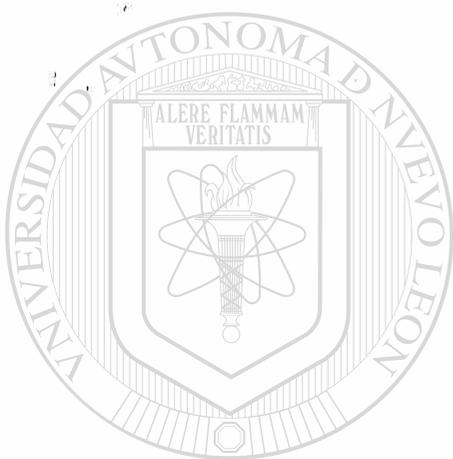
los ácidos 2,3,4-trihidroxipentanodioicos por permanganato en medio ácido para corroborar los antecedentes que se tienen en el caso del ácido xilárico y conocer el comportamiento de las lactonas de los ácidos L- arabinárico y D-ribárico, se incluyeron además una serie de hidroxiaácidos y compuestos relacionados a fin de establecer posibles intermediarios en la oxidación de los ácidos 2,3,4-trihidroxipentanodioicos y establecer una ruta o patrón de oxidación bajo condiciones específicas, contrastándola en la manera en que sea posible con la evidencia de los trabajos publicados al respecto.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Identificar y caracterizar el intermediario obtenido en la oxidación parcial de cada uno de los ácidos trihidroxipentanodioicos al tratarlos con permanganato en medio ácido.
 - Postular un mecanismo razonable que explique su comportamiento frente a la oxidación.
-
- Establecer un patrón de oxidación general para hidroxiaácidos y compuestos relacionados al someterlos a condiciones específicas de oxidación con permanganato en medio ácido.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para cumplir con los objetivos anteriores se determinaron los Índices de Oxidación (I.O.) de los ácidos 2,3,4-trihidroxipentanodioicos, se identificó como producto de la oxidación parcial al ácido fórmico y se estableció la estequiometría de la reacción. Así mismo, se obtuvieron los Índices de Oxidación de una serie de hidroxiaácidos y compuestos relacionados; en base a estos valores se proponen rutas de oxidación para finalmente generar un patrón de oxidación general para estos compuestos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO II. REACTIVOS, MATERIALES Y METODOS.

REACTIVOS, MATERIALES Y METODOS.

II.1 REACTIVOS Y MATERIALES.

a) Reactivos:

Los reactivos utilizados para la realización de esta investigación son los siguientes:

- Acido Xilárico. al 100.3 % (Sintetizado en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios Superiores, U.A.N.L. por Oxidación de D-Xilosa con HNO_3).
- γ -Lactona del Acido L-(+) Arabinárico. al 96.8 % (Sintetizada en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios Superiores, U.A.N.L. por Oxidación de L-Arabinosa con HNO_3).
- γ -Lactona del Acido Ribárico. al 99.4 % (Sintetizada en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios Superiores, U.A.N.L. por Oxidación de L-Ribosa con HNO_3).
- Acido Fórmico al 88%, Solución acuosa. (Productos Químicos Monterrey).
- Acido Glicólico al 95 % (Aldrich Chemical Co.).
- Acido Glioxílico monohidratado al 98 % (Aldrich Chemical Co.).
- Glioxal, trímero dihidratado al 98 % (Aldrich Chemical Co.).
- Acido Tartrónico al 98 % (Aldrich Chemical Co.).

- Acido α -Hidroxiisobutírico al 96 % (Aldrich Chemical Co.).
- Acido Dihidroxifumárico Hidrato al 98 % (Aldrich Chemical Co.).
- Acido D-Tartárico al 99 % (Aldrich Chemical Co.).
- Acido L-Tartárico al 99 % (Aldrich Chemical Co.).
- Acido L-Ascórbico al 99 % (Aldrich Chemical Co.)
- Acido DL-Málico al 99 % (Aldrich Chemical Co.).
- Acido DL-Mandélico al 99 % (Aldrich Chemical Co.).
- Acido DL- β -Fenil láctico (Sigma Chemical Co.).
- Acido Sácárico, Sal Potásica .(Sigma Chemical Co.)
- Acido (-)-Quínico (Sigma Chemical Co.).

-
- D (-) Pantoíllactona (Sigma Chemical Co.).
 - Permanganato de Potasio (Productos Químicos Monterrey).
 - Oxalato de Sodio dihidratado (Productos Químicos Monterrey).
 - Sulfato de Manganeso (II) (Productos Químicos Monterrey).
 - Carbonato de Sodio (Productos Químicos Monterrey).
 - Acido Sulfúrico al 98 % (Productos Químicos Monterrey).
 - Agua Destilada (Laboratorios Monterrey).

Material:

- Bureta de 50 mL.
- Vasos de precipitados de 100, 400 y 600 mL.
- Matraces volumétricos de 100, 500 y 1000 mL.
- Pipetas volumétricas de 1, 5, 10 y 25 mL.
- Pipetas graduadas de 5 y 10 mL.
- Matraces Kitasato de 500 mL.
- Probeta de 25, 100 y 250 mL.
- Embudo Gooch de vidrio sinterizado.
- Termómetro con escala de -10 a 150 °C.

-
- Equipo para determinación de Acido Fórmico (Fig. 1)

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

e) Equipo:

- Balanza Analítica Marca Mettler.
- Potenciómetro Marca Beckman, equipado con electrodo de Platino.
- Parrilla con agitación y calentamiento Marca. Corning.

II.2 METODOLOGIA.

II.2.1 OXIDACION DE ACIDO XILARICO CON PERMANGANATO.

La oxidación del ácido xilárico con permanganato se llevó a cabo de manera parcial y total. Los dos procedimientos se realizaron de acuerdo a lo descrito por P. Yúfera (3).

Los procesos se describen a continuación:

a) OXIDACION PARCIAL.

Se pesaron aproximadamente 100 mg de ácido xilárico y se disolvieron en 200 mL de agua destilada. Se agregaron después 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla se calentó entre 95 y 98 °C; una vez alcanzada esta temperatura, se empezó a titular con una solución de KMnO_4 0.1 N previamente estandarizada. La titulación se siguió potenciométricamente hasta llegar al punto final donde se observó un incremento brusco de potencial.

Durante el experimento la temperatura se mantuvo entre 95 y 98 °C, con agitación muy vigorosa y las adiciones de oxidante fueron de 0.5 mL para una estabilización rápida del potencial; en las proximidades del punto de equivalencia las porciones añadidas fueron de 0.1 mL.

b) OXIDACION TOTAL.

Se pesaron 50 mg de ácido xilárico y se introdujeron en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, después se añadieron 100 mL de KMnO_4 0.1 N y 20 mL de ácido sulfúrico 9 M. La mezcla se calentó en un baño a una temperatura de 40 ± 2 °C durante 90 minutos, transcurrido este tiempo, se agregó un volumen de

ácido oxálico exactamente equivalente a los 100 mL de KMnO_4 adicionados. Se calentó la mezcla hasta casi ebullición y se tituló el exceso de ácido oxálico con KMnO_4 0.1 N. El volumen de KMnO_4 0.1 N consumido en esta valoración contiene los miliequivalentes de KMnO_4 que el ácido xilárico requiere para su oxidación total.

II.2.2. OXIDACION POR PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO DE LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO.

a) OXIDACION PARCIAL.

Para la oxidación parcial de estos compuestos se siguió el mismo procedimiento reportado por P. Yúfera (3), descrito en el punto II.2.1 inciso a).

b) OXIDACION TOTAL.

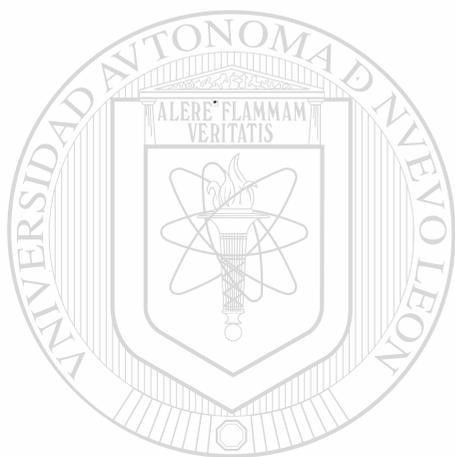
La oxidación total de estos compuestos se llevó a cabo según el procedimiento reportado por P. Yúfera (3), y descrito en el punto II.2.1 inciso b).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

II.2.3 OXIDACION DE OTROS HIDROXIACIDOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS POR PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO.

Con el fin de determinar un patrón de comportamiento y encontrar posibles intermediarios en la reacción de oxidación del ácido xilárico y las lactonas de los ácidos arabinárico y ribárico, se llevó a cabo la oxidación de una serie de hidroxilácidos y compuestos relacionados según el procedimiento reportado por P.

Yúfera (3), descrito en el punto II.2.1 inciso a). A continuación se enuncian los compuestos que fueron oxidados de esta manera: ácido fórmico, ácido glioxílico (monohidrato), ácido glicólico, ácido tartrónico, ácido dihidroxifumárico, ácido α -hidroxiisobutírico, ácido ascórbico, ácido D-tartárico, ácido L-tartárico, γ -lactona del ácido (DL)-pantoico (pantoillactona), ácido (DL)- β -fenil láctico, ácido (DL)-málico, ácido (DL)-mandélico, ácido D-sacárico (sal potásica), glioxal (trímero), y glicolaldehído.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

II.2.4 DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ACIDO FORMICO GENERADO DURANTE LA OXIDACION POR PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO DEL ACIDO XILARICO Y LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO

De los métodos reportados para la determinación de ácido fórmico, se eligió el método de titulación Redox en lugar del de titulación Acido-Base, dado el tipo de reacción que se está estudiando. Se tomó como procedimiento base el reportado en la "Encyclopedia of Chemical Analysis" (38); éste tuvo que ser modificado para poder llevar a cabo la determinación en la mezcla resultante de oxidación de cada uno de los compuestos antes mencionados y el procedimiento es el siguiente:

Los compuestos involucrados se oxidaron parcialmente por KMnO_4 en medio ácido bajo las condiciones de P. Yúfera (temperatura de reacción: 90 - 95 °C, volumen de mezcla: 200 mL, volumen de ácido sulfúrico concentrado: 5 mL). Las reacciones de oxidación se realizaron en un matraz provisto de un condensador unido a su vez a un matraz colector conteniendo 80 mL de una solución de carbonato de sodio al 5 % p/v. El oxidante fue añadido por medio de una bureta unida al matraz de reacción.

La oxidación se llevó hasta el punto de equivalencia (Determinado visualmente), la solución resultante se enfrió a aproximadamente 50 °C, después de esto se añadieron 12 g. de carbonato de sodio disueltos en 45 mL de agua destilada (éste es usado para alcalinizar el medio de reacción y precipitar el óxido de manganeso (II)). una vez hecho lo anterior, el sólido precipitado se eliminó por filtración a través de un embudo de vidrio sinterizado (La presencia de manganeso II en el medio de reacción interfirió en la determinación del ácido fórmico, ya que al añadir permanganato para oxidar el ácido fórmico, se lleva a cabo preferentemente la reacción con el manganeso II para formar MnO_2 . Esta reacción se conoce como reacción de Guyard). En la solución resultante, el contenido de ácido fórmico se determinó por oxidación con KMnO_4 según el siguiente procedimiento:

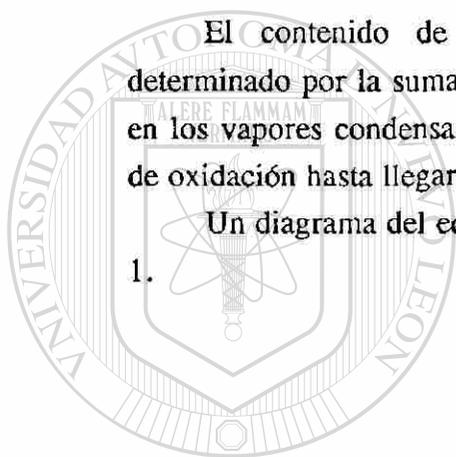
La mezcla de reacción se calentó a 70 °C, se añadió KMnO_4 0.1 N, hasta asegurarse de tener un exceso presente (permanencia del color púrpura), los

vapores liberados durante la oxidación los cuales se colectaron en la solución de Na_2CO_3 al 5% p/v se trataron de la misma manera; se encontró que un volumen de 50 mL de oxidante era suficiente para tener un exceso de éste en dicha fracción. Después de esta operación ambas soluciones se calentaron entre 70 y 80 °C por espacio de 15 a 20 minutos; después de este período, se añadió un exceso de oxalato de sodio 0.1 N y el ácido suficiente (H_2SO_4 conc.) para acidificar el medio de reacción, ésto se observó claramente con la disolución del MnO_2 (sólido café) que se encontraba presente.

El exceso de oxalato de sodio fue titulado con KMnO_4 0.1 N, manteniendo la mezcla de reacción entre 80 y 90 °C.

El contenido de ácido fórmico generado durante la oxidación, fue determinado por la suma de las cantidades encontradas en la mezcla de reacción y en los vapores condensados y colectados que fueron liberados durante la reacción de oxidación hasta llegar al punto de equivalencia.

Un diagrama del equipo utilizado para la determinación se muestra en la Fig. 1.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



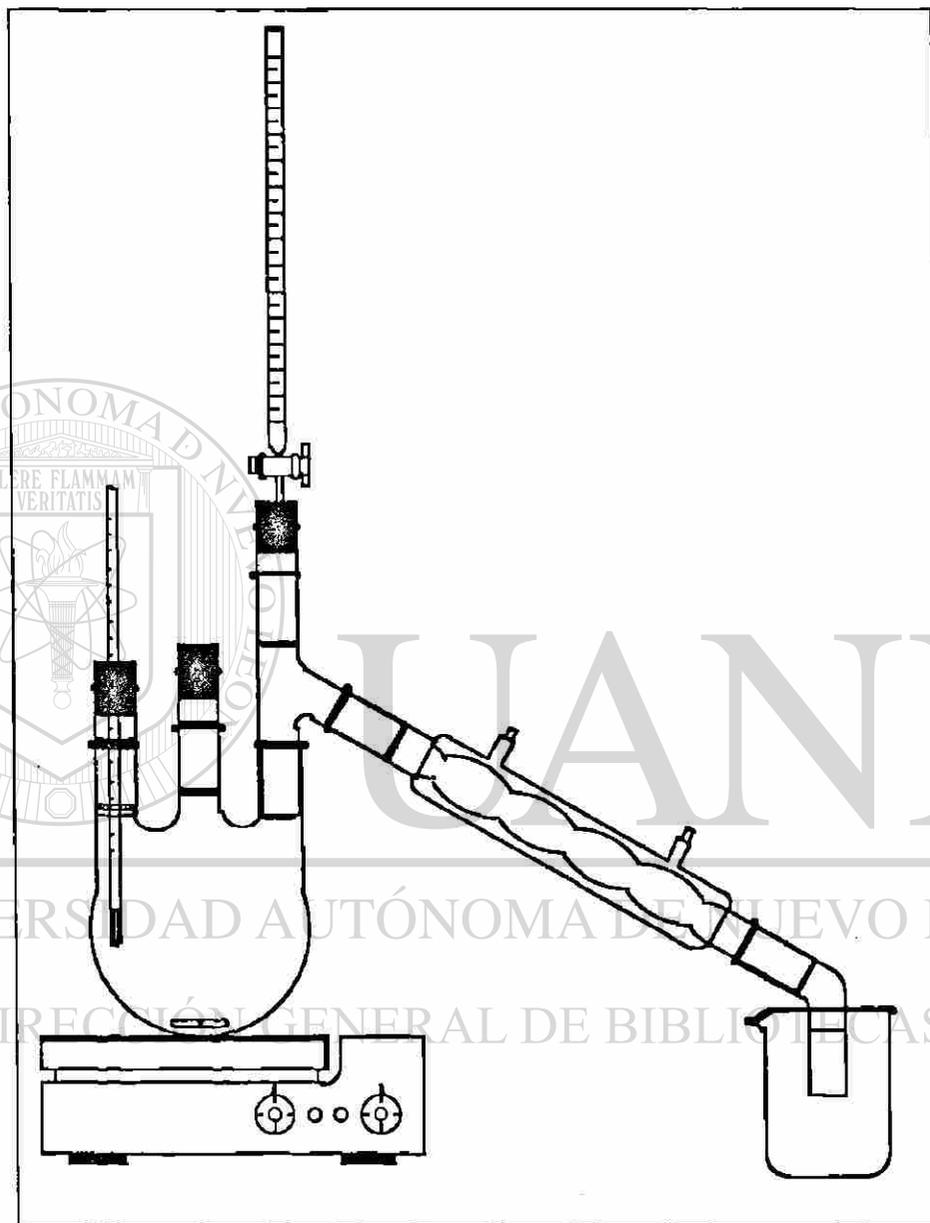
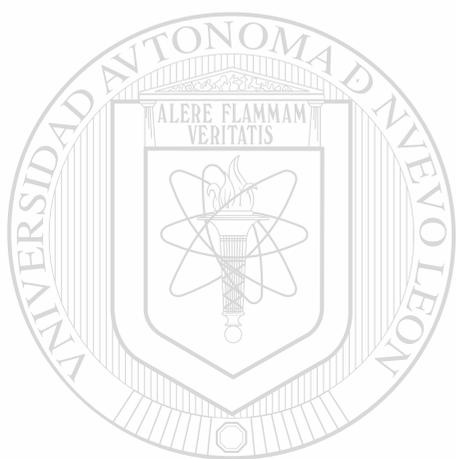


FIGURA 1: EQUIPO PARA DETERMINACION DE ACIDO FORMICO



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO III. RESULTADOS

III.1 OXIDACION DE ACIDO XILARICO POR PERMANGANATO.

a) OXIDACION PARCIAL.

La oxidación parcial del ácido xilárico se llevó a cabo según el procedimiento reportado por P. Yúfera (3) monitoreando el proceso potenciométricamente. Una vez preparada la mezcla de reacción, ésta se calentó hasta 95-98 °C, sin embargo debido a la agitación vigorosa que se mantuvo durante todo el proceso, hubo una disminución en la temperatura, manteniéndose en todos los experimentos efectuados entre 90 y 95 °C.

Al inicio de la titulación, la decoloración de la solución de permanganato añadida fue lenta, después llegó a ser relativamente rápida, sin embargo al acercarse al punto de equivalencia ésta se tornó mucho más lenta, lo que obligó a disminuir el volumen de adición del permanganato. La estabilización en la lectura del potencial sufrió el mismo comportamiento, en la cercanía al punto de equivalencia hubo necesidad de esperar hasta 20 minutos para que se estabilizara la lectura. Una vez que se llegó al punto de equivalencia, hubo un incremento brusco en el potencial (aumentó de 450 hasta 1080 mV. aproximadamente). En este punto la mezcla de reacción presentó una ligera coloración rosada, después de este punto, la adición de más permanganato tornó la solución turbia y de color café-amarillento, el potencial permaneció casi constante.

Al terminar la reacción de oxidación, con el registro del volumen de KMnO_4 añadido y las lecturas del potencial tomadas en cada adición se generó la gráfica vol. KMnO_4 (mL) Vs. potencial (mV.), a partir de ésta se determinó el volumen de oxidante en el punto de equivalencia. La curva de valoración se muestra en el Anexo A.

El Índice de Oxidación (I.O.), se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{I.O.} = \frac{(V)(N)(P.F.)}{m} \quad (1)$$

Donde:

- V = Vol. de KMnO_4 consumido en la titulación al llegar al punto de equivalencia expresado en mL.
 N = Normalidad del KMnO_4 usado en la titulación.
 P.F. = Peso fórmula del compuesto ensayado, en éste caso es igual a 180 mg/mmol.
 m = Masa del compuesto ensayado, expresado en mg.

El Índice de Oxidación (I.O.) obtenido para el ácido xilárico fue de 8.7 ± 0.3 , es decir tiende a 9.

La adición de iones Mn^{+2} aumentó la velocidad con que desaparece el color púrpura sin afectar el Índice de Oxidación.

b) OXIDACION TOTAL.

La oxidación total se llevó a cabo según el procedimiento reportado por P. Yúfera (3).

El ácido xilárico se oxidó en presencia de un exceso de KMnO_4 y a una temperatura de 40 ± 2 °C, por espacio de 90 minutos.

Durante este tiempo se observó la formación de MnO_2 en la mezcla de reacción, al término de este período se adicionó una cantidad de oxalato de sodio equivalente al permanganato adicionado al inicio de la oxidación, la mezcla se calentó a ebullición y se tituló el exceso de oxalato con permanganato de potasio. El volumen de KMnO_4 consumido en esta última titulación es el que el ácido xilárico consumió para su oxidación total.

La ecuación empleada para la determinación del Índice de Oxidación total

es la siguiente:

$$I.O. = \frac{(N_1(V_2 + V_1)) - (N_2)(V_3)(P.F.)}{m} \quad (2)$$

Donde:

- N_1 = Normalidad de $KMnO_4$ usado en el proceso de oxidación.
 N_2 = Normalidad del $Na_2C_2O_4$.
 V_1 = Vol. de $KMnO_4$ consumido en la titulación del $Na_2C_2O_4$ expresado en mL.
 V_2 = Vol. de $KMnO_4$ añadido para la oxidación del compuesto expresado en mL.
 V_3 = Vol. de $Na_2C_2O_4$ equivalente a V_2 , expresado en mL.
 P.F. = Peso Fórmula del compuesto oxidado, en este caso es igual a 180 mg/mmol.
 m = Masa del compuesto oxidado, expresada en mg.

El Índice de Oxidación total encontrado para el ácido xilárico según el procedimiento anterior fue de 14.2 a 14.4, es decir, tiende a 14.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

III.2 OXIDACION POR PERMANGANATO DE LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO.

a) OXIDACION PARCIAL.

La oxidación por KMnO_4 en medio ácido de las γ -lactonas de los ácidos arabinárico y ribárico según el procedimiento reportado por P. Yúfera siguió un comportamiento similar al descrito en el punto III.1 inciso a), sin embargo la reacción fue más lenta (la decoloración del KMnO_4 fue lenta al igual que la estabilización del potencial), en la cercanía al punto de equivalencia la estabilización del potencial requirió de 30 a 45 minutos después de cada adición.

El cambio en el potencial al llegar al punto de equivalencia fue de aproximadamente 450 a 1100 mV, similar al que se obtuvo para el ácido xilárico y al igual que en éste, la mezcla de reacción en este punto presentó una ligera coloración rosada, la adición de más KMnO_4 tornó la solución morada-grisácea precipitando MnO_2 , el potencial en este punto permaneció casi constante. Las curvas de valoración se muestran en el Anexo A.

Los índices de oxidación encontrados para estos compuestos según la ecuación (1) son los siguientes:

Compuesto	I.O.	σ	n
Lactona del Ac. Arabinárico	8.3	0.3	5
Lactona del Ac. Ribárico	7.9	0.2	5

Los índices de oxidación en ambos compuestos según el procedimiento anterior tienden a 8.

Con el fin de disminuir el tiempo de oxidación, se trabajó con un 50 % más de la cantidad de ácido sulfúrico especificado en las mezclas de reacción, sin embargo, no hubo reducción en el tiempo de oxidación. La adición de iones Mn^{+2} aceleró la oxidación al inicio pero no cambió el índice de oxidación.

a) OXIDACION TOTAL.

El comportamiento durante la oxidación total según el procedimiento reportado por P. Yúfera, para estos compuestos fue similar al descrito en el punto III.1 inciso b), los índices de oxidación obtenidos para estos compuestos según la ecuación (2) son los siguientes:

Compuesto	I.O.
Lactona del Ac. Arabinárico	14.0 - 14.2
Lactona del Ac. Ribárico	14.1 - 14.2

en ambos compuestos el índice de oxidación total tiende a 14.

