

DETERMINACION DE BASES ORGANICAS MEDIANTE LA FORMACION Y EXTRACCION DE PARES IONICOS

*Jaime H. Rojas **

El proceso de extracción cuantitativa de sustancias orgánicas con nitrógeno en su molécula mediante el empleo de solventes orgánicos a partir de soluciones acuosas que contengan determinados aniones inorgánicos ha sido ampliamente estudiado.

La extracción se realiza bajo la forma de un par iónico, que resulta de la interacción entre el anión y el catión que proviene de la base orgánica :



En solventes de alta constante dieléctrica la formación del par iónico es transitoria mientras que en solventes de constante dieléctrica débil, es posible detectar la presencia del par iónico.

El proceso de extracción de pares iónicos con solventes orgánicos adecuados que se creía era una excepción y contrario al método clásico de extracción ha sido objeto de numerosas investigaciones.

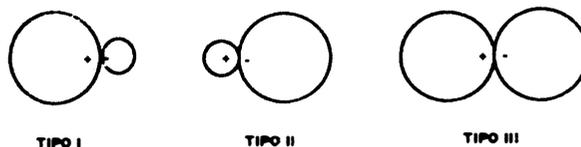
Para un buen número de sustancias orgánicas de características básicas se ha estudiado el papel en la extracción de algunos parámetros

fisicoquímicos. Estos estudios han permitido desarrollar una adecuada teoría del fenómeno y una planificación más racional del método de extracción, mediante el desarrollo de los llamados diagramas de distribución tanto para las bases como para sus pares iónicos. Su estudio permite igualmente diseñar métodos para la cuantificación de tales sustancias en mezclas.

Los diagramas se construyen a partir de datos de distribución o reparto (D) entre fases acuosas de diferente pH y una fase orgánica, por ejemplo éter, cloroformo u octanol para el caso de la base libre. Para el caso de los pares iónicos, la fase acuosa, de determinado pH, contiene el anión mientras que se usa generalmente cloroformo, tetracloruro de carbono o cloruro de metileno como fase orgánica.

Por otra parte se encontró una excelente correlación entre los volúmenes experimentales de retención en cromatografía sobre columna y los valores calculados de acuerdo a los coeficientes de reparto.

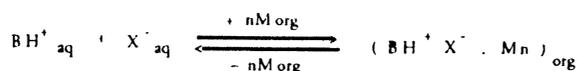
Los pares iónicos lipófilos fueron clasificados por Higuchi y colaboradores en tres categorías:



* Departamento de Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Apartado Aéreo 14490 - Bogotá

Parece que el solvente orgánico solvata el par iónico enmascarando su carácter iónico, haciéndolo más compatible con la fase orgánica. El par iónico del Tipo III es completamente neutro (eléctricamente balanceado) y su extracción rápida por solventes no polares no implica necesariamente el fenómeno de solvatación.

Para una base en presencia de un anión, el proceso de extracción se representa por:



$$K_s = \frac{[BH^+ X^- M_n]_{org}}{[BH^+]_{aq} [X^-]_{aq} [M]_{org}^n}$$

$$D = \frac{[BH^+ X^- M_n]_{org}}{[BH^+]_{aq}} = K_s [X^-]_{aq}$$

finalmente

$$\log K_s = \log D - \log [X^-] - n \log [M]$$

Mediante combinación que expresa el valor de D, de la constante de extracción de la base y de su constante de disociación se obtiene:

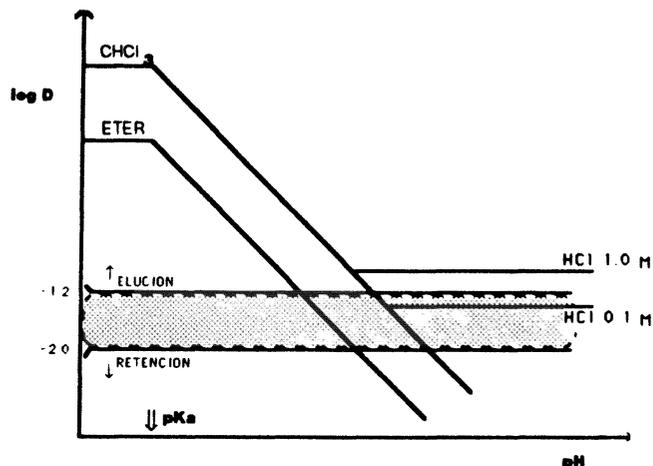
$$D = \frac{K_b}{1 + \frac{[H^+]_{aq}}{K_a}} + \frac{K_s [X^-]_{aq}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]_{aq}}}$$

términos que representan la extracción de la base y la del par iónico respectivamente.

El estudio de la anterior ecuación conduce al ya mencionado diagrama de distribución o de reparto (Figura 1):

En determinadas condiciones cromatográficas

Figura 1. Diagrama de distribución de una base orgánica en cloroformo y en éter; con cloroformo de sus pares iónicos en concentraciones de 0.1 y 1M del anión.



y cuando el valor de log D es mayor de -1, la sustancia es eluída de la columna, mientras que si es menor de -2, la sustancia es retenida.

Hace ya varios años se mencionó la utilización de colorantes para la determinación espectrofotométrica de ciertas sustancias nitrogenadas de naturaleza cuaternaria. Estos pares iónicos corresponden al Tipo III en la clasificación de Higuchi.