III.3 DETERMINACION DEL ACIDO FORMICO GENERADO EN LA OXIDACION POR PERMANGANATO DE ACIDO XILARICO Y LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO.

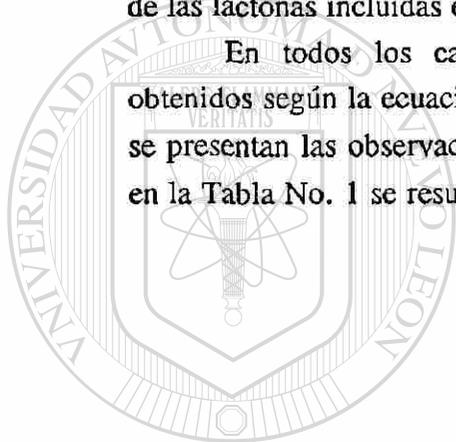
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Compuesto	Moles de HCOOH por Mol de Compuesto
Acido xilárico	2.48 - 2.54
Lactona del ácido arabinárico	3.08 - 3.13
Lactona del ácido ribárico	2.96 - 3.05

III.4. OXIDACION DE OTROS HIDROXIACIDOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS.

Debido a que el punto final en las oxidaciones con KMnO_4 determinado visualmente fue mucho más rápido que con el potenciómetro, y no encontrando diferencia entre los dos métodos, se optó por llevarlas a cabo visualmente. En general, en la mayoría de los compuestos ensayados, la oxidación con KMnO_4 fue relativamente rápida y el punto final estuvo bien definido; la excepción ocurrió en el caso del ácido fórmico el cual fue difícil de oxidar bajo estas condiciones y en el de las lactonas incluídas en esta serie, donde la velocidad de oxidación fue lenta.

En todos los casos los índices de oxidación reportados aquí fueron obtenidos según la ecuación (1) dada en el apartado III.3 inciso a). A continuación se presentan las observaciones efectuadas para la serie de compuestos ensayados y en la Tabla No. 1 se resumen los resultados obtenidos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



TABLA 1: INDICES DE OXIDACION DE ACIDOS 2,3,4-TRIHIDROXIPENTANODIOICOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS.

Compuesto	Fórmula Condensada	I.O. Exp.	σ	n	I.O. Teórico	Hemirreacción de Oxidación
Ac. Xilárico	$C_5H_8O_7$	8.7	0.3	5	14	$2C_5H_8O_7 + 6H_2O \rightarrow 5CO_2 + 5H_2CO_2 + 18H^+ + 18e^-$
Lac. Ac. Arabinárico	$C_5H_6O_6$	8.3	0.3	5	14	$C_5H_6O_6 + 4H_2O \rightarrow 2CO_2 + 3H_2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$
Lac. Ac. Ribárico	$C_5H_6O_6$	7.9	0.2	5	14	$C_5H_6O_6 + 4H_2O \rightarrow 2CO_2 + 3H_2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$

TABLA 1: (CONTINUACION)

Compuesto	Fórmula Condensada	I.O. Exp.	I.O. Teórico	Hemirreacción de Oxidación
Acido Fórmico	H_2CO_2	-	2	$H_2CO_2 \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$
Acido Glicólico	$C_2H_4O_3$	3.8 - 4.0	6	$C_2H_4O_3 + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2CO_2 + 4H^+ + 4e^-$
Glicolaldehído	$C_2H_2O_3$	6.0 - 6.3	8	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Ac. Glioxílico	$C_2H_2O_3$	1.8 - 2.0	4	$C_2H_2O_3 + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$
Glioxal (Trímero)	$C_6H_{10}O_8$	6.0 - 6.2	12	$C_6H_{10}O_8 + 4H_2O \rightarrow 6H_2CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Ac. Tartrónico	$C_3H_4O_5$	4.1 - 4.3	6	$C_3H_4O_5 + H_2O \rightarrow 2CO_2 + H_2CO_2 + 4H^+ + 4e^-$
Ac. Dihidroxiúmicónico	$C_4H_4O_6$	5.7 - 6.0	8	$C_4H_4O_6 + 2H_2O \rightarrow 3CO_2 + H_2CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Ac. D-Tartárico	$C_4H_6O_6$	6.0 - 6.2	10	$C_4H_6O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Ac. L-Tartárico	$C_4H_6O_6$	5.8 - 6.2	10	$C_4H_6O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Ac. Ascórbico	$C_6H_8O_6$	12.0 - 12.2	20	$C_6H_8O_6 + 6H_2O \rightarrow 2CO_2 + 4H_2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$
Ac. DL-Málico	$C_4H_6O_5$	8.2 - 8.3	12	$C_4H_6O_5 + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$
Ac. Sacárico	$C_6H_{10}O_8$	11.8 - 12.1	18	$C_6H_{10}O_8 + 4H_2O \rightarrow 3CO_2 + 3H_2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$
Ac. (-) Quínico	$C_7H_{12}O_6$	22.1 - 22.3	28	$C_7H_{12}O_6 + 8H_2O \rightarrow 4CO_2 + 3H_2CO_2 + 22H^+ + 22e^-$
Ac. DL-β-feniláctico	$C_9H_{10}O_3$	5.8 - 6.0	40	$C_9H_{10}O_3 + 2H_2O \rightarrow C_7H_6O + CO_2 + H_2CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Ac. α-hidroxiisobutírico	$C_4H_8O_3$	1.8 - 2.0	18	$C_4H_8O_3 \rightarrow CO_2 + C_3H_6O + 2H^+ + 2e^-$
Ac. Mandálico	$C_8H_8O_3$	2.0 - 2.3	30	$C_8H_8O_3 \rightarrow C_7H_6O + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$
γ-Lactona del Acido Pantoico	$C_6H_{10}O_3$	3.8 - 4.1	28	$C_6H_{10}O_3 + 2H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_3 + CO_2 + 4H^+ + 4e^-$

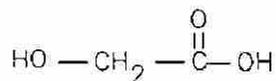
I.O. Exp.: Obtenido bajo cond. de Ox. de P. Yúfera (3)

I.O. Teórico: Considerando ox. total hasta CO_2

a) ACIDO FORMICO (HCOOH)

La oxidación de este compuesto ocurrió muy lentamente (La decoloración de adiciones de 0.1 mL de solución de KMnO_4 tardaba entre 5 y 10 minutos), además en los vapores desprendidos se percibió un fuerte olor a ácido fórmico. No se llegó a un punto final definido. En el proceso monitoreado potenciométricamente, al agregar el KMnO_4 el potencial aumentó pero, después de un período de 10 a 20 minutos, éste regresó a su valor inicial.

b) ACIDO GLICOLICO.

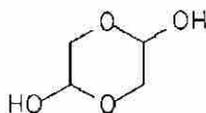


La oxidación de este ácido fue lenta (La decoloración de adiciones de 0.1 mL de solución de KMnO_4 tardaba alrededor de 1 minuto) al inicio de la reacción; sin embargo después de tres adiciones, ésta se tornó más rápida (Intervalos de 3 segundos) y llegó a un punto final bien definido. El índice de oxidación obtenido fue de 4. La hemirreacción que cumple con este valor es la siguiente:



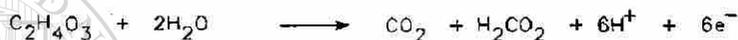
La adición de Mn^{+2} no alteró el índice de oxidación pero sí aceleró la reacción al inicio.

c) GLICOLALDEHIDO.



La oxidación del dímero del glicolaldehído fue rápida (La decoloración de adiciones de 0.1 mL de solución de KMnO_4 tardaba alrededor de 5 segundos). Se obtuvo un punto final definido, el cual se detectó visualmente.

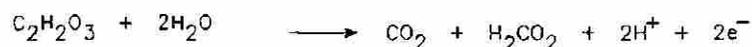
El índice de oxidación obtenido fue de 6. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:



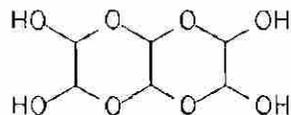
d) ACIDO GLIOXILICO.



Como en la mayoría de los casos la etapa inicial de decoloración del KMnO_4 fue lenta (intervalos de 1 minuto aproximadamente entre cada adición de KMnO_4); después de esta etapa, la oxidación fue rápida (intervalos de 5 segundos), con un punto final definido el cual se detectó visualmente. La adición de MnSO_4 no alteró el índice de oxidación, pero sí aumentó la velocidad de reacción al inicio de la titulación. El índice de oxidación obtenido fue de 2. La hemirreacción que cumple con este valor es:



e) GLIOXAL.



La oxidación de este compuesto (en la forma de trímero hidratado) fue relativamente rápida (intervalos de menos de 1 minuto entre adiciones) y con un punto final bien definido; éste fue detectado visualmente. El Índice de Oxidación obtenido fue de 6. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es la siguiente:



f) ACIDO TARTRONICO.



i) La oxidación de este ácido fue lenta en la primera adición de $KMnO_4$ (Alrededor de 1 minuto) tornándose rápida en las siguientes adiciones. El proceso fue monitoreado potenciométricamente. Al llegar al punto de equivalencia se produjo un "salto" de potencial de 470 a 900 mV. En este punto la solución fue ligeramente rosada. El Índice de Oxidación obtenido en este punto fue de 4.

ii) La adición de $MnSO_4$ a la mezcla de reacción aceleró la decoloración

inicial del permanganato, pero no tuvo efecto sobre el Índice de Oxidación.

iii) La presencia de HCOOH (ácido fórmico) y MnSO₄ desde el inicio de la oxidación del ácido tartrónico generó el siguiente comportamiento:

El proceso de oxidación fue monitoreado potenciométricamente: el valor inicial del potencial fue de -400 mV; al agregar KMnO₄, el potencial se incrementaba hasta +200 mV., pero después de cinco minutos éste regresaba a su valor inicial (-400 mV.). La decoloración del KMnO₄ fue rápida hasta que se alcanzó un Índice de Oxidación de 4. A partir de este punto, la decoloración del KMnO₄ fue muy lenta, y a medida que se añadía más KMnO₄, el cambio en la coloración fue más lento, formándose un precipitado negro después de cada adición.

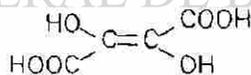
El cambio de potencial, una vez que el KMnO₄ se decoloró totalmente fue de +400 a -250 mV.

El Índice de Oxidación obtenido fue de 4. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
g) ACIDO DIHIDROXIFUMARICO. ®

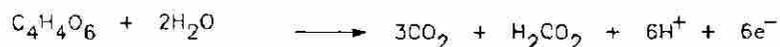
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



La oxidación de este ácido fue rápida; sin embargo, no se obtuvieron resultados reproducibles. Se observó muy detenidamente el comportamiento de este sistema, viéndose que al agregar el hidroxiaácido a la mezcla de reacción se producía efervescencia (abundante desprendimiento de burbujas, probablemente CO₂).

Por esta razón se hizo una modificación al procedimiento de oxidación; dicha modificación consistió en añadir el hidroxiaácido en porciones a un exceso de

KMnO₄ hasta su decoloración; después de decolorar la solución se añadió más KMnO₄ y se agregó otra porción de hidroxiaácido. Esto se repitió hasta dejar una pequeña porción. Cuando se añadió la última porción, la titulación se efectuó normalmente. Los valores del Índice de Oxidación obtenidos de esta manera fueron reproducibles. El Índice de Oxidación obtenido fue de 6. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es la siguiente:



b) ACIDOS D- Y L- TARTARICO.



La oxidación de estos dos ácidos fue rápida (intervalos de decoloración de KMnO₄ de 5 segundos entre adiciones); el Índice de Oxidación encontrado para ambos fue similar. La detección del punto final se llevó a cabo potenciométricamente y visualmente. No se encontraron diferencias significativas entre los valores obtenidos de una manera u otra.

Se determinó el equivalente de neutralización de estos compuestos con el fin de detectar la presencia de impurezas que pudieran afectar los Índices de Oxidación ya que en las primeras oxidaciones efectuadas para estos ácidos, los Índices de Oxidación obtenidos fueron dudosos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

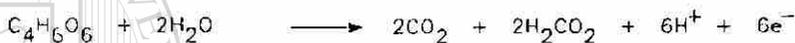
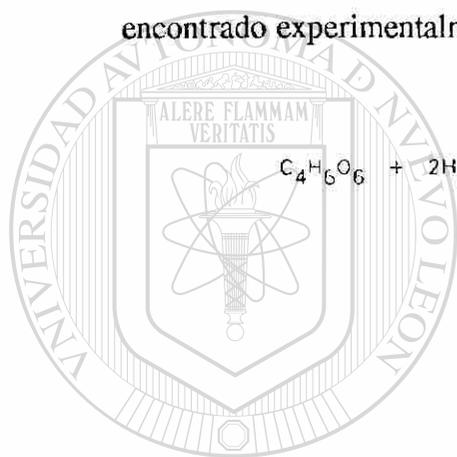
Equivalente de Neutralización

	Experimental	Teórico
Acido L-Tartárico	76.6	75.0
Acido D-Tartárico	76.6	75.0

Los Indices de Oxidación encontrados son los siguientes:

	<u>I. O.</u>
Acido L-Tartárico	5.8 - 6.2
Acido D-Tartárico	6.0 - 6.2

La hemirreacción de oxidación que cumple con el Índice de Oxidación encontrado experimentalmente para ambos compuestos es la siguiente:



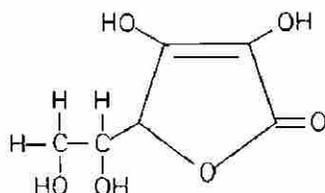
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

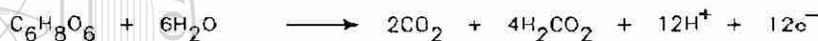


i) ACIDO L-ASCORBICO.

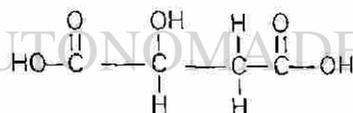


La oxidación de este compuesto fue rápida (intervalos de decoloración de KMnO_4 de 5 segundos entre adiciones), la detección del punto final se realizó potenciométricamente y visualmente, los valores encontrados de una u otra manera fueron similares.

El Índice de Oxidación obtenido fue de 12. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:

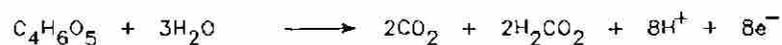


j) ACIDO DL-MALICO.

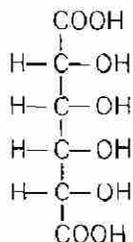


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La oxidación de este compuesto fue rápida (intervalos de decoloración de KMnO_4 de 5 segundos entre adiciones), la detección del punto final se efectuó visualmente. El Índice de Oxidación obtenido fue de 8. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:



k) ACIDO SACARICO.



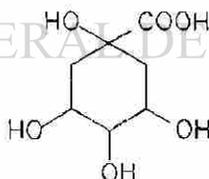
La reacción de oxidación de este compuesto fue lenta (intervalos de decoloración de KMnO_4 de 1 minuto entre adiciones) al inicio de la titulación, después fue rápida. El punto final se detectó visualmente. El Índice de Oxidación que cumple con este valor es:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

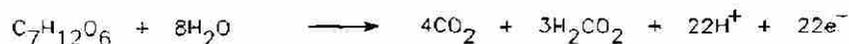
l) ACIDO QUINICO.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

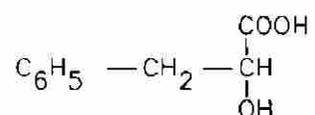


La reacción de oxidación fue lenta (intervalos de decoloración de KMnO_4 de 1 minuto entre adiciones) al inicio de la titulación, después fue más rápida y en la cercanía al punto final fue aún más lenta. El punto final se detectó visualmente.

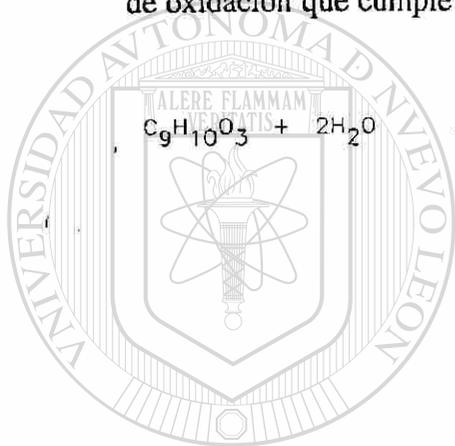
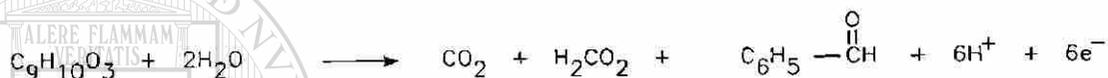
El Índice de Oxidación encontrado fue de 22. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:



m) ACIDO (DL)- β -FENILLACTICO.



La oxidación de este compuesto transcurrió normalmente. El punto final se detectó visulamente. El Índice de Oxidación obtenido fue de 6. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:



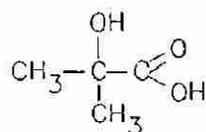
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

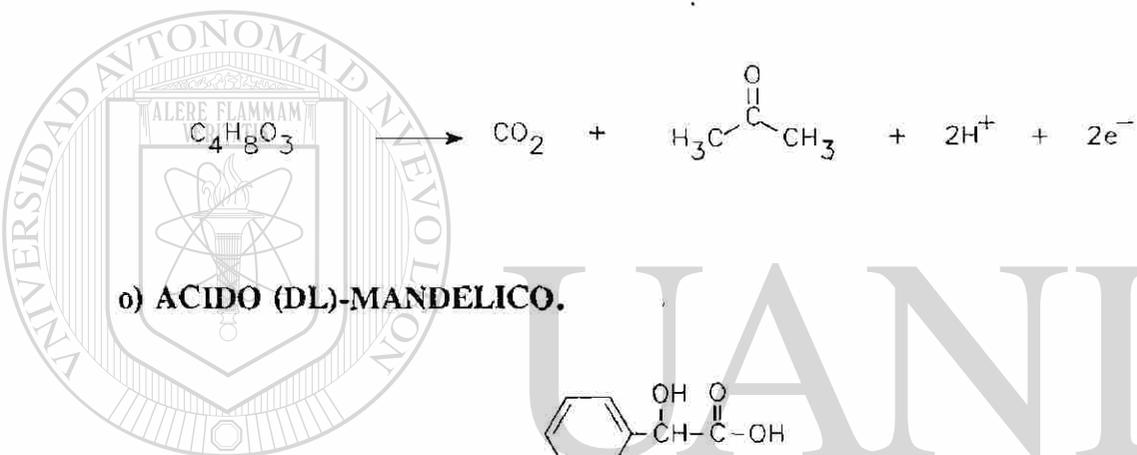
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



n) ACIDO α -HIDROXIISOBUTIRICO.

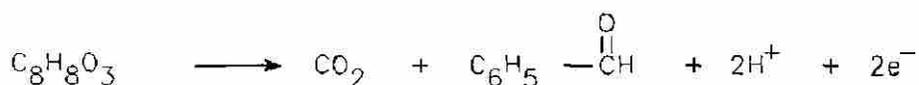


La oxidación de este compuesto fue rápida, la adición de MnSO_4 aceleró la etapa inicial de decoloración del KMnO_4 . El punto final estuvo bien definido y fue detectado visualmente. El Índice de Oxidación obtenido fue de 2. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:

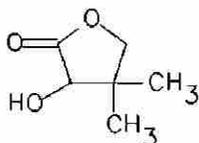


La oxidación de este compuesto transcurrió de manera normal.

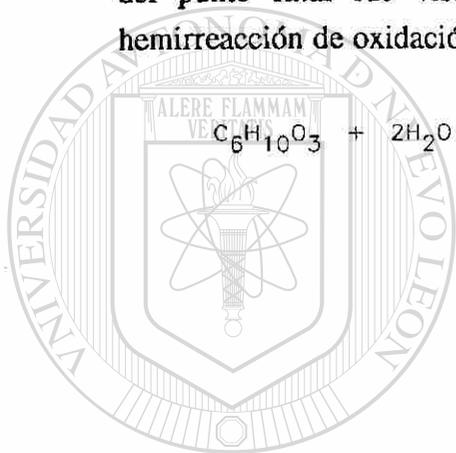
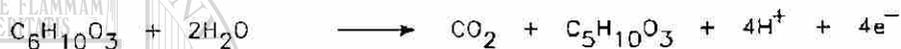
El punto final se detectó visualmente. El Índice de Oxidación obtenido fue de 2. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:



p) γ -LACTONA DEL ACIDO (DL)-PANTOICO.



La oxidación de este compuesto fue lenta, su comportamiento fue similar al observado en las γ -Lactonas de los Acidos Arabinárico y Ribárico. La detección del punto final fue visual. El Índice de Oxidación obtenido fue de 4. La hemirreacción de oxidación que cumple con este valor es:

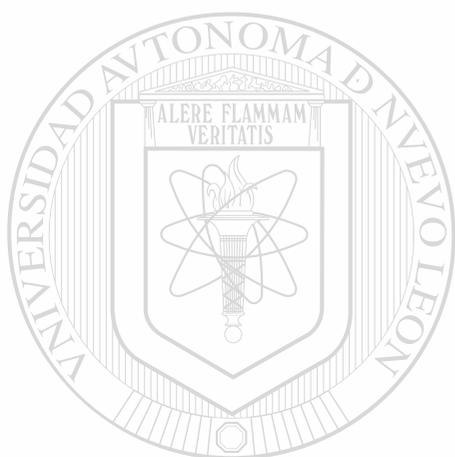


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS

IV.1 OXIDACION DE HIDROXIACIDOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS.

La oxidación con permanganato en medio ácido de hidroxiácidos y compuestos relacionados es verdaderamente compleja. Para explicar el número de equivalentes consumidos en la oxidación de cada sustrato, se consideran las siguientes reacciones:

a) DESCARBOXILACION OXIDATIVA (40).

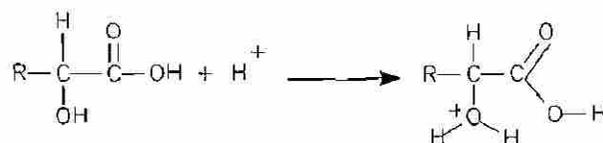
La descarboxilación oxidativa de α -hidroxiácidos produce aldehídos o cetonas dependiendo de los sustituyentes en el carbono α .

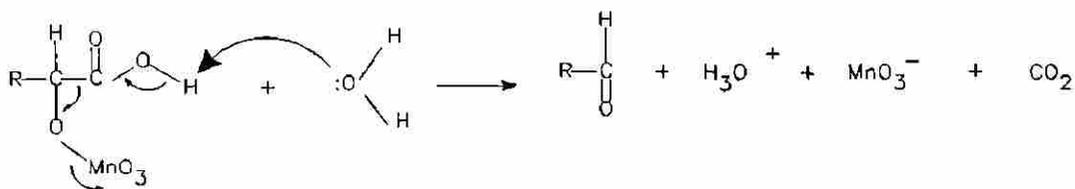


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El mecanismo podría ser como sigue:

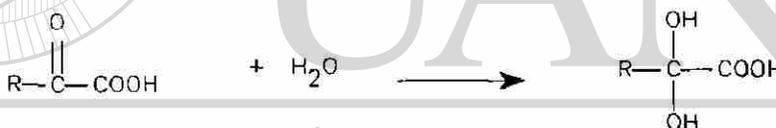




Por otra parte, los α -cetoácidos dan el ácido carboxílico y CO_2 .



En este caso la hidratación del grupo carbonilo conduce a un α,α -dihidroxiácido el cual se oxidaría siguiendo esencialmente la misma ruta. Para la mayoría de los α -hidroxiácidos ensayados, se propone esta reacción como inicio de la oxidación.



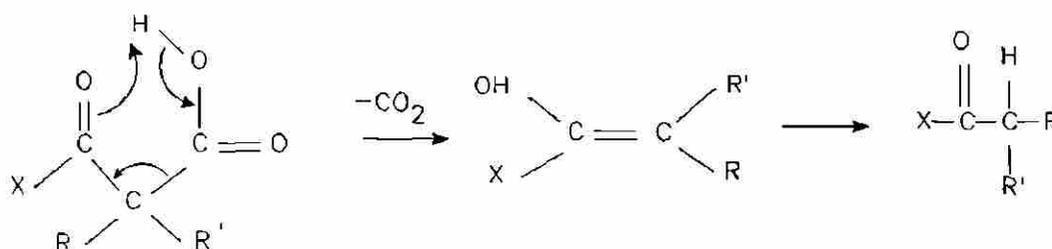
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

b) β -DESCARBOXILACION (41).

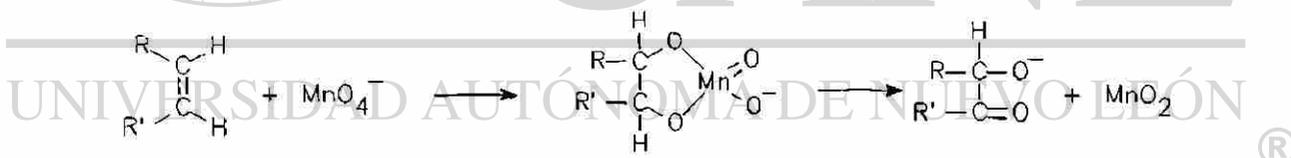
En algunas de las oxidaciones, los intermediarios propuestos son β -cetoácidos, éstos se descarboxilan fácilmente para generar el aldehído o cetona correspondiente.



c) OXIDACION DE INTERMEDIARIOS INSATURADOS (41).

Algunos de los intermediarios o productos de partida corresponden a compuestos insaturados. En este caso, la oxidación del doble enlace lleva a la formación de un glicol.

En algunos casos se propone la formación del cetol, el cual se cree que se forma como resultado de la oxidación del intermediario cíclico inicialmente formado.



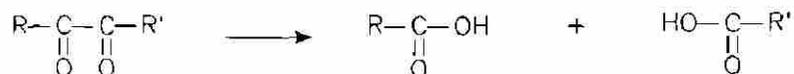
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La ecuación balanceada según Freeman (1) es la siguiente:

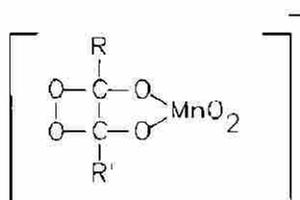


Otras consideraciones tomadas para establecer las rutas de oxidación de los compuestos en estudio son las siguientes:

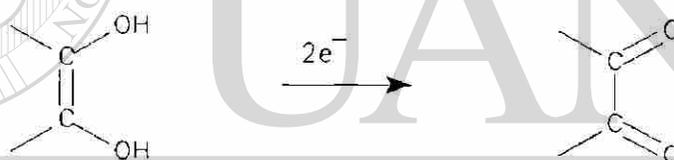
- Los compuestos 1,2-dicarbonílicos pueden oxidarse con ruptura del enlace -C-C- según la reacción:



en estos casos parece estar involucrado un intermedio cíclico cuya estructura sería:

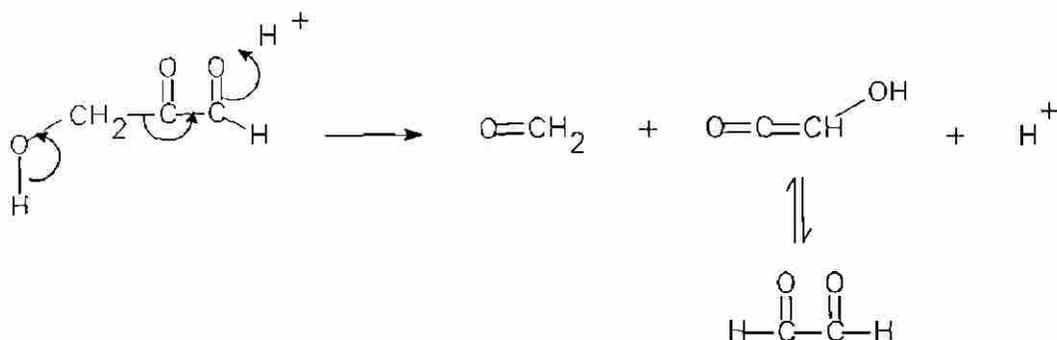


Los α -hidroxialdehídos y α -hidroxicetonas fácilmente enolizables serán oxidados vía la forma enólica

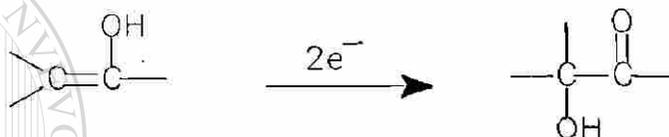


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

- Si el compuesto intermedio es un aldol en el que la posición relativa entre el grupo carbonilo e hidroxilo es 1-3, éste podrá sufrir una retroaldolización.
- Es posible que se lleve a cabo cierto tipo de fragmentación tal como la que se presenta a continuación:



- Los aldehídos y cetonas enolizables, son oxidadas vía la forma enólica:

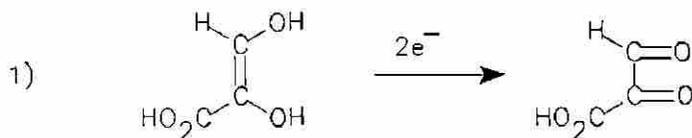


En algunas de las rutas de oxidación propuestas se encontró como punto de similitud la presencia del ácido formilhidroxiacético como intermediario, éste es un compuesto fácilmente enolizable y dado que es también un α -hidroxiácido, su oxidación puede ocurrir vía la oxidación del endiol o por descarboxilación oxidativa del ácido.

Este compuesto aparece también como un intermediario en la oxidación de los ácidos maleico y fumárico según el estudio hecho por Jáky y Simándi (5). El estudio realizado por ellos muestra la complejidad de las reacciones de oxidación con permanganato, ya que para explicar los resultados experimentales respecto a los intermediarios presentes (ácido hidroximalónico, glicolaldehído, ácido glioxílico y ácido oxálico) sugieren que la oxidación ocurre por cuatro rutas diferentes y simultáneas.

Ellos proponen que el ácido formilhidroxiacético se forma en la etapa inicial de oxidación de los ácidos maleico y fumárico con un intercambio de 4 electrones.

En este caso ellos no consideran la descarboxilación oxidativa del ácido formilhidroxiacético, lo cual es muy factible que suceda dado el tipo de compuesto que es, y en el caso del endiol tampoco consideran las reacciones:



Estas dos reacciones llevarían al mismo resultado que la ruptura del intermediario cíclico entre los carbonos 2 y 3.

En cuanto al ácido glioxílico, se prefiere atribuir su formación a la descarboxilación oxidativa de los ácidos 2,3-dioxopropanoico e hidroximalónico.

A pesar de las incongruencias o dudas que surgen de la propuesta de Jáky y Simándi para explicar la ruta de oxidación de los ácidos maleico y fumárico, este trabajo resultó de gran utilidad para la propuesta de oxidación del ácido xilárico. La idea clave del resultado de esta oxidación con permanganato en medio ácido de un sustrato es que ésta puede ocurrir por varias rutas simultáneas.

Otro de los compuestos clave encontrado en las rutas de oxidación propuestas es el glioxal, el cual se oxida de una manera especial (se sugiere la formación de un intermediario cíclico con permanganato) para dar dos moléculas de ácido fórmico:

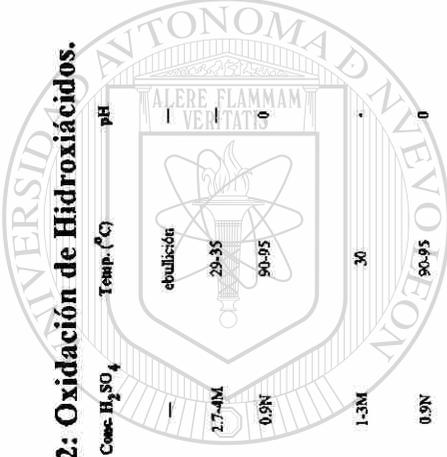


Tabla No. 2: Oxidación de Hidroxiácidos.

Compuesto	Conc. Ácido	Conc. KMnO ₄	Molar Ac: KMnO ₄	Ref.	Temp. (°C)	pH	Reacción	Ref.
Ac. Glicólico	---	---	---	---	29-35	---	$C_2H_4O_3 + H_2O \rightarrow 3/2CO_2 + 1/2H_2CO_2 + 3H^+ + 5e^-$	4
	---	---	---	---	90-95	---	$C_2H_4O_3 + H_2O \rightarrow H_2CO_2 + CO_2 + 4H^+ + 4e^-$	28
	$6.5 \times 10^{-3} M$	0.1N	---	---	---	---	$C_2H_4O_3 + H_2O \rightarrow H_2CO_2 + CO_2 + 4H^+ + 4e^-$	Exp.
Ac. α- hidroxisobutírico	$3.7 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-3} M$	$5.5 \times 10^{-4} M$	---	---	30	---	$C_4H_8O_3 + MnO_4^- \rightarrow C_3H_6O + CO_2 + MnO_2$	28
	$4.8 \times 10^{-3} M$	0.1N	---	---	90-95	---	$C_4H_8O_3 + MnO_4^- \rightarrow C_3H_6O + CO_2 + MnO_2$	Exp.
Ac. Tartárico	---	---	---	---	ebullición	---	$C_4H_6O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	4
	$6.25 \times 10^{-3} M$	$2.5 - 7.5 \times 10^{-3} M$	8.5	---	26-9	2-4.2	$C_4H_6O_6 + 2H_2O \rightarrow 3CO_2 + H_2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$	24
	$0.62 - 2 \times 10^{-3} M$	$2.5 \times 10^{-3} M$	---	---	25	---	Consideran el mecanismo de reacción similar al de la ox. del ácido cítrico.	52
	$1.25 \times 10^{-3} M$	$5 \times 10^{-4} M$	---	---	25-35	0.8	Consideran un mecanismo similar al de la ox. del 2,6-dinitrofenol.	53
	$0.016 - 0.033 M$	$3.3 - 6.6 \times 10^{-3} N$	---	---	24	2.3-3.7	---	19
	0.05N	0.05N	---	---	---	---	---	---
	$0.01 - 0.08 M$	$0.005 - 0.01 N$	---	---	---	---	---	---
	$0.6 - 4.8 \times 10^{-2} M$	$8 \times 10^{-4} M$	---	---	---	---	---	---
	$6 \times 10^{-3} M$	$8 \times 10^{-4} M$	---	---	27.1-34.6	---	---	---
	$1.6 \times 10^{-2} M$	$8 \times 10^{-4} M$	---	---	25.6	---	---	---
$2.4 \times 10^{-2} M$	$8 \times 10^{-4} M$	---	---	23	---	---	---	
Ac. Tartárico	$4 \times 10^{-2} H_2SO_4$	---	---	---	23	---	$C_4H_6O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	16
	$7.3 \times 10^{-3} HCl$	---	---	---	23	---	---	---
	$6.6 \times 10^{-3} HNO_3$	---	---	---	23	---	---	---
Ac. Tartárico	$1.2 - 4.8 \times 10^{-3} M$	$8 \times 10^{-4} M$	---	---	23-32	---	---	---
	$3.3 \times 10^{-3} M$	0.1N	---	---	90-95	0	---	Exp.

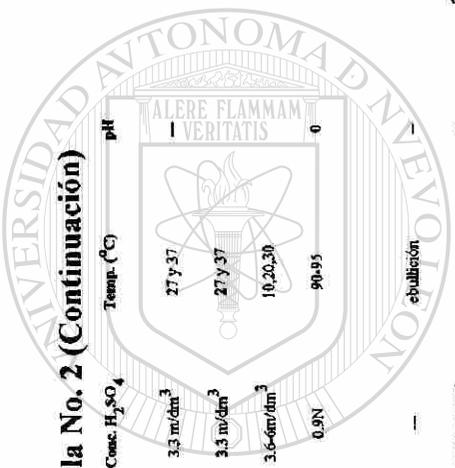


Tabla No. 2 (Continuación)

Compuesto	Conc. Acido	Conc. K/MnO ₄	Rel. Molar Ac:K/MnO ₄	Conc. H ₂ SO ₄	Temp. (°C)	pH	Reacción	Ref.
Ac. Ascórbico	2.16 x 10 ⁻⁴ m/dm ³	2 x 10 ⁻³ m/dm ³	---	3.3 m/dm ³	27 y 37	---	C ₆ H ₈ O ₆ + Mn(VII) → C ₆ H ₆ O ₅	54
	1 x 10 ⁻³ m/dm ³	1.2-4 x 10 ⁻³ m/dm ³	---	3.5 m/dm ³	27 y 37	---		
	2 x 10 ⁻⁴ m/dm ³	2 x 10 ⁻³ m/dm ³	---	3.6-6 m/dm ³	10, 20, 30	---		
	2.83 x 10 ⁻³ M	0.1N	---	0.9N	90-95	0	2C ₆ H ₈ O ₆ + 10H ₂ O → C ₆ H ₆ O ₁₀ + 3CO ₂ + 3H ₂ CO ₂ + 24H ⁺ + 24e ⁻	Exp.
Acido DL-Málico	---	---	---	---	ebulición	---	C ₄ H ₆ O ₆ + 4O → 2CO ₂ + 2H ₂ CO ₂ + H ₂ O	4
	0.01-0.06M	0.01N	---	0.005-0.05N	---	---	2MnO ₄ ⁻ + CH ₂ CHOH(COOH) ₂ → 2MnO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + CH ₂ CO(COOH) ₂	31
	0.01M	0.01N	---	---	---	---		
	1-4 x 10 ⁻² M	3.34 x 10 ⁻³ M	1:0.46	---	18	4.3	5C ₄ H ₆ O ₅ + 6H ⁺ + 2MnO ₄ ⁻ → C ₇ H ₆ O + 8H ₂ O + 5CO ₂ + 2Mn ²⁺	26
Ac. Mandálico	1 x 10 ⁻² M	2 x 10 ⁻² M	---	---	30	4.3		
	5 x 10 ⁻³ M	2 x 10 ⁻³ M	---	---	30-40	4.3		
	6.2 x 10 ⁻⁴	2.4-4.4 x 10 ⁻⁴ M	---	1-1.5M	27.5-28	---	C ₆ H ₈ O ₅ + MnO ₄ ⁻ → C ₇ H ₆ O + CO ₂ + MnO ₃	29
	1.25 x 10 ⁻³ M	---	---	0.9N	90-95	0	C ₆ H ₈ O ₅ → C ₇ H ₆ O + CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	Exp.
Ac. Saelítico	---	---	---	---	ebulición	---	C ₆ H ₁₀ O ₈ + 3O → 2CO ₂ + 4H ₂ CO ₂ + H ₂ O	4
	2 x 10 ⁻³ M	0.1N	---	0.9N	90-95	0	C ₆ H ₁₀ O ₈ + 4H ₂ O → 3CO ₂ + 3H ₂ CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻	Exp.

62770

IV.1. OXIDACION DE HIDROXIACIDOS.

a) ACIDO FORMICO.

En una gran variedad de oxidaciones con KMnO_4 en medio ácido de hidroxiácidos y compuestos relacionados, el ácido fórmico resulta ser uno de los productos de oxidación; según Senent y Cuadrado (12) "este compuesto es difícil de oxidar bajo las condiciones antes mencionadas. En medios que contienen ácido sulfúrico y que son sometidas a alta temperatura, el ácido fórmico se descompone a CO y H_2O ".

La oxidación con KMnO_4 del ácido fórmico hasta CO_2 es factible cuando esta presente un exceso de oxidante y el medio de reacción es preferiblemente básico, ya que se ha encontrado que la velocidad de reacción del ión HCOO^- con permanganato excede a la del HCOOH por un factor mayor de 10^3 (42). Se tiene la evidencia de que el HCOOH y el HCOO^- reaccionan por mecanismos diferentes, apoyándose esto en los diferentes efectos observados en isotopos deuterados para las dos reacciones (42).

Varios mecanismos pueden postularse para la oxidación en medio básico

(42).

1) Transferencia de un ión hidruro del ión formato al permanganato:



2) Transferencia de $2e^-$ del ión formato al permanganato.



3) Transferencia de un átomo de oxígeno del permanganato al ión formato.

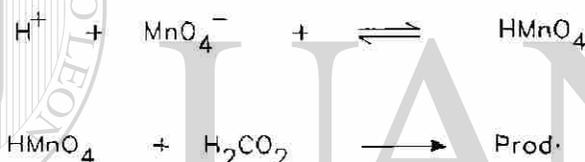


La transferencia de oxígeno puede resultar de la combinación de un par radicalario inicialmente formado seguido por hidrólisis hasta $\text{CO}_3^{=}$ y manganeso (V) (39).



La reacción entre el ácido fórmico no ionizado y el ión permanganato es muy lenta y llega a ser el patrón dominante en un intervalo de acidez cercano al 20 % de ácido sulfúrico (39).

Un incremento en la velocidad de reacción más allá del 20 % de ácido sulfúrico es probablemente debido a la formación de un oxidante más fuerte, (Acido Permangánico).



Arriba de un 50 % de ácido sulfúrico, la velocidad de reacción sufre un incremento todavía más rápido debido a la formación del ión MnO_3^+ (39).

El comportamiento del ácido fórmico frente al permanganato en las condiciones de P. Yúfera (3) indica que este compuesto es difícil de oxidar, lo cual corrobora lo reportado por Taylor y Helpem (42) con respecto a la velocidad de oxidación en medio ácido. En cuanto a la aseveración de Senent y Cuadrado (12) respecto a la descomposición de este ácido a CO_2 y H_2O en medios que contienen ácido sulfúrico y que son sometidos a alta temperatura no se esta totalmente de acuerdo ya que fue factible cuantificar este ácido en el medio de reacción después de efectuar la reacción de oxidación. Se encontró que la mayor parte de éste permanece en solución después de efectuar la oxidación con permanganato y solo una pequeña parte se volatiliza. Esto se corroboró corriendo una solución control que contenía una cantidad conocida de ácido fórmico. Los resultados de la cuantificación de este ácido corresponden a un 95-

98 % de la cantidad de ácido fórmico añadida a la solución. Probablemente la descomposición a CO y H₂O ocurra a concentraciones más altas de ácido sulfúrico que las empleadas en esta investigación, sin embargo Senent y Cuadrado no las especifican.

Los resultados obtenidos con respecto a la cuantificación de este ácido como producto de la oxidación con permanganato en medio ácido del ácido xilárico y las lactonas de los ácidos arabinárico y ribárico son ejemplos claros del comportamiento de este ácido frente a la oxidación con KMnO₄ ya que es necesario cambiar el pH de la mezcla de reacción (ácido → básico) para poder efectuar la determinación.

La mezcla de reacción con la que se trabajó en todos los ensayos que se hicieron contenía menos de un 20 % de ácido sulfúrico por lo que según lo expuesto anteriormente, el patrón dominante es una velocidad de reacción lenta.

Todo lo anterior nos lleva a corroborar que el ácido fórmico es uno de los productos de oxidación con MnO₄⁻ de los compuestos ensayados en esta investigación. Este no interfiere con la detección del punto final (visual o potenciométricamente) en las titulaciones efectuadas, ya que se requiere un aumento drástico en la concentración del ácido sulfúrico (mayor del 20 %) o bien modificar el pH de la solución (ácido → básico) para que este compuesto se oxide. Este comportamiento puede verse en el caso del ácido tartrónico donde la presencia de una cantidad inicial de ácido fórmico no afecta la detección del punto final; el Índice de Oxidación no se ve afectado por tal adición.

b) ACIDO GLICOLICO.

Se ha encontrado que la extensión de la oxidación de un sustrato orgánico por KMnO₄ depende de la acidez del medio. Para el ácido glicólico la oxidación con KMnO₄ en medio ácido da como producto principal ácido fórmico; según Sengupta y col. (28) la reacción es de primer orden con respecto a ambos reactivos. Al aumentar la concentración de sustrato sugieren que más de una molécula de éste puede formar un complejo con el oxidante y

que al menos uno de estos complejos parece resistir la oxidación ya que incrementando la concentración de ácido glicólico se tiene una disminución en la velocidad de oxidación. Si todos los complejos sustrato-oxidante sufren oxidación, a una mayor concentración de sustrato debería haber un aumento en la velocidad de oxidación.

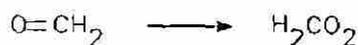
Al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, la velocidad de reacción se retarda en el último 20 % de la reacción.

La velocidad de oxidación aumenta con un incremento en la concentración de iones (Mn II) y disminuye con la adición de iones F^- .

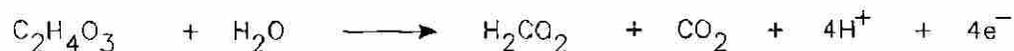
Considerando que los iones Mn(II) reaccionan con MnO_4^- para producir iones Mn(III) y que los últimos son fácilmente removidos por formación de complejos con F^- , es altamente probable que Mn(III) o Mn(IV) son las especies principales responsables de la oxidación.

Una posible explicación para la disminución de la reacción al final por Mn(II) es la formación de un complejo organo-manganeso con el ácido glicólico el cual reduce la cantidad de ácido libre en solución.

El mecanismo propuesto por ellos es el siguiente:



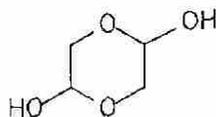
La hemirreacción de oxidación es la siguiente:



El Índice de Oxidación experimental fue de 4, lo cual está de acuerdo con el mecanismo anterior.

c) GLICOLALDEHIDO.

El glicolaldehído es un hidroxialdehído que se encuentra a la forma del dímero en estado cristalino.



siendo este una mezcla de estereoisómeros.

Este compuesto sufre las reacciones típicas de aldehídos. La oxidación con Ag_2O y $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}$ en frío produce CO_2 , HCOOH y ácido oxálico (25).

Respecto a la oxidación con KMnO_4 en medio ácido se encuentra este como un intermediario en la oxidación de ácido maleico y fumárico (33).

Experimentalmente se encontró que el glicolaldehído puede ser oxidado por permanganato fácilmente. El proceso de oxidación global implica un intercambio total de 6 electrones para este compuesto.

Este proceso puede explicarse de la siguiente manera:

La oxidación se inicia en el grupo aldehído, el cual es más fácil de oxidar que el hidroxilo, en un proceso de intercambio de 2 electrones para generar ácido glicólico, éste posteriormente sufre una descarboxilación oxidativa para producir formaldehído y CO_2 , oxidándose el primero a ácido fórmico.

Los resultados encontrados están de acuerdo con lo reportado en la bibliografía respecto a la velocidad de oxidación de un grupo aldehído sobre un hidroxilo (2,43,44). El ácido glicólico generado corresponde a un α -hidroxiácido; en la oxidación de este compuesto Sengupta y col. (28) encuentran que los productos de oxidación son HCOOH y CO_2 generados vía una descarboxilación oxidativa.

La descarboxilación oxidativa predomina sobre la oxidación específica del grupo hidroxilo del ácido glicólico. La ruta de oxidación propuesta es la siguiente:

d) ACIDO GLIOXILICO.

Este compuesto muestra simultáneamente las reacciones de un aldehído y de un ácido, está ubicado dentro del grupo de los α -cetoácidos (45).

Es oxidado por Ag_2O a ácido oxálico y es cuantitativamente oxidado por ácido periódico a ácido fórmico y CO_2 (46).

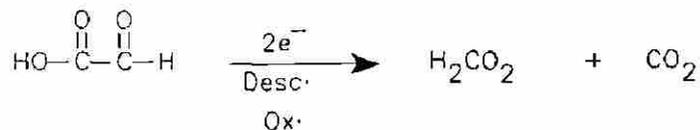
Allen y Ruben (5) indican que la oxidación por MnO_4^- de este compuesto produce 1 mol de HCOOH y 1 mol de CO_2 . Jáky y Simándi (33) detectan al ácido glioxílico como un intermediario en la oxidación con KMnO_4 de los ácidos maleico y fumárico.

Experimentalmente la oxidación del ácido glioxílico con permanganto en medio ácido involucra un intercambio total de 2 electrones.

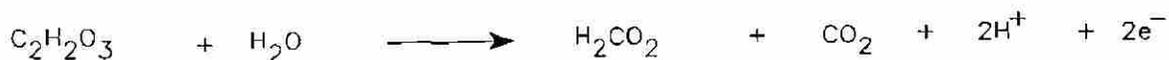
Este intercambio de electrones implica que por cada mol de ácido glioxílico se produce un mol de HCOOH y una de CO_2 vía una descarboxilación oxidativa dado el tipo de familia al que pertenece (un α -cetoácido). Según Hanson (48) los α -cetoácidos sufren una rápida y cuantitativa descarboxilación oxidativa cuando están en presencia de oxidantes como MnO_4^- .

Los resultados encontrados en la oxidación de este ácido en las condiciones de P. Yúfera (3), concuerdan con lo reportado por Allen y Ruben (5), así como el tipo de reacción involucrada (descarboxilación oxidativa) para que se dé este intercambio de electrones.

La ruta propuesta es la siguiente:

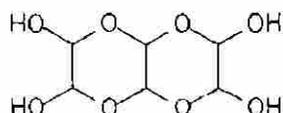


Ecuación condensada:



e) GLIOXAL:

El glioxal (etanodial) es el dialdehído más simple, comercialmente puede encontrarse como un monómero en solución acuosa y en estado cristalino a la forma del trímero dihidratado; la estructura de este último es la siguiente:

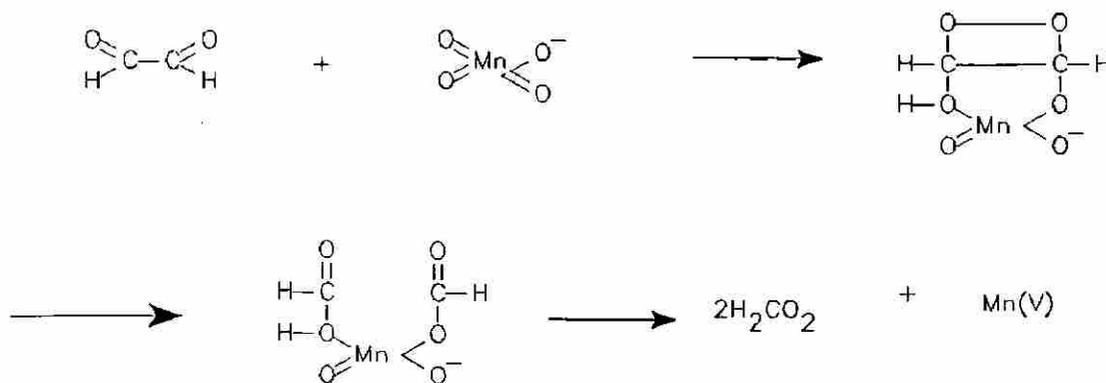


Este trímero se descompone fácilmente en su monómero al tratarlo con agua o en solución alcohólica (47).

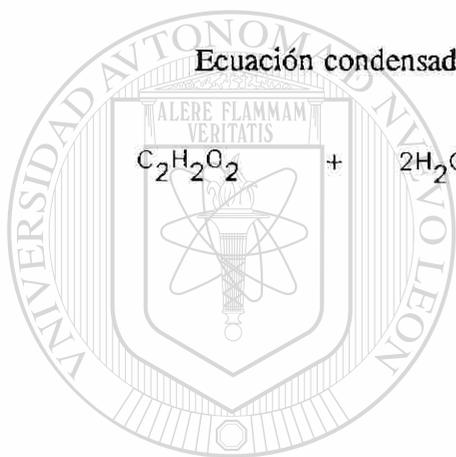
El glioxal resulta ser una pieza clave como un intermediario en la oxidación con permanganato en medio ácido de los compuestos ensayados en esta investigación. En la literatura no se encontraron datos sobre la oxidación permangánica del glioxal.

En la oxidación de este compuesto bajo las condiciones de P. Yúfera (3) se tiene un intercambio total de 2 electrones, implicando esto que por cada mol de glioxal se generan 2 moles de HCOOH.

Para la oxidación del glioxal, se utilizó el trímero dihidratado y se considera que la especie participante en la oxidación es el monómero según el comportamiento de éste al tratarlo con una solución acuosa. La ruta propuesta es la siguiente:



Ecuación condensada:



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



f) ACIDO TARTRONICO (ACIDO HIDROXIMALONICO).

Drummond y Waters (9) indican que este ácido es un intermediario en la oxidación con pirofosfato mangánico del ácido malónico.

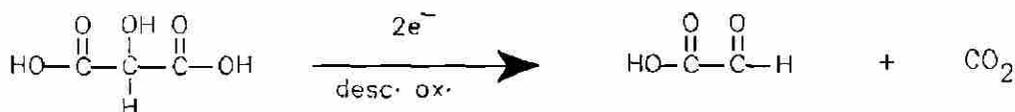
La oxidación del ácido tartrónico podría involucrar la formación y rompimiento de un complejo quelatado en una reacción rápida.

Allen y Ruben (5) proponen también al ácido tartrónico como un intermediario en la oxidación por permanganato de los ácidos maleico y fumárico, en esta propuesta indican que el ácido tartrónico se oxida inicialmente a ácido glioxílico y CO_2 , el ácido glioxílico se oxida a ácido fórmico y CO_2 .

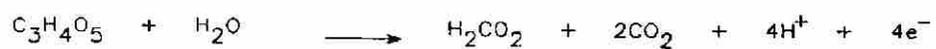
Jáky y Simándi (6) ; detectan también el ácido tartrónico como un intermediario en la oxidación de los ácidos maleico y fumárico por un proceso que involucra un intercambio de 2 electrones a través de la oxidación del ácido formilhidroxiacético generado en la etapa inicial de la oxidación de los ácidos maleico y fumárico.

Experimentalmente la oxidación del ácido tartrónico implica un intercambio total de 4 electrones bajo las condiciones de oxidación de P. Yúfera (3).

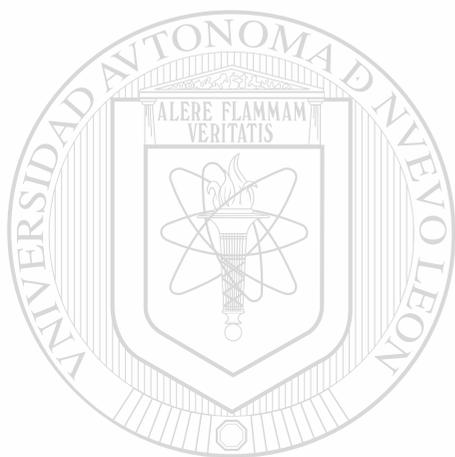
Las etapas de oxidación según el número de electrones intercambiados implicarían que en la etapa inicial de oxidación se produce una descarboxilación oxidativa (un intercambio de 2 electrones) para generar ácido glioxílico y CO_2 . El ácido glioxílico dado la familia a que pertenece (un α -cetoácido) como ya se dijo anteriormente sufre una α -cetodescarboxilación oxidativa (un intercambio de 2 electrones) para generar ácido fórmico y CO_2 .



Ecuación Condensada:



El esquema propuesto está de acuerdo con lo expuesto por Allen y Ruben (5) respecto al ácido tartrónico.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



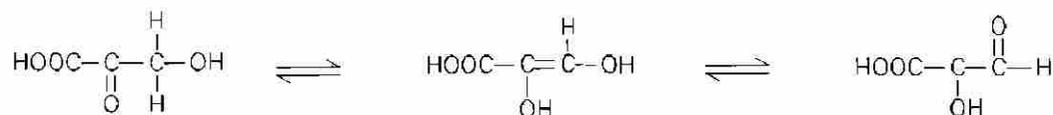
g) ACIDO DIHIDROXIFUMARICO.

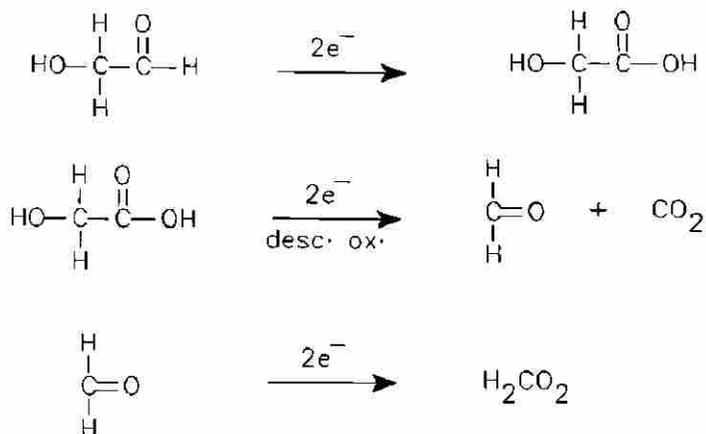
El ácido dihidroxifumárico es un ácido dicarboxílico insaturado. Este ácido se descompone en solución acuosa para dar CO_2 y glicolaldehído (49, 50 51).

Experimentalmente la oxidación de este ácido es rápida bajo las condiciones de P. Yúfera, sin embargo hubo necesidad de modificar el procedimiento de oxidación para estudiar esta reacción (Ver punto III.1 inciso g)).

La oxidación de este compuesto puede seguir dos rutas diferentes:

1) Considerando la descarboxilación espontánea que sufre este ácido y el consumo total de electrones, la ruta de oxidación propuesta es la siguiente:



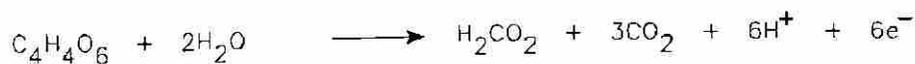
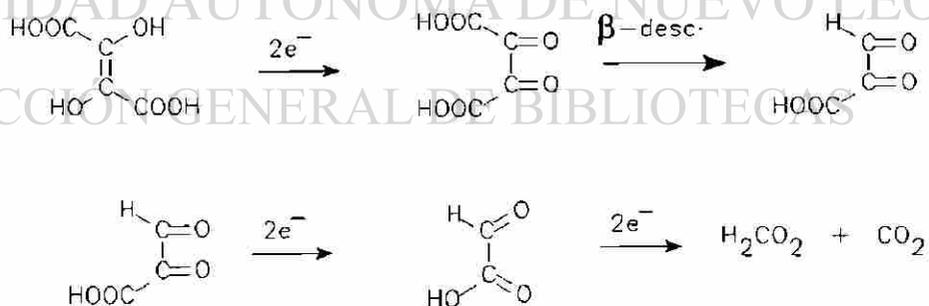


Ecuación Condensada:

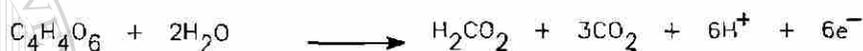
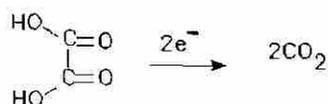
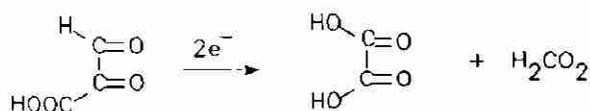
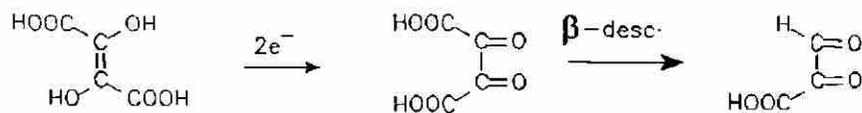


2) Considerando que el ácido dihidroxifumárico se añade a un exceso de permanganato y el consumo total de electrones (6) se presentan las siguientes propuestas:

i)



ii)



h) ACIDO TARTARICO.

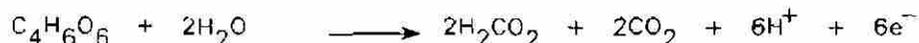
El ácido tartárico es un hidroxiaácido que ha recibido una considerable atención en cuanto a su comportamiento frente a la oxidación con permanganato; de ello habla el número de trabajos publicados al respecto, la mayoría de ellos enfocados al estudio cinético de la reacción.

Los productos de oxidación de este hidroxiaácido al ser tratado con permanganato en medio ácido resultan ser CO_2 y HCOOH .

Pédrrix (4) en su estudio relativo a la oxidación con KMnO_4 de una serie de compuestos oxigenados donde incluye el ácido tartárico encuentra que este ácido produce CO_2 y ácido fórmico según la reacción:



el número de electrones intercambiados en esta oxidación es de 6 según la hemirreacción de oxidación:



La reacción se lleva en medio ácido (H_2SO_4) donde no se especifica su concentración y a temperatura de ebullición.

En general de los estudios cinéticos efectuados para esta reacción se tiene lo siguiente:

Bafna y col. (52) consideran que el mecanismo de oxidación del 2,6-dinitrofenol es similar a la oxidación de este sustrato. Bakore y Dayal (22) encuentran que la reacción de oxidación del ácido tartárico es de segundo orden para la etapa inicial de la reacción. En la última etapa la constante de velocidad se incrementa con el tiempo, se estableció que ésto es debido al efecto autocatalítico del Mn^{+2} producido durante la reacción.

Los valores de ΔS obtenidos (+ 13 E.U.) sugieren que la etapa determinante involucra la reacción entre iones univalentes con cargas opuestas bajo las condiciones experimentalmente usadas.

La reacción se efectuó a pH 0.8 y temperatura de 25, 30 y 35 °C.

Bahle, Sant y Bafna (52) encuentran un comportamiento similar entre la oxidación del ácido tartárico y cítrico concluyendo lo siguiente:

La reacción entre el ácido tartárico y KMnO_4 es lenta al inicio incrementándose gradualmente la velocidad con el tiempo.

Los valores calculados para la constante de velocidad de orden uno se incrementan con el tiempo.

La velocidad de reacción se incrementa con la presencia de MnSO_4 y disminuye con la presencia de KF.

En la última etapa, la velocidad de reacción es dependiente de la concentración inicial de H_2SO_4 , ácido tartárico y MnO_4^- .

Consideran un mecanismo similar a la oxidación del ácido cítrico.

Gupta y Awashii (53) indican que en la reducción del permangano por ácido tartárico existe un período de inducción, el cual desaparece si iones Mn^{+2} están presentes inicialmente. Este período de inducción depende principalmente de la concentración de tartrato y muy poco del pH.

El estudio cinético hecho por Sanz García (15 a 19) indica una reacción en dos etapas con la formación de un complejo; ellos encuentran que la reacción es autocatalítica existiendo un período de preinducción seguido por un período de inducción con un orden de reacción de uno respecto a la sustancia que se forma.

Las constantes de velocidad disminuyen al aumentar la concentración del ácido presente. La energía de activación para este período es independiente de la naturaleza del ácido y de la concentración del mismo.

En presencia de $MnSO_4$ el período de inducción carece de orden de reacción determinado.

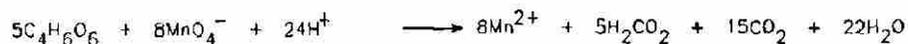
La parte final de la reacción corresponde a la descomposición del complejo amarillo formado durante el período de inducción.

Esta descomposición es de orden uno y tiene una energía de activación de 28 Kcal/mol en presencia de ácidos.

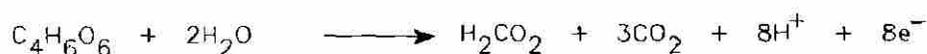
En medio ácido la constante de velocidad en la fase final aumenta con la concentración del ácido presente.

Esta analogía en los resultados obtenidos en el estudio cinético de la fase final de la reacción y en la descomposición del complejo aislado en forma sólida identifica a este complejo con el que se forma en la reacción del $KMnO_4$ -Acido Tartárico.

Del estudio cinético desarrollado por Bakore y Shanker (24) el mecanismo postulado sugiere el ataque sobre el ion carboxilato como única posibilidad que puede ser considerada para la iniciación de la oxidación del ácido tartárico por $KMnO_4$. La estequiometría de la reacción encontrada por ellos es:

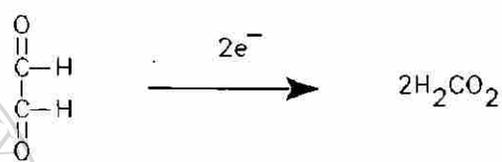
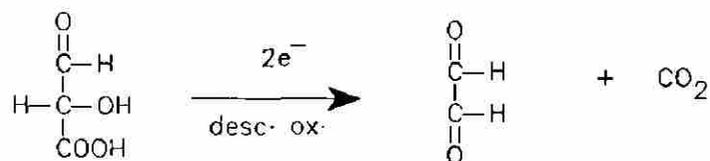
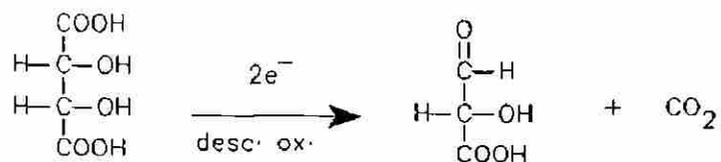


La hemirreacción de oxidación corresponde a:

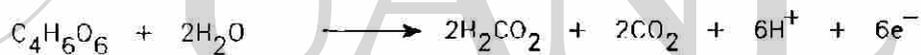


Bajo las condiciones de oxidación de P. Yúfera, el ácido tartárico consume un total de 6 electrones.

La ruta de oxidación que cumple con este comportamiento es la siguiente:

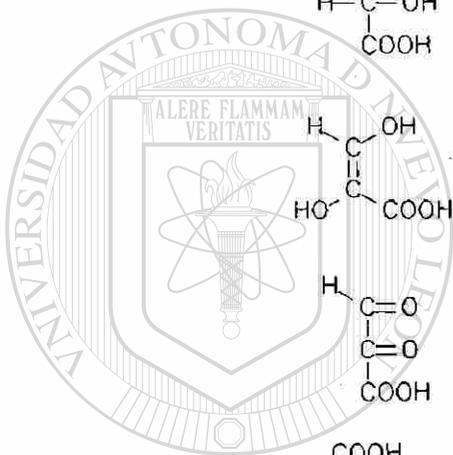
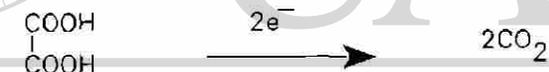
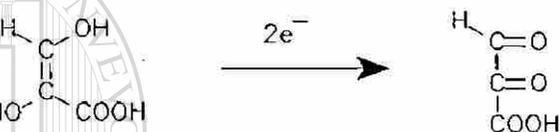
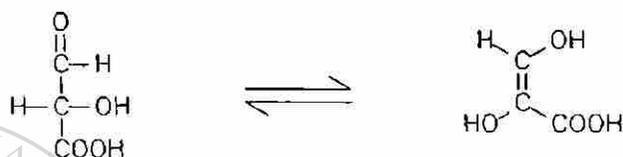
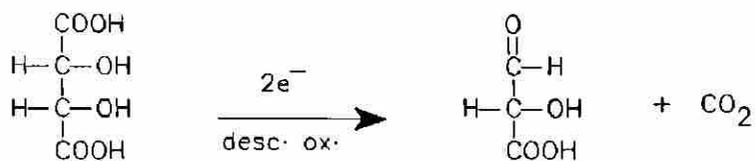


La hemirreacción de oxidación es la siguiente:



Otras rutas que podrían estar involucradas en la oxidación del ácido tartárico, considerando la evidencia del comportamiento frente a la oxidación del ácido formilhidroxiacético como un intermediario en la oxidación del ácido tartárico serían las siguientes:

Ruta 1:



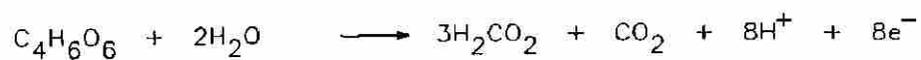
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

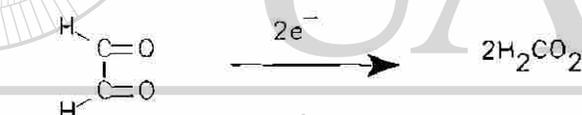
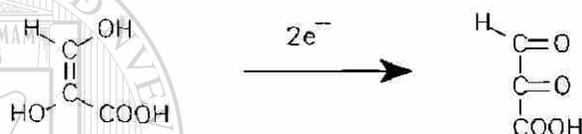
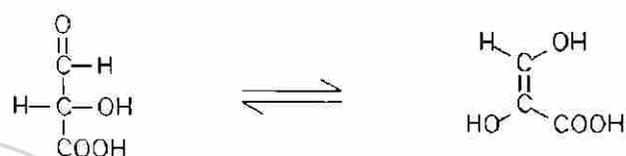
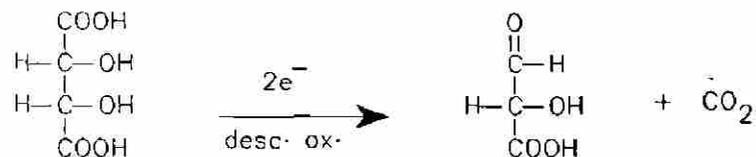


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ecuación condensada:



Ruta 2:



Ecuación Condensada:



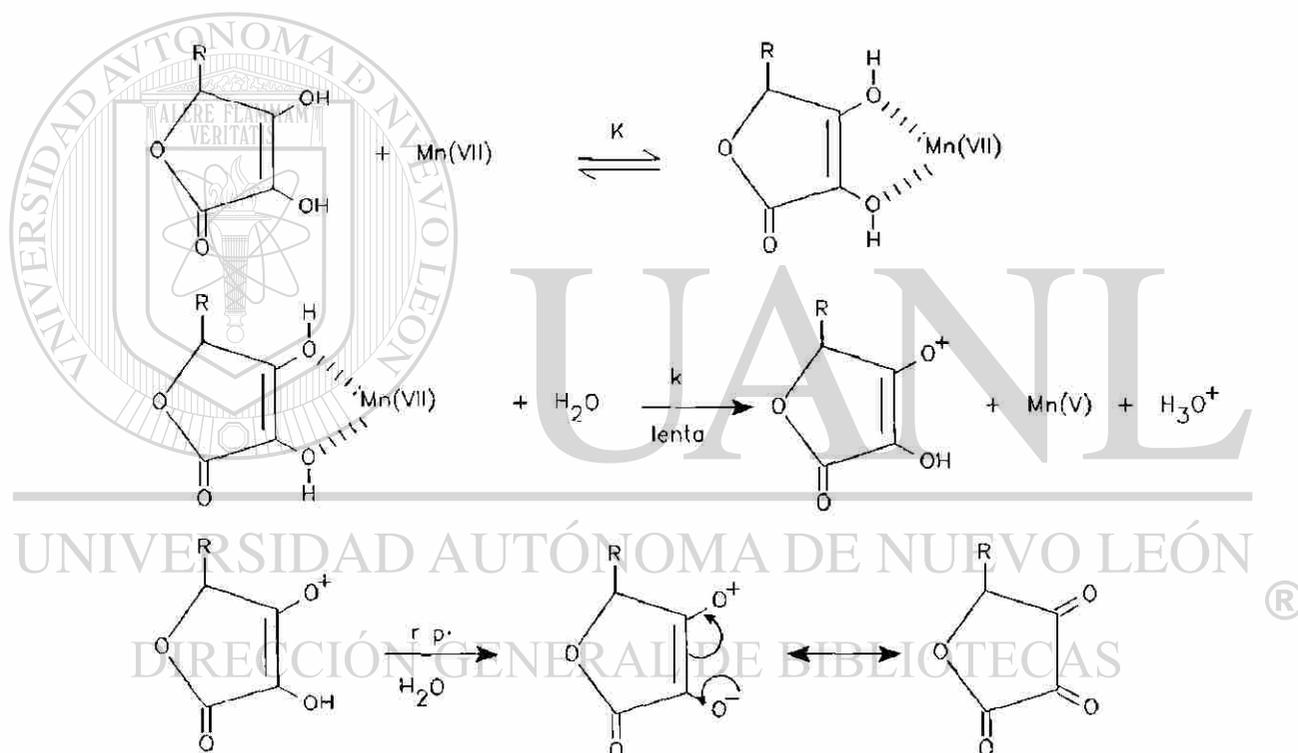
En la ruta No. 2 el consumo total de electrones para la oxidación del ácido tartárico es de 6, lo cual está de acuerdo también con el valor obtenido experimentalmente (6 electrones intercambiados).

Considerando la información disponible para este ácido, la información obtenida experimentalmente concuerda con lo reportado por Pérdrix (4).

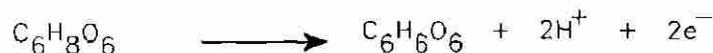
i) ACIDO ASCORBICO.

Estudios cinéticos y mecanísticos sobre la oxidación del ácido ascórbico por varios oxidantes (MnO_4^- , I_2 , electrodo de Hg) en medio ácido (54), indican en sus rutas de oxidación que el producto final es el ácido dehidroascórbico.

Venkateshwer y col. (54) proponen el siguiente esquema de oxidación con MnO_4^- , este es similar al propuesto por otros autores cuando las especies oxidantes son I_2 y electrodo de Hg.



La ecuación de oxidación condensada según este esquema sería:

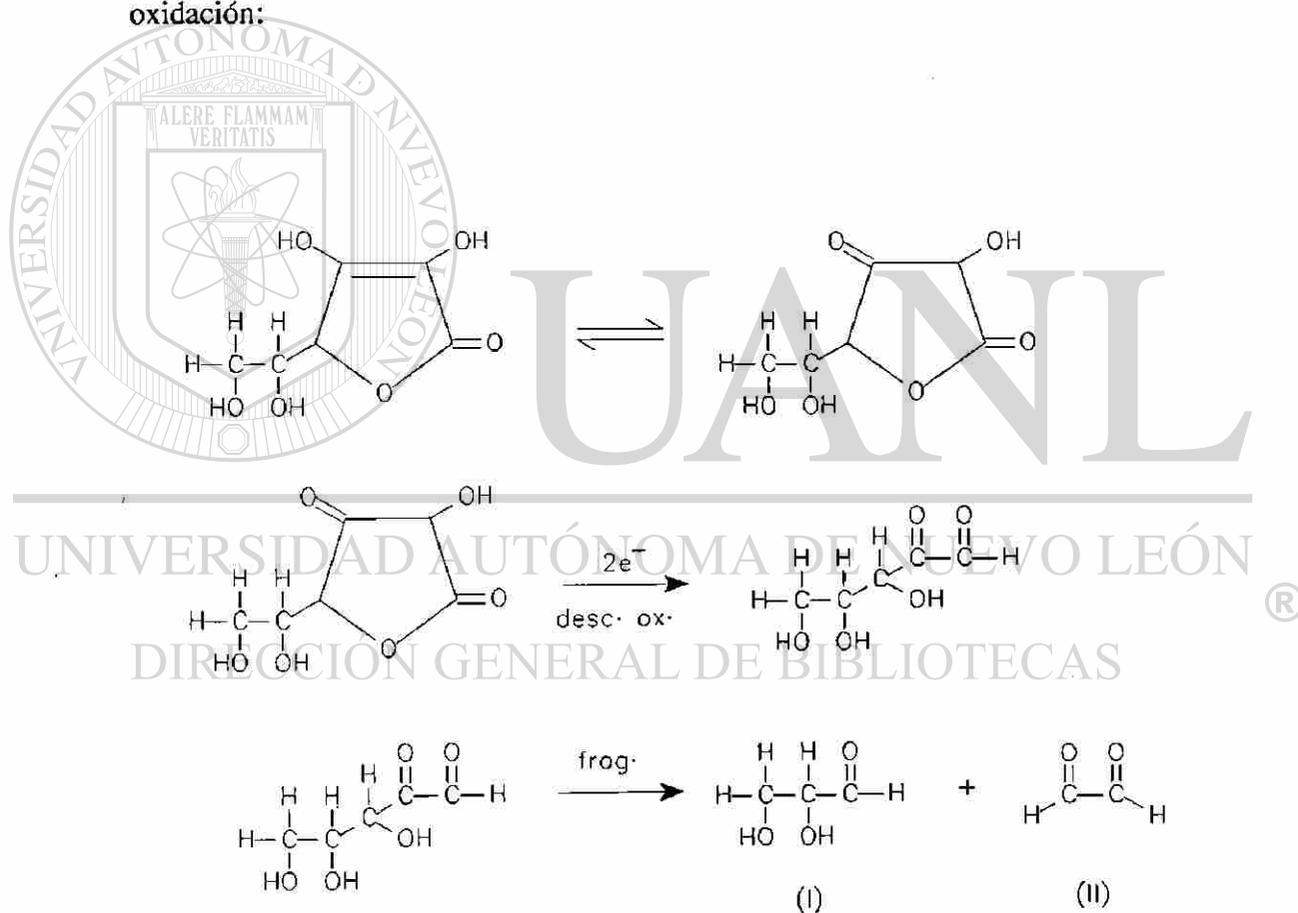


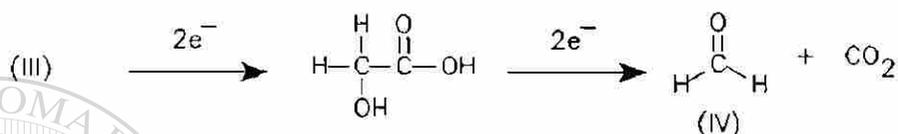
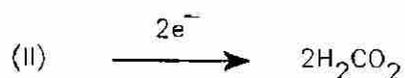
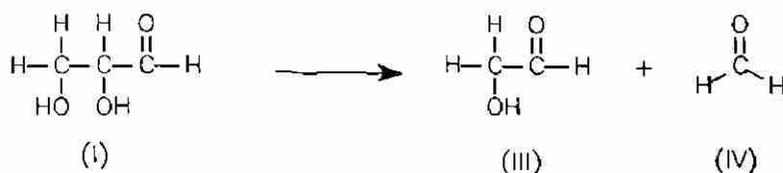
En nuestro caso, la oxidación de este ácido bajo las condiciones de P. Yúfera (3) resulta en un intercambio global de 12 electrones. La marcada diferencia entre el pH y la temperatura usadas en nuestros experimentos (temperatura alta,

pH bajo) contra (temperatura baja y pH alto) parecen ser las causas de la oxidación más drástica del ácido ascórbico observada en nuestro caso.

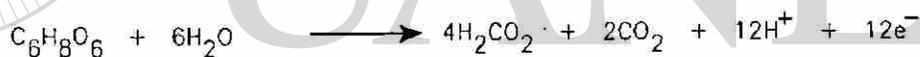
Por esta razón la ruta de oxidación de este ácido debe ser diferente a las ya reportadas y no precisamente el ácido dehidroascórbico debe ser un intermediario en la oxidación, puesto que las condiciones de oxidación son diferentes a las ya reportadas.

Para explicar el intercambio de 12 electrones se propone la siguiente ruta de oxidación:





Ecuación condensada:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

j) ACIDO (DL)-MALICO.

El ácido málico es un ácido hidroxidicarboxílico. Este tiene un átomo de carbono asimétrico y puede existir en las formas D, L y racémica.

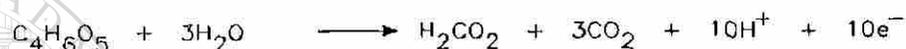
El estudio cinético de la oxidación con pirofosfato mangánico realizado por Levesly y Waters (28) indica que este compuesto es degradado hasta HCOOH y CO₂.

Cuando hay un exceso de pirofosfato mangánico la estequiometría de la reacción es la siguiente:



con una relación $\text{CO}_2/\text{Mn(III)}$ de 3/8.9.

Excepto por el retardo debido a los iones Mn(II) , la cinética de esta oxidación es similar a la del pinacol (7), en donde se indica que el mecanismo de reacción involucrado implica la formación rápida y reversible de un complejo mangánico quelatado en donde la hemirreacción de oxidación sería:



Gupta y Dutta (31), en su estudio cinético para la oxidación con MnO_4^- del ácido málico indican que la oxidación de este es más rápida que la del ácido malónico aunque no tan rápida como la del ácido oxálico.

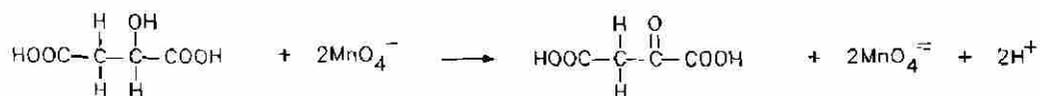
La reacción tiene un ligero período de inducción seguido por una rápida caída en la concentración de oxidante.

El período de inducción desaparece al aumentar la concentración del ácido málico, teniéndose con esto un incremento global en la velocidad de reacción.

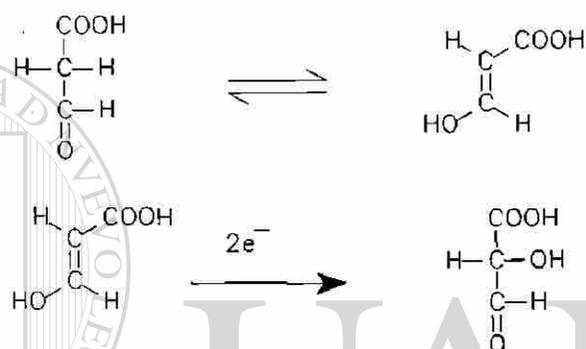
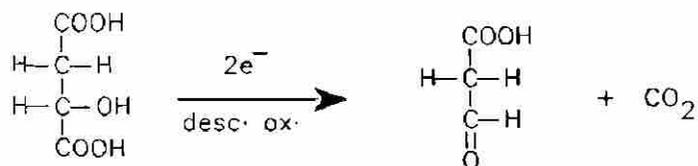
El período de inducción es más largo al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, pero aumenta la velocidad de la reacción al final de esta.

El Mn(II) actúa como un inhibidor (catalizador negativo) hacia el final de casi todas las reducciones de MnO_4^- , este efecto es enmascarado por la influencia catalítica de los iones H^+ .

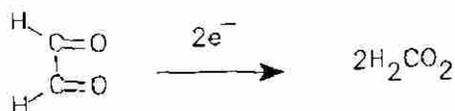
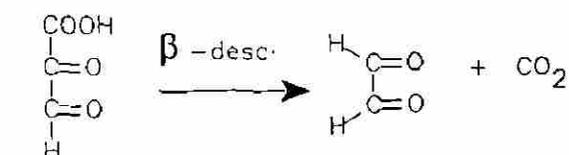
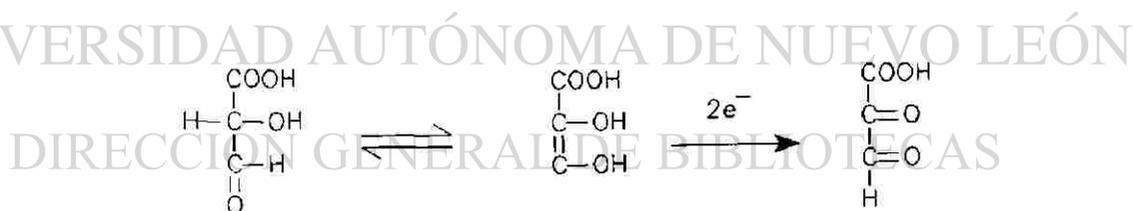
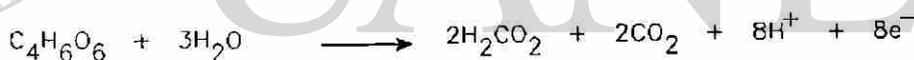
El período de inducción es debido a la reducción lenta de Mn(VII) a Mn(VI) . La reducción del MnO_4^- en la etapa inicial depende de la concentración de ácido málico y es retardada por la concentración de iones H^+ , quizás de acuerdo a la siguiente etapa:



Experimentalmente, la oxidación del ácido (DL)-málico consume un total de 8 electrones. Este consumo de 8 electrones puede explicarse considerando la siguiente ruta de oxidación:



La hemirreacción de oxidación sería:

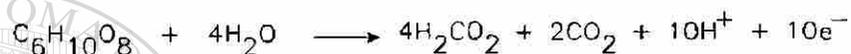


k) ACIDO SACARICO.

En la oxidación con MnO_4^- en medio ácido, Perdrix (4) encuentra la siguiente ecuación estequiométrica para este ácido.



La hemirreacción de oxidación según esta ecuación es la siguiente:



Experimentalmente, la oxidación de este ácido bajo las condiciones de P. Yúfera (3) consume un total de 12 electrones; este valor nos indica que la extensión en la cual se lleva a cabo la oxidación bajo estas condiciones es mayor que en las reportadas por Perdrix (4).

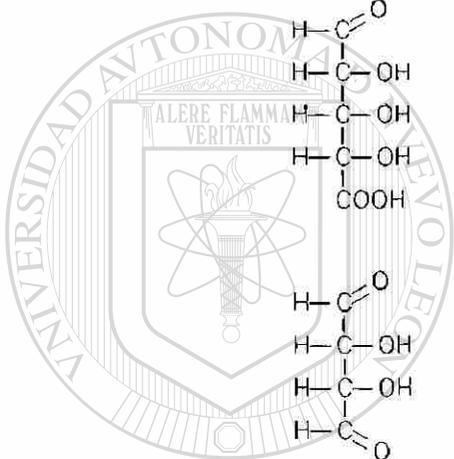
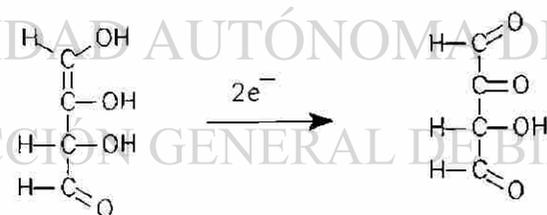
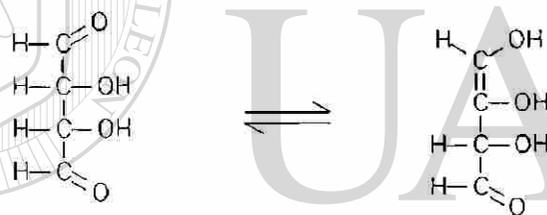
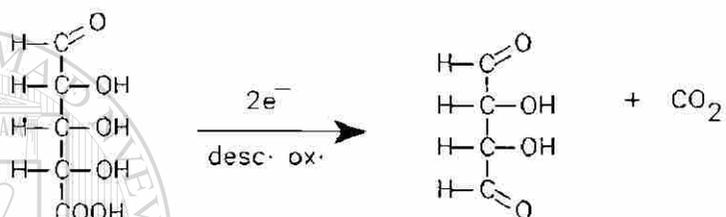
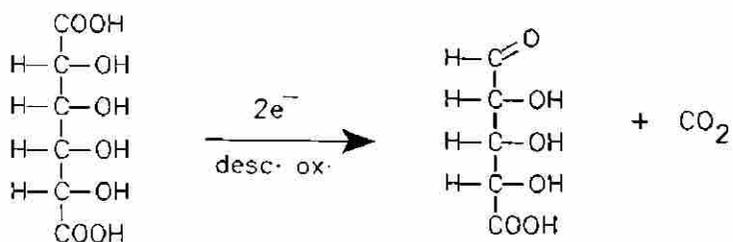
Para explicar este intercambio de electrones se proponen las siguientes rutas de oxidación.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Ruta 2:

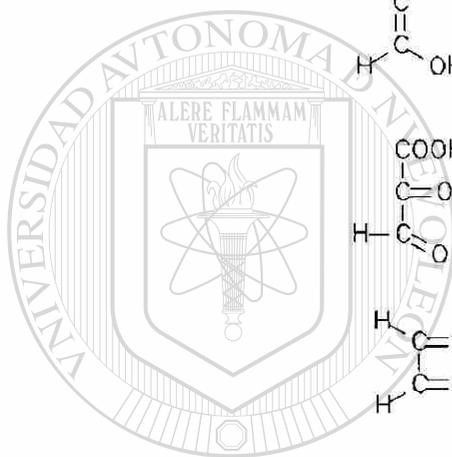
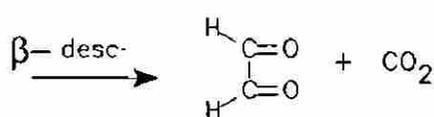
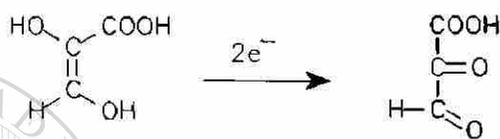
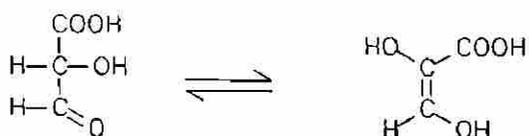
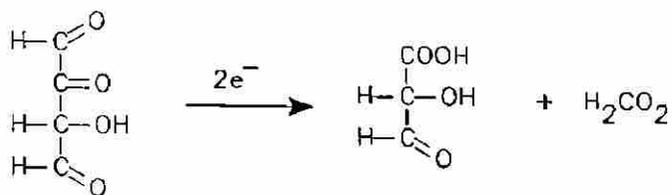


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®



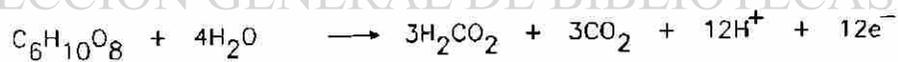
UANL

Ecuación condensada:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

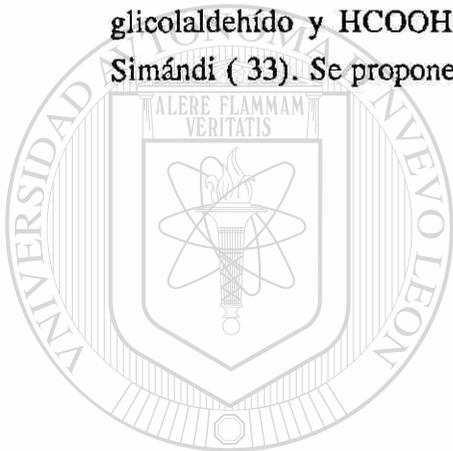


D) ACIDO (1R, 3R, 4R, 5R)-(-)- QUINICO.

Este compuesto corresponde a un α -hidroxiácido cíclico polihidroxiado.

El intercambio total de electrones bajo las condiciones de P. Yúfera (3) fue de 22.

La etapa inicial de oxidación implica una descarboxilación oxidativa para generar una cetona la cual se enoliza para continuar la oxidación; el fragmento resultante de esta enolización sufre una retroladolización para dar glicolaldehído y ácido 3-formil,3-hidroxiopropiónico, este ácido se oxida y posteriormente se descarboxila para generar ácido formilhidroxiacético el cual se oxida a glicolaldehído y HCOOH vía enolización según el patrón propuesto por Jáky y Simándi (33). Se propone un esquema alternativo en la Ruta 2.



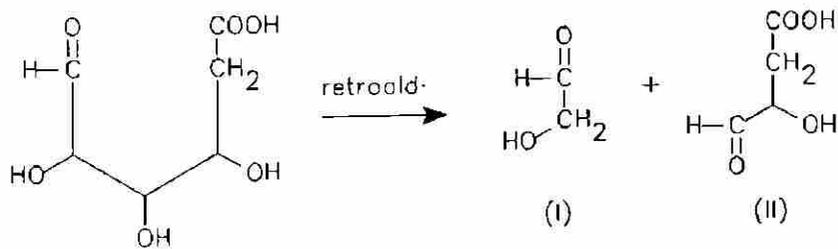
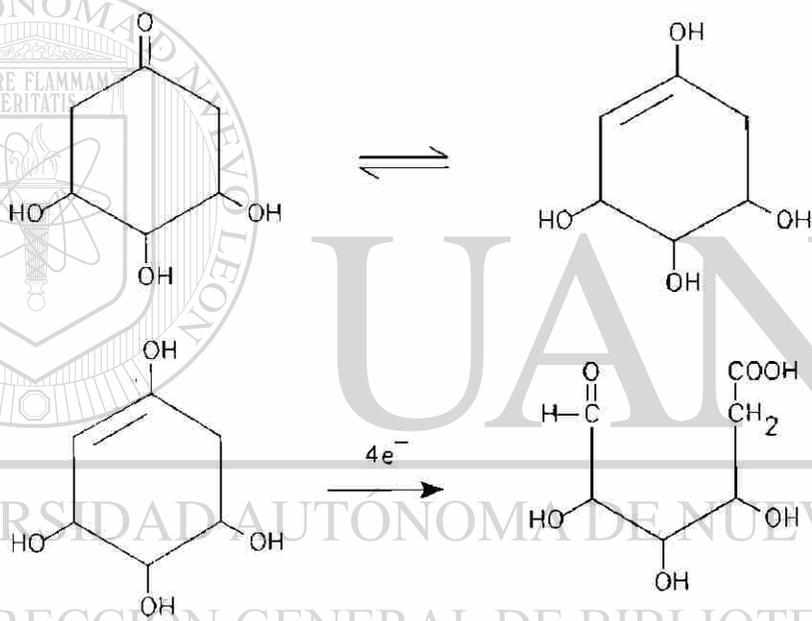
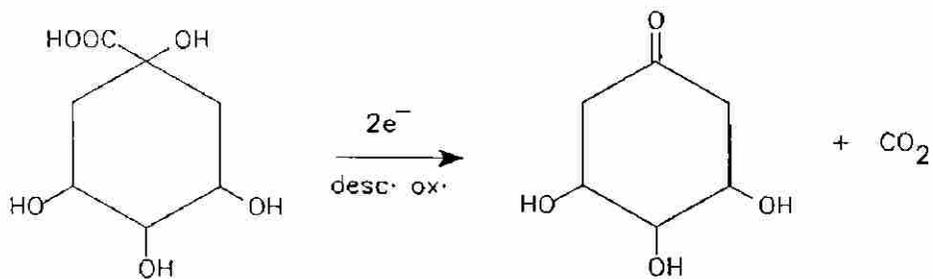
UANL

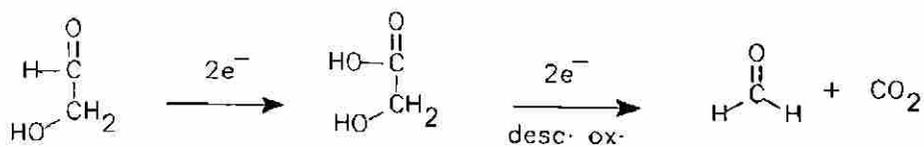
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



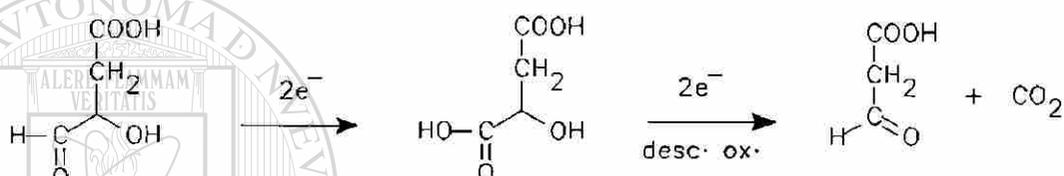
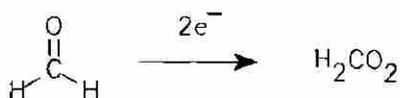
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ruta 1:

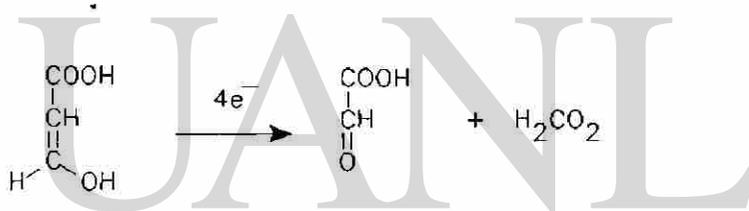




(I)



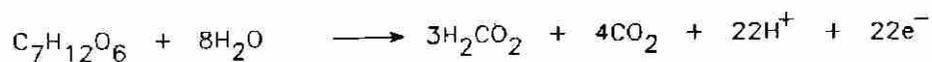
(II)

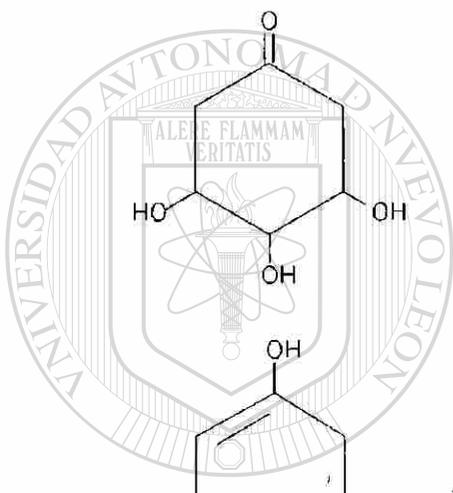
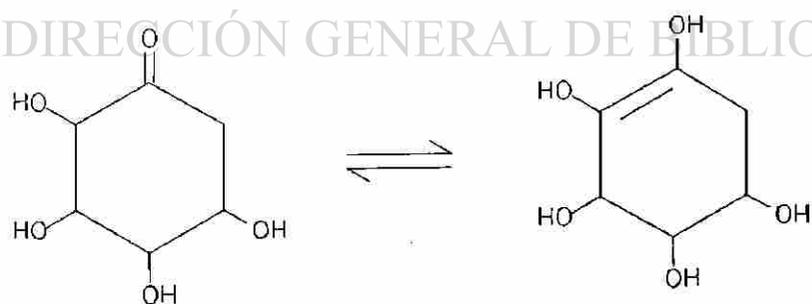
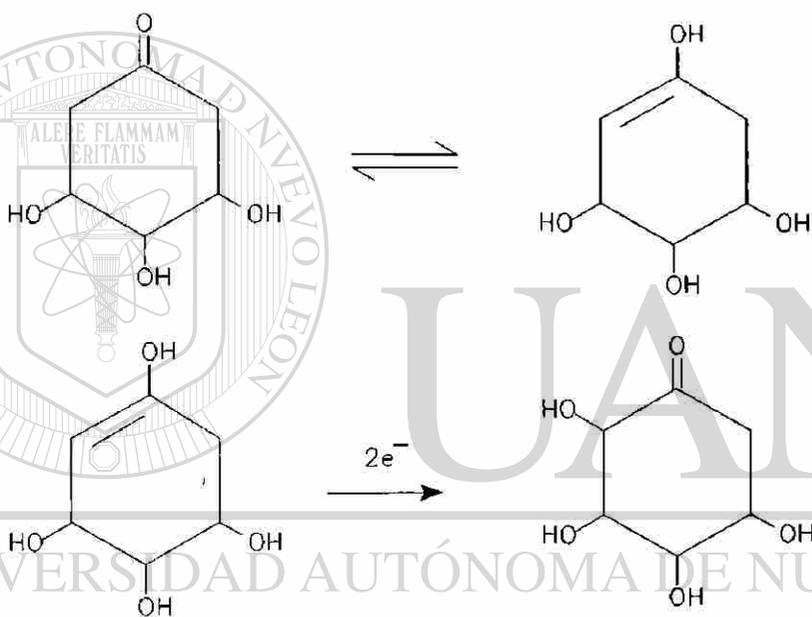
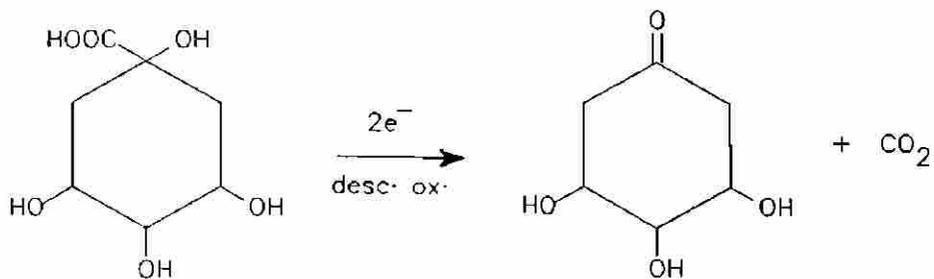


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ecuación Condensada:



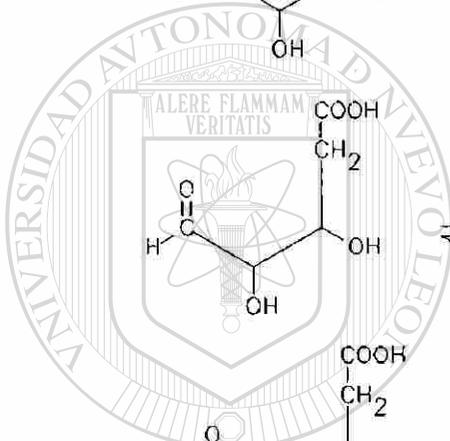
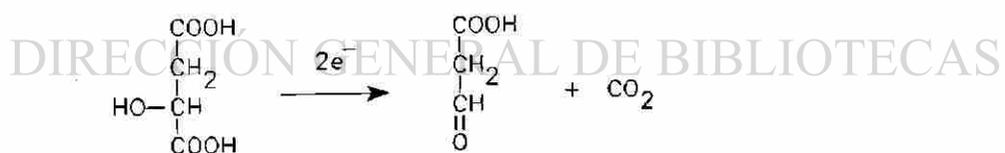
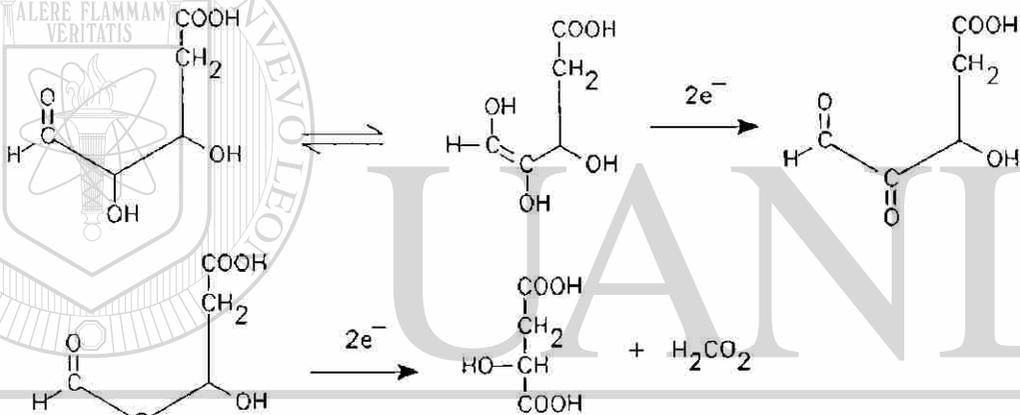
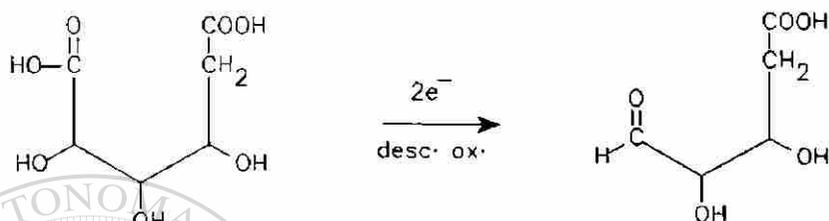
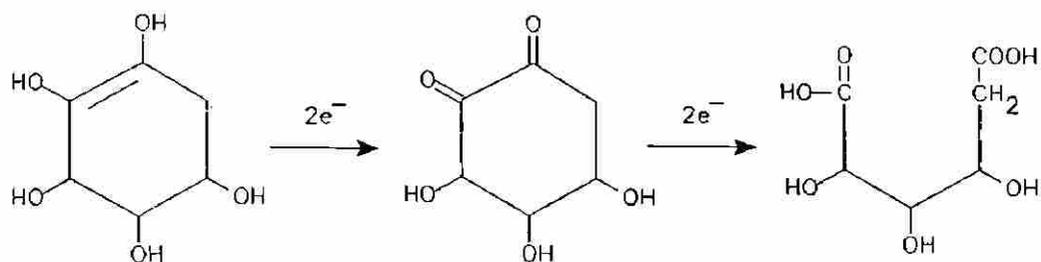
RUTA 2:

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

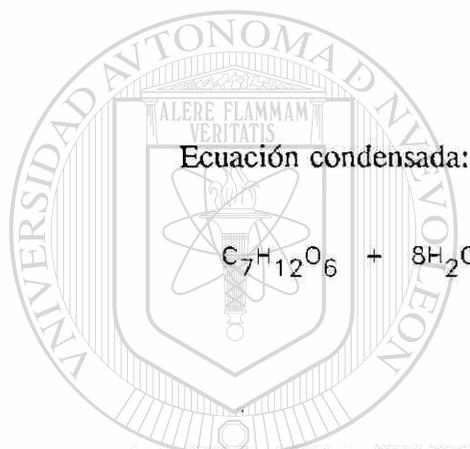
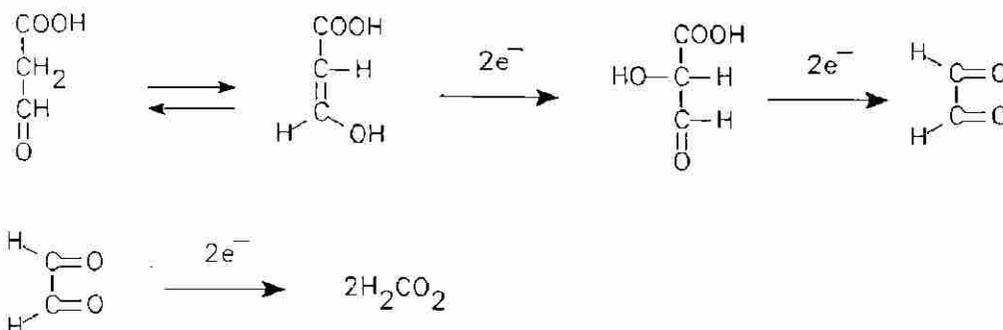
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



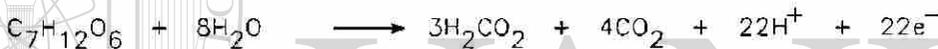
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

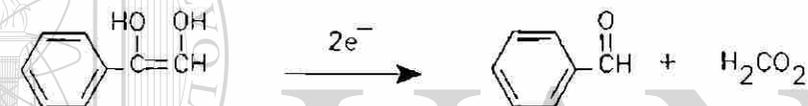
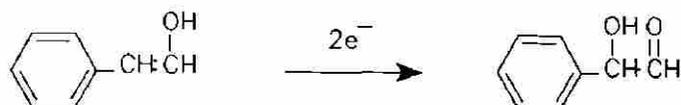
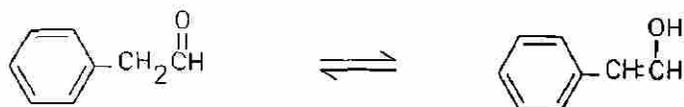
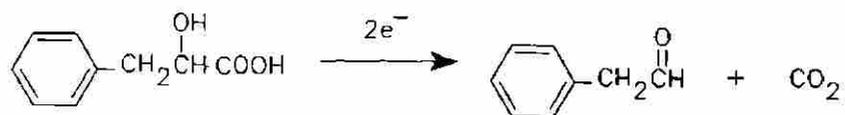


Ecuación condensada:

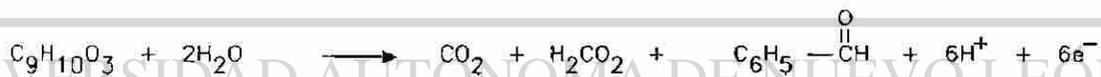


m) ACIDO (DL)-b-FENILLACTICO.

Este Compuesto es oxidado siguiendo la ruta de la descarboxilación oxidativa generando en la primera etapa un aldehído enolizable que sigue oxidándose por la vía enólica produciendo un α -hidroxialdehído en la segunda etapa que continúa oxidándose hasta benzaldehído (el cual ya no se puede enolizar) y ácido fórmico. El intercambio de electrones fue de 6. La ruta propuesta es la siguiente:



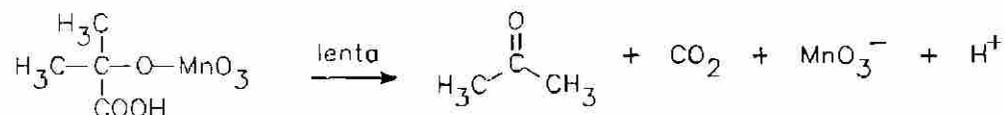
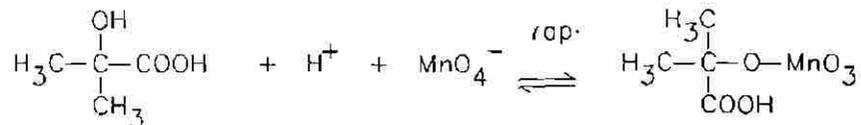
La Hemirreacción propuesta es la siguiente:



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

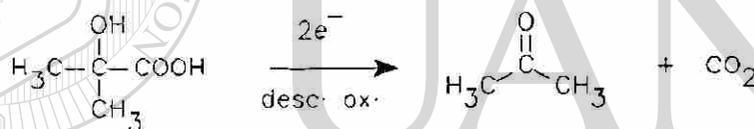
n) ACIDO α -HIDROXIISOBUTIRICO.

El ácido α -hidroxiisobutírico se considera como un derivado sustituido del ácido glicólico; la oxidación con permangano en medio ácido de este compuesto según Sengupta y col. (29), procede vía la formación de un éster mangánico, el cual se descompone para generar el compuesto carbonílico correspondiente que en este caso resulta ser acetona.



Experimentalmente se encontró que este compuesto es oxidado con permanganato involucrando un intercambio de 2 electrones.

Dado que se trata de un α -hidroxiácido se propone que la reacción por medio de la cual se lleva a cabo la oxidación de este compuesto es una descarboxilación oxidativa para un intercambio total de 2 electrones



Podría esperarse que el producto resultante (acetona) continúe oxidándose hasta CO_2 y H_2O .

Los compuestos carbonílicos pueden oxidarse con MnO_4^- a través de un equilibrio enólico.

La oxidación de la acetona con MnO_4^- ocurre solo en medio básico vía la formación del enolato correspondiente.

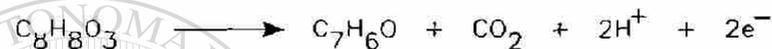
Otro punto que apoya la ruta es que el porcentaje de enol en la acetona es del orden de 10^{-7} (40).

Además de las condiciones en que se efectúa la reacción (90 - 95 °C, la acetona se volatiliza pues su temperatura de ebullición es de 56 °C).

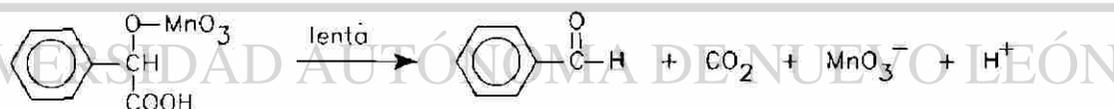
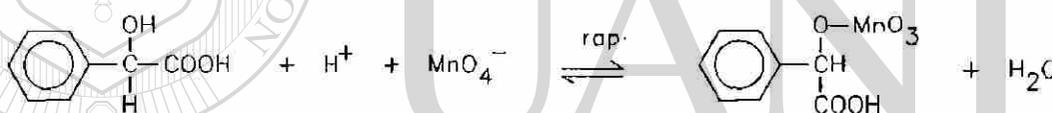
o) ACIDO (DL)-MANDELICO.

Bakore y col. (26) para la oxidación del ácido mandélico encuentran que este tiene un orden de reacción de uno tanto con respecto al MnO_4^- como al ácido mandélico. Esto sugiere que las especies reaccionantes son iones mandelato y iones MnO_4^- .

La reacción la estudian a un pH de 4.3 y temperatura de 18 a 40 °C. La hemirreacción de oxidación según estos autores es la siguiente:

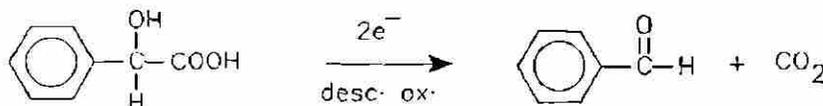


Sengupta y col. (29) indican que la oxidación del ácido mandélico con permanganato procede vía la formación de un éster mangánico el cual se ve favorecido por la presencia del grupo fenilo en la molécula.



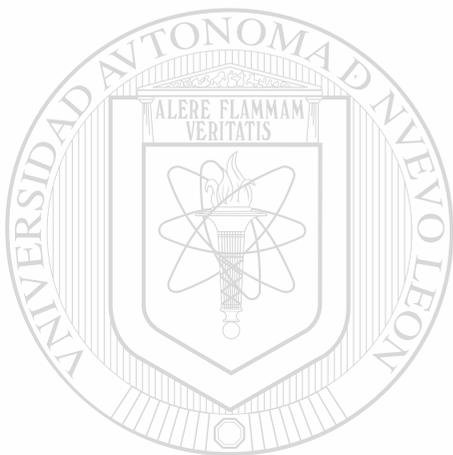
Experimentalmente la oxidación del ácido mandélico involucra un intercambio total de 2 electrones.

Dado el tipo de compuesto (un α -hidroxiácido) se propone que la oxidación de este compuesto sucede a través de una descarboxilación oxidativa, la cual involucra un intercambio de 2 electrones para producir benzaldehído y CO_2 .



Los resultados obtenidos experimentalmente concuerdan con lo reportado en la literatura.

Para el siguiente compuesto no se tienen antecedentes directos sobre su comportamiento frente a la oxidación; se incluye en esta serie ya que presenta algunas de las características de los compuestos en estudio. El objetivo es observar su comportamiento con el fin de correlacionarlo con la oxidación del ácido xilárico y las lactonas de los ácidos arabinárico y ribárico.



UANL

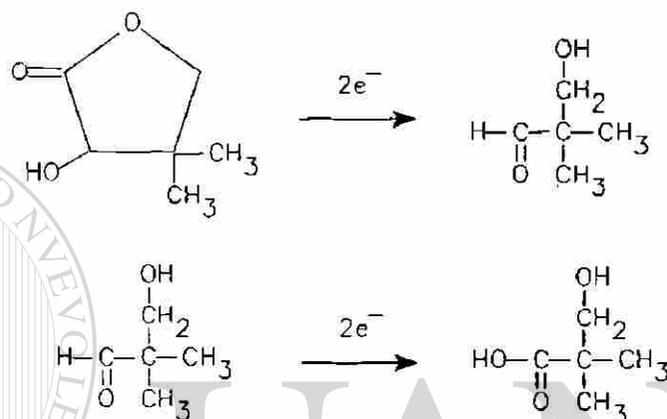
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

p) γ -LACTONA DEL ACIDO (DL)-PANTOICO.

El consumo total de electrones para este compuesto es de 4, el patrón de oxidación que puede explicar este compuesto es el siguiente:



La etapa inicial de oxidación debe ser una descarboxilación oxidativa seguida por la oxidación del grupo aldehído presente en la estructura I, considerando que la oxidación de un grupo aldehído es más rápida que la de un hidroxilo unido a un carbon primario.

El hecho de que el carbón 2 en la estructura (II) esté totalmente sustituido limita la oxidación de este compuesto ya que inhibe la descarboxilación oxidativa y la posibilidad de oxidación vía enolización.

IV.2 OXIDACION DE ACIDO XILARICO.

La oxidación del ácido xilárico, con permanganato en medio ácido consume un total de nueve electrones, lo cual corrobora el comportamiento frente a la oxidación de este ácido reportado por P. Yúfera y col. (3), ellos afirman que este ácido dicarboxílico no se comporta como el ácido oxálico en las condiciones de una volumetría normal sin exceso de oxidante, pues no se oxida hasta CO_2 ; dichos autores siguieron el desarrollo de la volumetría potenciométrica y encontraron que la oxidación se detiene con un brusco salto de potencial cuando se han incorporado solo nueve equivalentes, indicando con ello la formación de un producto intermedio que no se oxida fácilmente; sin embargo en el trabajo publicado por ellos no se menciona nada respecto a la ruta de oxidación idónea para que se dé este intercambio de electrones.

El ácido xilárico se oxida cuantitativamente a CO_2 y H_2O cuando esta presente un exceso de oxidante tal como es el caso de otros hidroxiaácidos (ác. tartárico, cítrico, málico, etc.).

Cuando la oxidación es total, el ácido xilárico requiere de 14 equivalentes. La oxidación del ácido xilárico a CO_2 corresponde a la siguiente hemirreacción:



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El hecho de que la oxidación de este ácido sea parcial implica que durante el proceso de oxidación se generan intermediarios cuya oxidación no es completa hasta CO_2 y H_2O .

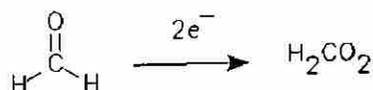
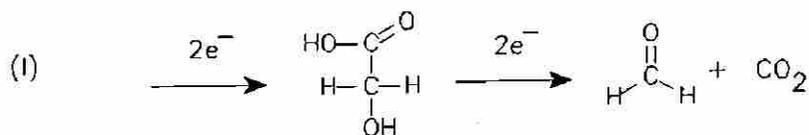
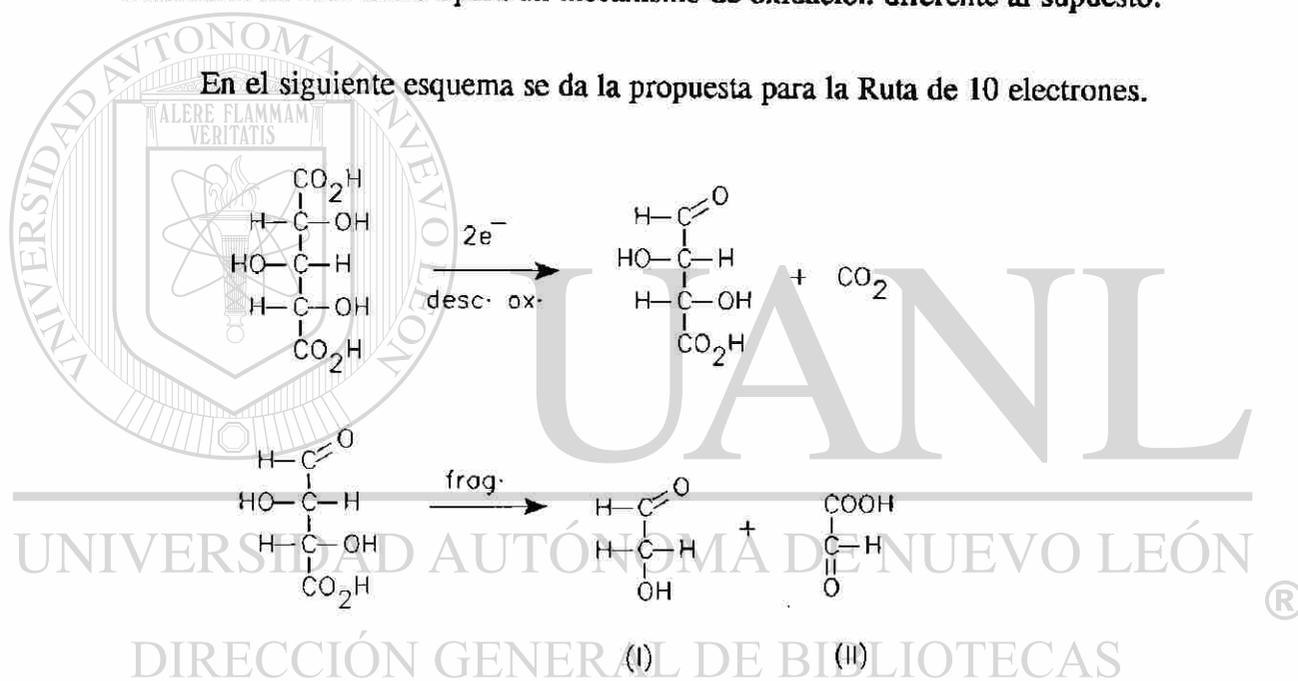
De la información obtenida experimentalmente a través de los Índices de Oxidación de los posibles intermediarios en la oxidación del ácido xilárico, al ser sometidos a las mismas condiciones, se encontró que en todos ellos la oxidación no es completa hasta CO_2 y agua sino que la oxidación es parcial generando HCOOH como uno de los productos de oxidación.

Como ya se dijo anteriormente, el ácido fórmico es difícil de oxidar, bajo las condiciones en las cuales se lleva a cabo la oxidación, lo cual esta a favor de que este sea uno de los subproductos en todas las oxidaciones evaluadas.

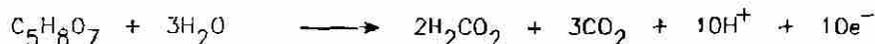
Tomando en cuenta lo anterior y las rutas de oxidación de hidroxiácidos y compuestos relacionados, se trató de establecer la ruta de oxidación para el ácido xilárico según el comportamiento mostrado.

En primer lugar si en la secuencia de oxidación está implicada una descarboxilación oxidativa como una de las reacciones principales, esto lleva a una ruta donde el intercambio total es de 10 electrones, por lo que esta propuesta no está de acuerdo con el hecho experimental; esto lleva a suponer que en la oxidación de este ácido opera un mecanismo de oxidación diferente al supuesto.

En el siguiente esquema se da la propuesta para la Ruta de 10 electrones.



Ecuación condensada:



De la revisión de la bibliografía disponible para oxidaciones con permanganato en medio ácido, en el trabajo publicado por Jáky y Simándi (33) referente a la oxidación de los ácidos maleico y fumárico, ellos reportan según su evidencia experimental que estos ácidos se oxidan por medio de un patrón complejo, en el cual, la etapa inicial de oxidación implica un proceso de transferencia de 4 electrones para generar ácido formilhidroxiacético. Este intermedio se oxida siguiendo dos rutas diferentes; en una de ellas se oxida a ácido tartrónico, mientras que en la otra se equilibra con su forma enólica; este último se oxida para dar ácido glioxílico y CO_2 si la oxidación procede según la descarboxilación oxidativa o bien a ácido oxálico y HCOOH si la oxidación ocurre vía cis-hidroxilación con ruptura de enlace entre los carbonos 2 y 3.

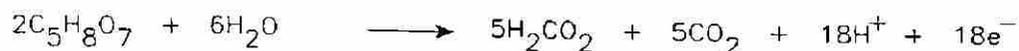
El comportamiento de esta oxidación dió la clave para explicar como ocurre ésta en el caso del ácido xilárico: según el hecho experimental de que en el proceso de oxidación de este hay un intercambio de nueve electrones.

Es decir si la oxidación del ácido xilárico procede por dos rutas diferentes, en una de ellas debe tenerse un consumo de 8 electrones y otra donde este sea 10, ambas rutas deben seguir patrones diferentes para que esto se dé.

Si se suma el total de electrones intercambiados considerando que en el proceso participando moléculas de ácido xilárico este sería 18, indicando con esto que por cada molécula de ácido xilárico hay un consumo de nueve electrones lo cual explicaría el hecho experimental.

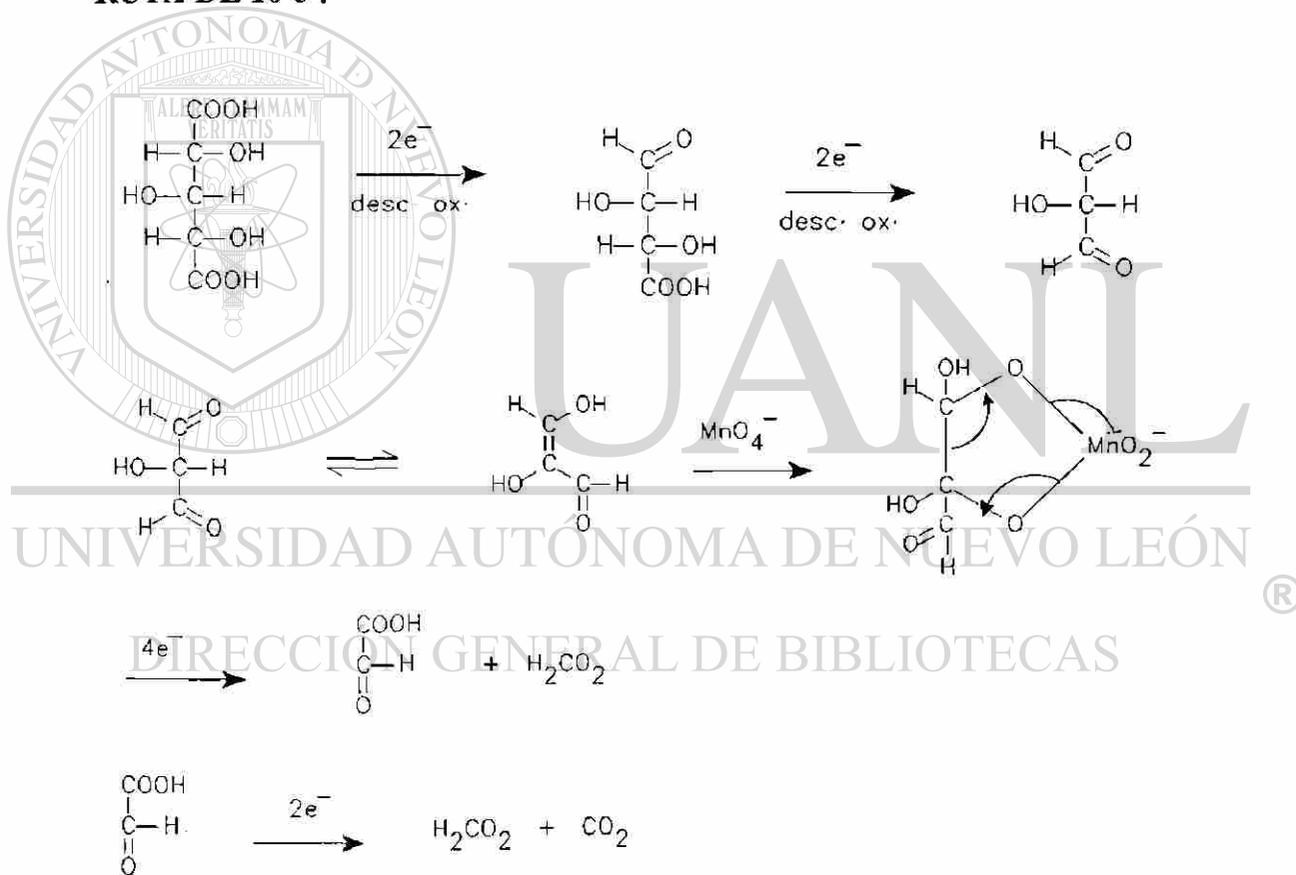
Una evidencia más que corrobora la suposición anterior resulta de la cuantificación del ácido fórmico generado durante la oxidación del ácido xilárico.

Según los resultados obtenidos, se encontró que durante la reacción se forman 2.5 moles de ácido fórmico por mol de ácido xilárico; de tal forma que la estequiometría de la reacción de oxidación sería la siguiente:

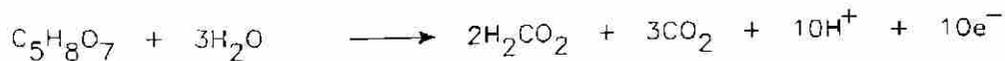


Las reacciones clave para las propuestas de las rutas de oxidación del ácido xilárico incluyen la descarboxilación oxidativa; una reacción que es muy factible que opere dado que se está oxidando un polihidroxiácido, la oxidación por vía de endioles y la oxidación de compuestos 1,2-dicarbonílicos.

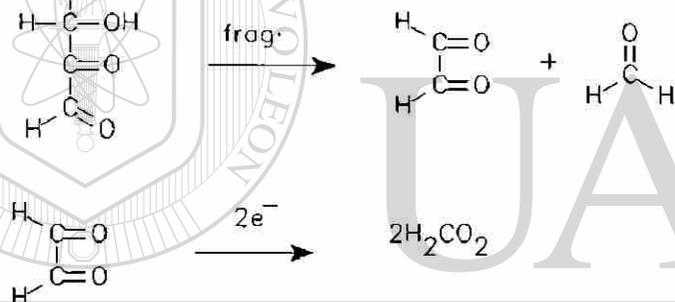
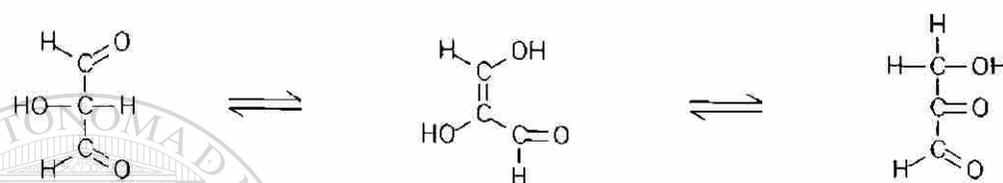
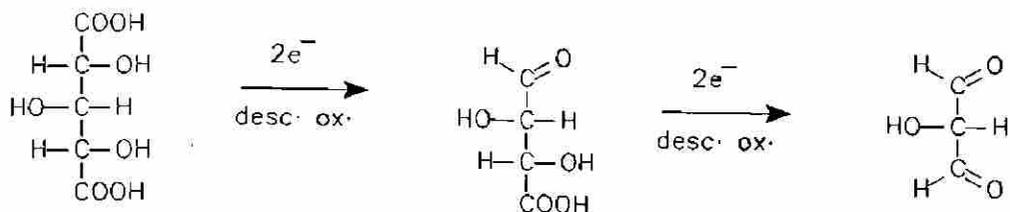
RUTA DE 10 e⁻:



Ecuación condensada:

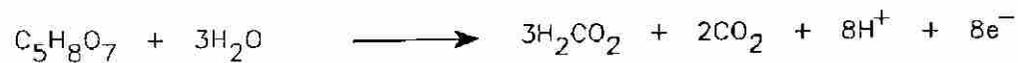


RUTA DE 8 e⁻:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ecuación condensada:



IV.3 OXIDACION DE LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS ARABINARICO Y RIBARICO.

Inicialmente podría esperarse que la oxidación de estos compuestos fuera similar a la del ácido xilárico bajo las condiciones de P. Yúfera; es decir que siguieran la misma ruta y consumieran el mismo número de electrones para su oxidación; sin embargo, esto no es así.

Cualitativamente la velocidad de reacción de las lactonas es menor que la del ácido xilárico; este comportamiento también fue detectado en la oxidación de la γ -lactona del ácido pantoico.

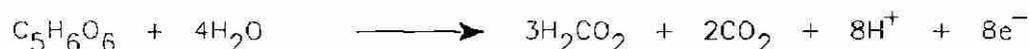
Las lactonas de los ácidos arabinárico y ribárico se comportan de una manera similar frente a su oxidación con permanganato. Ambas tienen un Índice de Oxidación de 8.

El hecho de que en este caso la entidad química sea un compuesto cíclico del tipo lactona parece mostrar cierta resistencia a la oxidación con permanganato; ya que en el caso de la oxidación del ácido (-)quínico (un ácido carboxílico polihidroxilado cíclico) no se tiene un comportamiento similar al de las lactonas ensayadas.

Cualitativamente, la velocidad de oxidación de este ácido respecto a las lactonas es mayor, con una detección del punto final perfectamente bien definida, lo cual no ocurre en el caso de las lactonas.

En la oxidación de las lactonas de los ácidos arabinárico y ribárico se encontró que por cada mol de lactona se producen tres moles de ácido fórmico.

La ecuación estequiométrica para la reacción de oxidación es la siguiente:

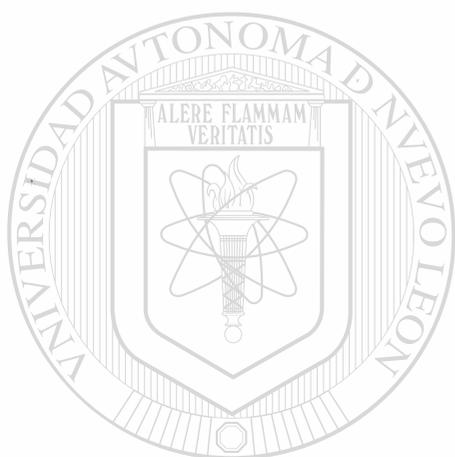


Esto corrobora el Índice de Oxidación de 8 para este par de compuestos.

La ruta de oxidación que puede explicar el intercambio de 8 electrones es la siguiente:

La etapa inicial implica la oxidación del hidroxilo unido al carbono en la posición β - con respecto al carbonilo del anillo, el compuesto generado sufre una β -cetodescarboxilación. Posteriormente el producto resultante de la β -cetodescarboxilación sufre una hidrólisis seguida de una descarboxilación oxidativa

en un intercambio de 2 electrones, la fracción generada en esta etapa se fragmenta en formaldehído y glioxal, los cuales a su vez se oxidan a ácido fórmico según lo descrito anteriormente para estos compuestos. El esquema de la ruta de oxidación propuesta es el siguiente:

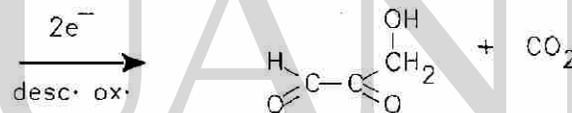
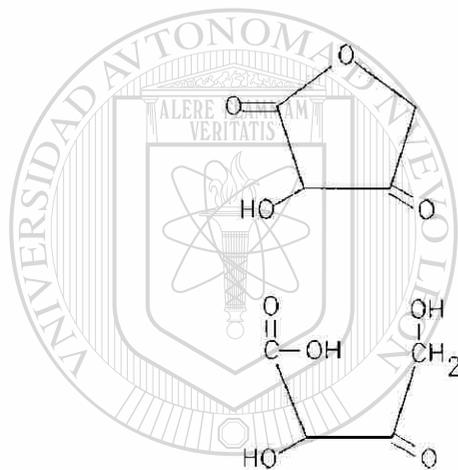
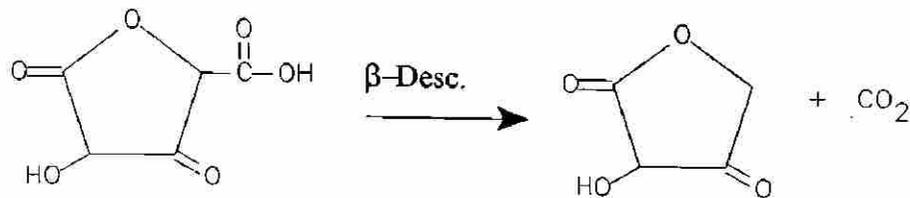
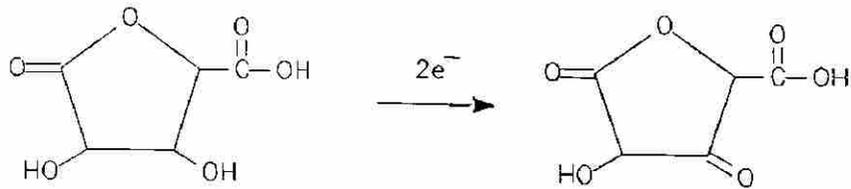


UANL

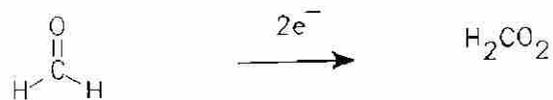
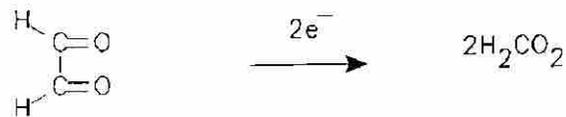
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

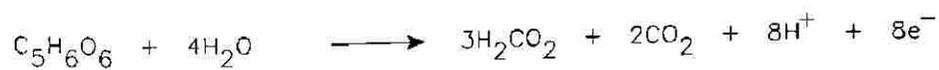




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

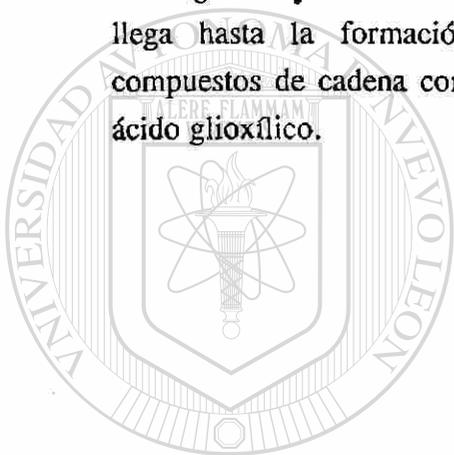


Ecuación condensada:



IV.4 RUTAS DE OXIDACION DE HIDROXIACIDOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS

En la Figura 2 se muestra un esquema que representa las rutas de oxidación de los hidroxiácidos y compuestos relacionados. Mediante este esquema es fácil observar un patrón de oxidación y localizar los intermediarios clave que forman parte de éste; encontrando que en la mayoría de ellos los compuestos clave resultan ser el glioxal y el ácido fórmico. En los compuestos de cadena larga, la oxidación llega hasta la formación de ácido fórmico teniendo como intermediarios compuestos de cadena corta tales como: glioxal, glicolaldehído, ácido glicólico y ácido glioxílico.

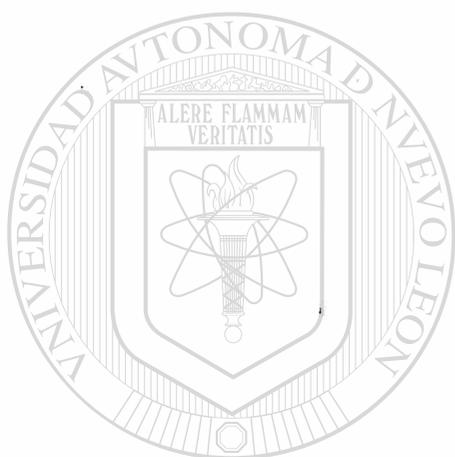


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

V.1. OXIDACION DE LOS ACIDOS 2,3,4-TRIHIDROXIPENTANO-DIOICOS.

El comportamiento del ácido xilárico frente al permanganato en medio ácido indica una oxidación parcial del mismo; el consumo de equivalentes en este proceso es de 9, lo cual corrobora la evidencia experimental encontrada por P. Yúfera (3).

Este comportamiento puede explicarse suponiendo que la oxidación de este compuesto ocurre por dos rutas de oxidación simultáneas e igualmente importantes, consumiendo en una de ellas 10 equivalentes y en la otra 8. La evidencia que apoya esta suposición es que uno de los productos de oxidación es el ácido fórmico, el cual no se oxida bajo las condiciones de evaluación. La estequiometría encontrada para esta reacción indica que por cada mol de ácido xilárico se producen 2.5 moles de ácido fórmico con un intercambio neto de 9 equivalentes. Las reacciones involucradas en las rutas de oxidación incluyen la desacboxilación oxidativa, la oxidación de endioles, la fragmentación de compuestos hidroxycarbonílicos y la oxidación de compuestos dicarbonílicos tipo glioxal.

Para el caso de las lactonas de los ácidos arabinárico y ribárico, desde el punto de vista cualitativo, la velocidad de reacción es más lenta que para el ácido xilárico. El índice de oxidación obtenido es de 8, implicando con esto que la oxidación de las lactonas ocurre de manera diferente a la del ácido xilárico.

Al igual que en el caso de la oxidación del ácido xilárico, uno de los productos de oxidación es el ácido fórmico, generándose tres moles de este durante la oxidación de estos compuestos.

Las reacciones involucradas en la ruta de oxidación propuesta son similares a las que se proponen en el caso del ácido xilárico, sin embargo se asume que hay una sola ruta de oxidación dado el número de equivalentes intercambiados.

V.2. OXIDACION DE α -HIDROXIACIDOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS.

Este estudio ha permitido observar como se comporta una familia de compuestos y establecer patrones de oxidación basados en valores experimentales de índices de oxidación.

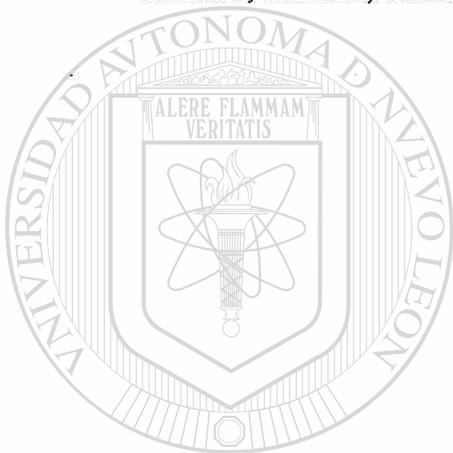
En este estudio se hace una sistematización de las reacciones de oxidación de α -hidroxiácidos y compuestos relacionados, a fin de que puedan hacerse predicciones en compuestos similares.

El método utilizado aquí para la determinación de los índices de oxidación puede utilizarse como un método para la determinación cuantitativa de hidroxiácidos y compuestos relacionados (a excepción de las lactonas) ya que es rápido y la detección del punto final puede hacerse visualmente.

Sistematizando las reacciones estudiadas se pueden emitir las siguientes conclusiones:

1. Los α -hidroxiácidos se oxidan principalmente por la ruta de la descarboxilación oxidativa.
2. Los α -cetoácidos se oxidan también por la misma ruta que en el punto 1.
3. Si los productos de oxidación en las etapas intermedias son aldeos en los que la relación entre el carbonilo y el hidroxilo sea 1-3, éstos sufren una "retroaldolización" y los compuestos generados por dicha reacción continúan oxidándose.
4. En el caso de los compuestos carbonílicos fácilmente enolizables, la oxidación se dará en el doble enlace, generando el compuesto dicarbonílico correspondiente.

5. Si el compuesto carbonílico no es enolizable, no es susceptible de oxidación a menos que se trate de un aldehído alifático que puede oxidarse a carboxilo. Los aldehídos aromáticos no son fácilmente oxidados bajo las condiciones de reacción que se utilizaron en este trabajo.
6. Las γ -lactonas que posean un grupo hidroxilo en posición α - son susceptibles a una descarboxilación oxidativa previa hidrólisis.
7. Los compuestos finales de la oxidación serán compuestos tales como ácido fórmico, acetona, benzaldehído, ácido acético,

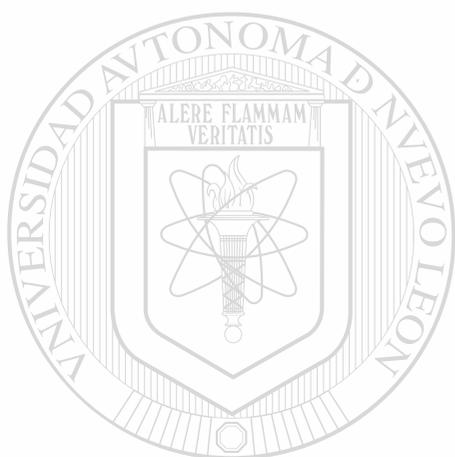


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- FREEMAN, F.; "Postulated Intermediates and Activated Complexes in the Permanganate ion Oxidation of Organic Compounds." *Rev. React. Species.; Chem.React.;* 1, 179, (1976)
- 2.- LADBURY, J. W, and CULLIS, C. F.; "Kinetics and Mechanism of Oxidation by Permanganate"; *Chem. Revs.;* 58, 403, (1958)
- 3.- YUFERA, P.; CASAS CARRAMIÑA, A. y CARRASCO ANDREV, A.; "Aprovechamiento Industrial de los Subproductos del Arroz. XV. Acido Trioxiglutarico: determinación en mezclas con ácido oxálico y xilónico". *Rev. de Agroquímica y Tecnología de los Alimentos,* 1, 26-30, (1961).
- 4.- PERDRIX, M. L.; "Action du Permanganate de Potasse Sur les Alcools Polyatomiques et Leurs Derives"; *Bull. Soc. Chem. Fr.,* 100, (1897).
- 5.- ALLEN, M. B.; RUBEN, S.; "Tracer Studies with Radioactive Carbon and Hydrogen. The Synthesis and Oxidation of Fumaric Acid"; *J. Amer. Chem. Soc.,* 64, 948, (1942).
- 6.- WATERS, W. A.; "Mechanisms of Oxidation by Compounds of Chromium and Manganese". *Q. Rev.,* 12, 277-300, (1958).
- 7.- DRUMMOND, A. Y.; WATERS, W. A.; "Stages in Oxidations of Organic Compounds by Potassium Permanganate. Part III. A Kinetic Study of the Oxidation of Pinacol by Manganic Pyrophosphate."; *J. Chem. Soc.,* 3119-3123, (1953).

- 8.- DRUMMOND, A. Y.; WATERS, W. A.; "Stages in Oxidations of Organic Compounds by Potassium Permanganate. Part I. The Permanganate-Manganate Stage. Part II. The Manganic-Manganous Stage"; J. Chem. Soc., 435-443, (1953).
- 9.- DRUMMOND, A. Y.; WATERS, W. A.; "Stages in Oxidations of Organic Compounds by Potassium Permanganate. Part IV. Oxidation of Malonic Acid and its Analogues."; J. Chem. Soc., 2456-2467, (1954).
- 10.- DRUMMOND, A. Y.; WATERS, W. A.; "Stages in Oxidations of Organic Compounds by Potassium Permanganate. Part VI. Oxidations of Ketones and Pyruvic Acid."; J. Chem. Soc., 497-504, (1955).
- 11.- SENENT, S.; CUADRADO, S.; "Estudio Cinético de la Descomposición en Medio Acido del Dimalonato-Diacuo-Manganato Potásico."; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 56B, 790-792, (1960).
-
- 12.- SENENT, S.; CUADRADO, S.; "Estudio Cinético de la Reacción Permanganato-Acido Malónico. I. Resultados del Estudio Experimental"; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 57B, 11-20, (1961).
- 13.- SENENT, S.; CUADRADO, S.; "Estudio Cinético de la Reacción Permanganato-Acido Malónico. II. Resultados Críticos de los Resultados Experimentales "; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 57B, 21-28, (1961).
- 14.- BERKA, A.; KORINKOVA, M.; BAREK, J.; "The Determination of Organic Substances by the Oxidation with Permanganate. XVIII. The Oxidation of Malonic Acid."; Microchemical Journal, 20, 353-359, (1975).

- 15.- SANCHEZ CABELLO, A.; SANZ GARCIA, H.; "Nota Previa sobre la Cinetoquímica de la Reacción Permanganato Potásico-Acido Tartárico"; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 48B, 281-285, (1952).
- 16.- SANZ GARCIA, H.; "Estudio Cinético de la Reacción Permanganato Potásico-Acido Tartárico. I. Resultados Experimentales"; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 49B, 93-106 (1953).
- 17.- SENENT PEREZ, S.; SANZ GARCIA, H.; "Estudio Cinético de la Reacción Permanganato Potásico-Acido Tartárico. II. Síntesis del Complejo Intermedio formado en el Proceso"; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 49B, 187-192, (1953).
- 18.- SANZ GARCIA, H.; LIBERAL LUCINT, M. G.; "Estudio Cinético de la Reacción Permanganato Potásico-Acido Tartárico. III. Cinética de la Descomposición del Complejo Intermedio Aislado en forma Sólida" Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 49B, 565-570, (1953).
-
- 19.- SENENT PEREZ, S.; SANZ GARCIA, H.; "Estudio Cinético de la Reacción Permanganato Potásico-Acido Tartárico. IV. Mecanismo de la Reacción."; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 49B, 571-578, (1953).
- 20.- SENENT PEREZ, S.; RAMOS, L.; SANZ GARCIA, H.; "Cinética de la Reacción Permanganato-Láctico. II. Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 53B, 573-582, (1957).
- 21.- SENENT PEREZ, S.; RAMOS, L.; SANZ GARCIA, H.; "Cinética de la Reacción Permanganato-Láctico. III. El Complejo Láctico-Mangánico"; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química; 53B, 583-588, (1957).

- 22.- BAKORE, G. V.; DAYAL, R.; "Energy and Entropy of Activation of Reaction between Tartrate and Acid Permanganate"; *Current Sci.*, 28, 279, (1959).
- 23.- SHANKER, R.; BAKORE, G. V.; "Energy and Entropy of Activation of Reaction between Manganic Pyrophosphate and Tartaric Acid"; *Current Sci.*, 31, 376, (1962).
- 24.- BAKORE, G. V.; SHANKER, R.; "Kinetics of the Oxidation of α -Hydroxycarboxylic Acids by Acid Permanganate: Part I.- Oxidation of Tartaric Acid"; *Indian J. Chem.*, 1, 108-111, (1963).
- 25.- BAKORE, G. V.; SHANKER, R.; "Kinetics of the Oxidation of α -Hydroxycarboxylic Acids by Acid Permanganate: Part II.- Oxidation of Citric Acid"; *Indian J. Chem.*, 1, 286-288, (1963).
- 26.- BAKORE, G. V.; SHANKER, R.; "Kinetics of the Oxidation of α -Hydroxycarboxylic Acids by Acid Permanganate: Part III.- Oxidation of Mandelic Acid"; *Indian J. Chem.*, 1, 331-332, (1963).
-
- 27.- BAKORE, G. V.; SHANKER, R.; "Kinetics of the Oxidation of α -Hydroxycarboxylic Acids by Acid Permanganate: Part IV.- Oxidation of Lactic Acid"; *Indian J. Chem.*, 4, 4-6, (1966)
- 28.- SENGUPTA, K. K.; KHEMRUI, D. K.; MUKHERJEE, D. C.; "Kinetics of Acid Permanganate Oxidation of Glycol and Glycollic Acid"; *Indian J. Chem.*, 13, 348-351, (1975).
- 29.- SENGUPTA, K. K.; KHEMRUI, D. K.; MUKHERJEE, D. C.; "Kinetics of the Oxidation of Some α -Hydroxy Acids by Acid Permanganate"; *J. Indian Chem. Soc.*, 52, 467-472, (1975).

- 30.- GUPTA, Y. K.; AWASTHI, R. S.; "Reduction of Permanganate and Manganese Dioxide by Citric Acid"; Proc. Natl. Acad. Sci. India Part A, 29, 331-340, (1960).
- 31.- GUPTA, Y. K.; DUITA, R.; "The Reduction of Permanganate and Manganese Dioxide by Malic Acid"; Proc. Natl. Acad. Sci. India Part Sect. A, 28 (5), 236-242, (1959).
- 32.- MISKRA, D. D.; GUPTA, Y. K.; "Reduction of Permanganate by some of the Carboxylic Acids in Presence of Iodide"; Bull. de L'Academic Polonaise des Sciences, 9 (6), 379-387, (1961)
- 33.- JAKY, M.; SIMANDI, L. I.; "Mechanism of the Permanganate Oxidation of Unsaturated Compounds. Part III, Intermediates in the Oxidation of Maleic and Fumaric Acids". JCS. PERKIN I, 1565, (1973).
- 34.- SIMANDI, L. I.; JAKY, M.; "Kinetics and Mechanisms of the Permanganate Oxidation of Fumaric Acid. Evidence for short Lived Intermediates"; Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 605-609, (1971).
-
- 35.- JAKY, M.; SIMANDI, L. I.; "Mechanism of the Permanganate Oxidation of Unsaturated Compounds. Part I. Short-Lived Intermediates of the Oxidation of Acetylenedicarboxylic Acid"; JCS. PERKIN II, 1481-1486, (1972).
- 36.- JAKY, M.; SIMANDI, L. I.; "Mechanism of the Permanganate Oxidation of Unsaturated Compounds. Part II. Stopped-Flow Kinetic Study of the Oxidation of Acetylenedicarboxylic Acid"; JCS. PERKIN II, 2326-2330, (1972).
- 37.- JAKY, M.; SIMANDI, L. I.; "Mechanism of the Permanganate Oxidation of Unsaturated Compounds. Part V. Intermediates and

Kinetics of the Oxidation of Substituted Propynes" JCS PERKIN II, 1861-1865, (1973).

38.- FOSTER, D. S.; ETTRE, L. S. (Eds.); "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis"; John Wiley & Sons, New York, (1974).

39.- STEWART, R.; "Oxidation by Permanganate", in "Oxidation in Organic Chemistry", Wiberg, K. B.(Ed.), Academic Press, N.Y., (1965).

40.- MARCH, J.; "Advanced Organic Chemistry"; Wiley, New York, 3rd. Ed. (1985).

41.- CAREY, F.; SUNDBERG, R. J.; "Advanced Organic Chemistry"; Plenum Press, New York, (1990), Part A & B; 3rd. Ed.

42.- TAYLOR, S. M.; HALPERN, J.; "Kinetics of the Permanganate Oxidation of Formic Acid and Formate Ion in Aqueous Solution"; J. Amer. Chem. Soc., 81, 2933-2937, (1959).

43.- WATERS, W. A.; "Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds"; Methuen Co. Ltd., London, (1964).

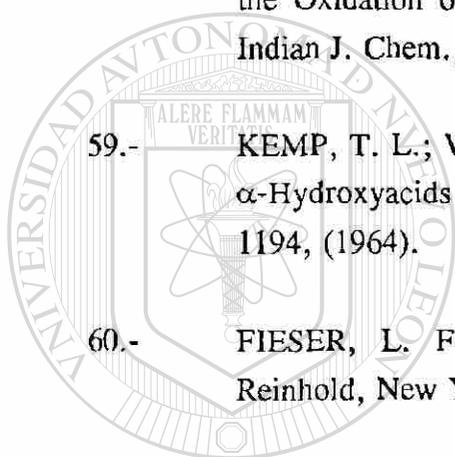
44.- WATERS, W. A.; LITTLER, J. S.; "Oxidation by Vanadium (V), Cobalt (III) and Manganese (III)" in "Oxidation in Organic Chemistry"; Wiberg, K. B. (Ed.); Academic Press; New York, (1965).

45.- COOPER, A. J. L.; GINOS, J. Z.; MEISTER, A.; "Synthesis and Properties of α -ketoacids"; Chem. Revs., 83, 321-358, (1983).

46.- RODD, E. H. (Ed.); "Chemistry of Carbon Compounds"; Vol. I Part B, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1952).

- 47.- BEILSTEIN, F. K.; "Handbuch der Organischen Chemie"; 4th. Ed. J. Springer, Berlin (1919-1957).
- 48.- HANSON, R. W.; "Decarboxylation of α -ketoacids"; Journal Chem. Ed., 591-595, (1987).
- 49.- FLEXURY, M. B.; "Etude Polarographique et Chimique de Nouvelles Acido-Reductones"; Ann. Chem., T. I., 43-63, (1966).
- 50.- SOUCHAY, P.; FLEXURY D.; FLEXURY, M.; "Tautomérie ènediol \Leftrightarrow cétole de l'acide dihydroxyfumarique et son intervention dans la décarboxylation de celui-ci."; C. R. Acad. Sc. Paris, t.264, 2130-2133, (1967).
- 51.- HAY, R. W.; HARVIE, S. J.; "The Uncatalysed and Nickel (II) Catalysed Decarboxylation of Dihydroxyfumaric Acid"; Aust. J. Chem.; 18, 1197-1209 (1965).
- 52.- BHALE, V. M.; SANT, P. G.; BAFNA, S. L.; "Acid Permanganate Oxidation of Tartaric Acid"; J. Sci. Ind. Res., 15B, 45 (1956).
-
- 53.- GUPTA, Y. K.; AWASTHI, R. S.; "The Reduction of Permanganate and Manganese Dioxide by Tartrate".
- 54.- VENKATESHWER RAO, G.; RAJANNA, K. C.; SAIPRAKASH, P. K.; "A Kinetic and Mechanistic Study of Reduction of KMnO_4 by L-Ascorbic Acid in Sulphuric Acid Medium"; Z. Phys. Chem. Leipzig, 263 (3), 622-627, (1982).
- 55.- LEVESLY, P.; WATERS, W. A.; "Stages in Oxidations of Organic Compounds by Potassium Permanganate. Part V. Oxidations of Some α -hydroxyacids by manganic pyrophosphate"; J. Chem. Soc., 217, (1955).

- 56.- LEVITT, L. S.; "The Common Basis of Organic Oxidations in Acidic Solution"; J. Org. Chem., 20, 1297-1310, (1955).
- 57.- KEMP, T. L.; WATERS, W. A.; "Oxidations of Organic Compounds with Quinquevalent Vanadium. Part XIV. Catalysis of the Oxidation of Malonic and Oxalic Acids by Manganous Ions" J. Chem. Soc., 3101-3106, (1964).
- 58.- JAIN, C. L.; SHANKER, R.; BAKORE, G. V.; "A Product Study of the Oxidation of Lactic Acid by One and Two Electron Oxidants"; Indian J. Chem., 7, 159-160 (1969).
- 59.- KEMP, T. L.; WATERS, W. A.; "The Mechanisms of Oxidations of α -Hydroxyacids by Ions of Transition Metals"; J. Chem. Soc. 1192-1194, (1964).
- 60.- FIESER, L. F.; FIESER, M.; "Organic Chemistry"; 3rd. Ed., Reinhold, New York, (1956).

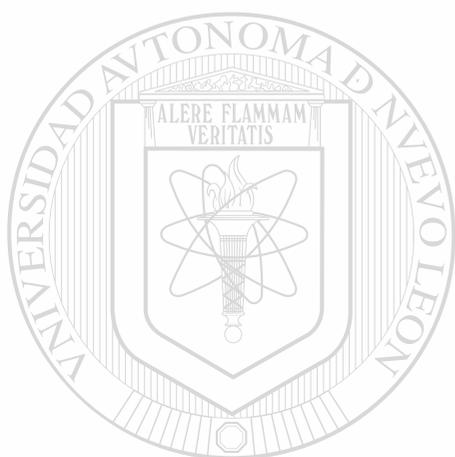


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





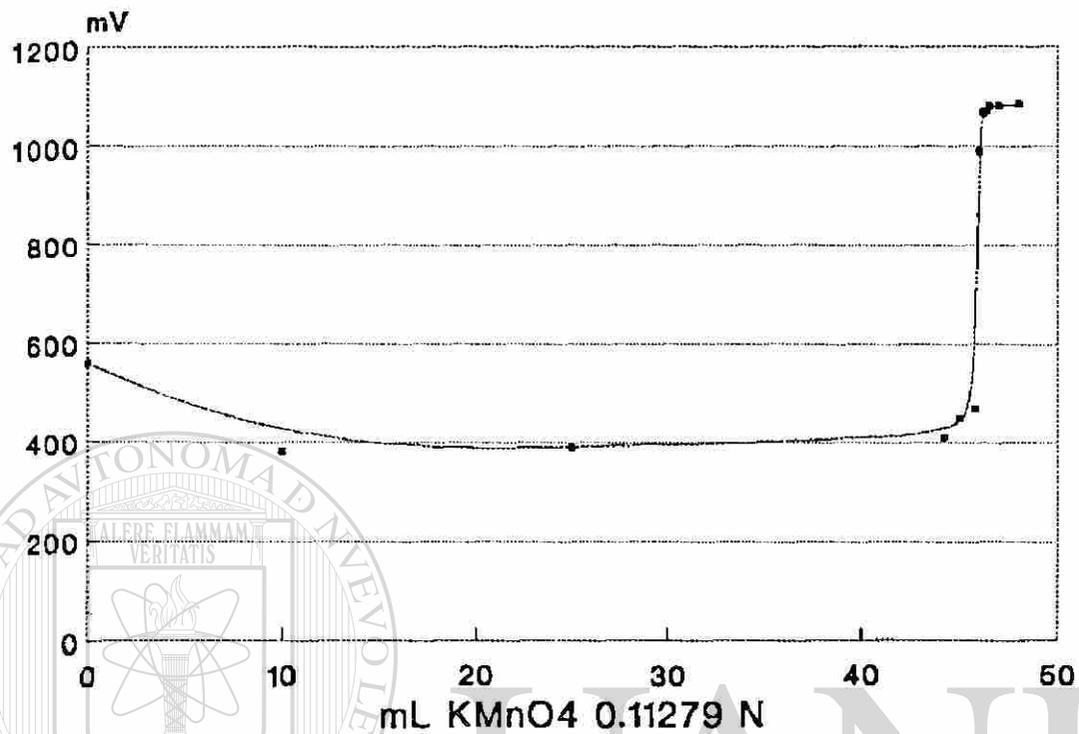
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
**ANEXO A: CURVAS DE VALORACION POTENCIOMETRICA DEL
ACIDO XILARICO Y LAS LACTONAS DE LOS ACIDOS
ARABINARICO Y RIBARICO.**

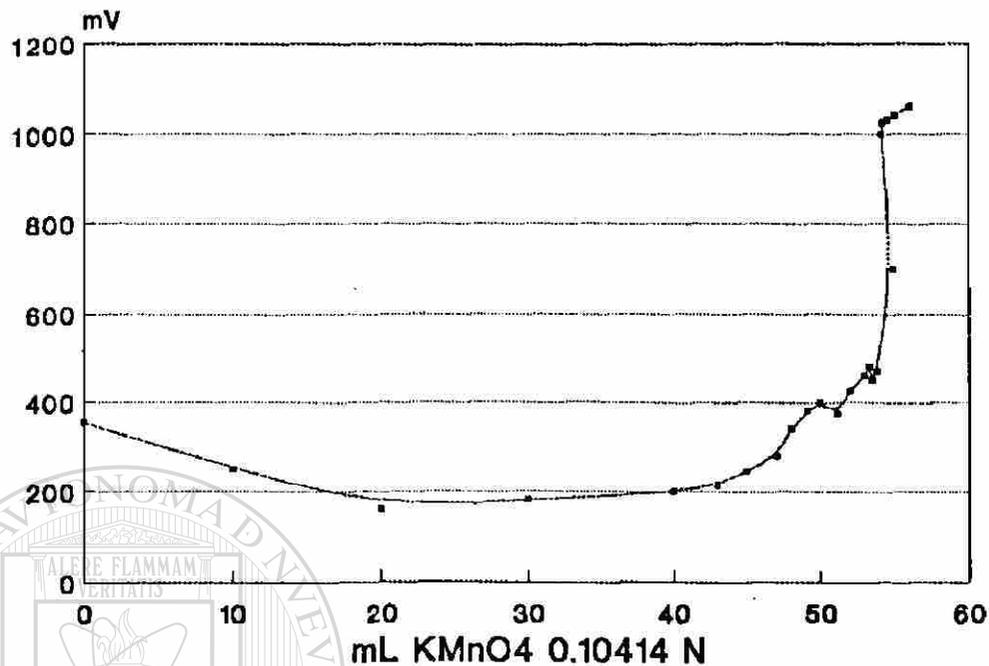
ACIDO XILARICO, OXIDACION CON PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO



mg de muestra: 103.18

Indice de Oxidación: 9.05

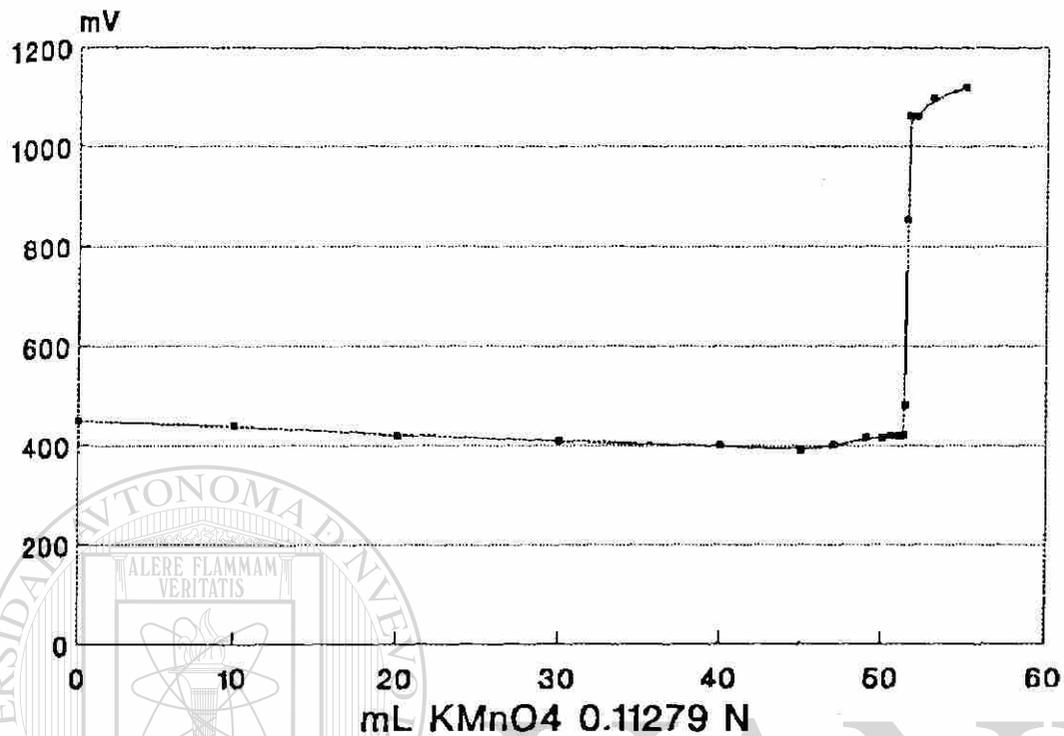
mL de solución de KMnO ₄ añadido	mV
0.0	560
10.0	380
25.0	390
44.2	410
45.0	450
45.8	470
46.0	990
46.1	1065
46.2	1070
46.3	1070
46.4	1070
46.5	1075
47.0	1080
48	1085

γ -LACTONA DEL ACIDO ARABINARICO, OXIDACION CON PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO

mg de muestra: 109.52

Indice de Oxidación: 8.27

nL de solución de KMnO_4 añadido	mV
0.0	355
10.0	250
20.0	160
30.0	180
40.0	200
43.0	215
45.0	245
47.0	280
48.0	340
49.1	380
50.0	400
51.1	375
52.0	425
53.0	460
53.3	480
53.5	450
53.8	470
53.9	700
54.1	1000
54.2	1025
54.5	1030
55.0	1040
56.0	1060

γ -LACTONA DEL ACIDO RIBARICO, OXIDACION CON PERMANGANATO EN MEDIO ACIDO

mg de muestra: 105.88

Indice de Oxidación: 8.19

mL de solución de KMnO_4 añadido	mV
0.0	450
10.0	440
20.0	420
30.0	410
40.0	400
45.0	390
47.0	400
49.0	415
50.0	415
50.5	420
51.0	420
51.1	420
51.2	420
51.3	420
51.4	480
51.5	855
51.6	1060
51.8	1060
52.0	1060
53.0	1100
55.0	1120