El principio ha sido aplicado con éxito a muchas otras sustancias nitrogenadas, lo cual indica que la reacción se sucede por el nitrógeno básico.

El compuesto resultante se caracteriza por su solubilidad en ciertos solventes orgánicos, siendo numerosas las publicaciones que emplean colorantes ácidos orgánicos para la cuantificación de sustancias orgánicas nitrogenadas.

Los procedimientos anteriores se fundamentan en la reacción del colorante que contiene un ión negativo bastante cargado (colorante aniónico) con el compuesto en estudio que posee un gran catión para formar un par iónico en la fase

acuosa, el cual es extraído por un solvente orgánico no polar adecuado.

Existen una serie de equilibrios (Figura 2) que dependen principalmente del pH, de la naturaleza y concentración del colorante y de la sustancia básica, del tipo de solvente, del tiempo de agitación y de la relación de las dos fases. El control de estos factores es necesario para el desarrollo de un método sensible y reproducible.

iónico en la fase acuosa. Otro factor que se debe controlar es la presencia de impurezas en los reactivos.

PROCEDIMIENTO GENERAL

Consiste en someter a una agitación adecuada durante un tiempo determinado, dos fases inmiscibles, una acuosa de determinado valor de pH y otra orgánica, constituida por un solven-

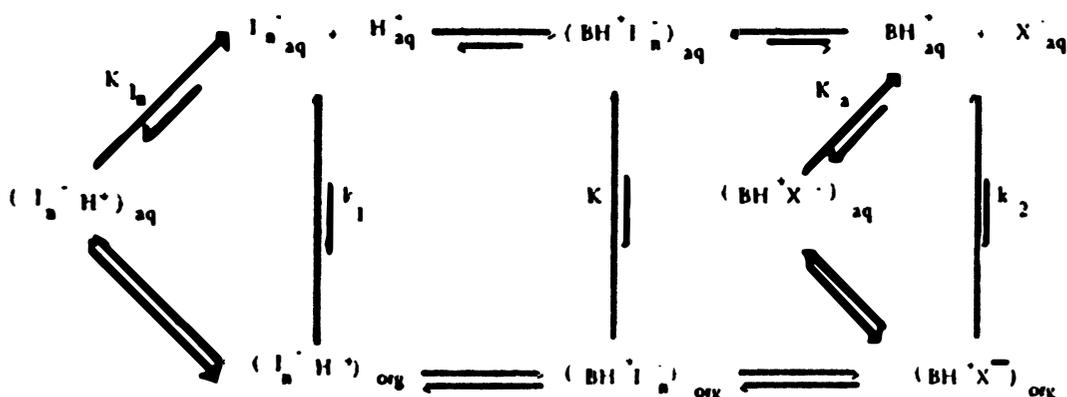


Figura 2. Posibles equilibrios durante el proceso de extracción de pares iónicos

La constante de equilibrio o de extracción que expresa el reparto del par iónico viene dada por

$$K = \frac{[BH^+ in^-]_{org}}{[BH^+]_{aq} [In^-]_{aq}}$$

Las condiciones del método deberán tender en consecuencia a favorecer la constante de extracción K , favoreciéndose a su vez la formación y presencia del par iónico en la fase orgánica.

Para una adecuada sensibilidad del método, se debe hacer énfasis especial respecto del tipo de solvente, del indicador (su pK_{in}) y del pH de la fase acuosa. Este último parámetro es de singular importancia pues de él depende el porcentaje de las diferentes sustancias involucradas en cada una de las fases y consecuentemente del par

te generalmente cloroformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono o benceno. Como parte aniónica se utilizan azul de bromotimol, púrpura de bromocresol, verde de bromocresol o naranja de metilo generalmente.

La sustancia objeto de la determinación puede estar presente en cualquiera de las dos fases dependiendo de su solubilidad. El colorante puede disolverse en cualquiera de las dos fases.

Se debe conservar siempre la misma relación de fases dentro de una serie de experimentos.

El par iónico extraído se determina directamente sobre la fase orgánica separada, midiendo la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción.

Con la finalidad de aumentar la sensibilidad del método. se puede proceder a liberar el colorante del par iónico mediante tratamiento con un reactivo adecuado que favorezca la presencia de la especie de mayor absorptividad molar.

Técnicas:

- extracción clásica
- cromatografía de columna
- TLC - HPTLC
- HPLC

Aplicaciones :

- productos farmacéuticos
- materiales vegetales
- fluidos biológicos

Características :

- sensibilidad
- reproducibilidad
- exactitud en la mayoría de los casos
- selectiva y específica en determinados casos

rápidez
equipos y reactivos de uso corriente

BIBLIOGRAFIA

1. Carduci, C.N. Barcic, G. y Mascaro, A. *Safibi* 19, 1358 (1979)
2. Divatia, G.I. Biles, J.A., *J. Pharm. Sci.* 50, 917 (1961).
3. El-Masry, S. y Khalil, S.A.H. *J. Pharm.Sci.* 65, 615 (1976)
4. Garret, E.P. y Tssau, J., *J. Pharm. Sci.* 61, 1404 (1972).
5. Gupta, V.D. y Ferguson, N.M. *Am. J. Pharmacy* 26, 168 (1969).
6. Levine, J., *J. Pharm. Sci.* 54, 485 (1965).
7. Rojas, J.H. *Rev. Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas* 16, 23 (1987)
8. Rojas, J.H. *Rev. Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas*, 18, 40 (1990).
9. Schill, G. y Marsh, M., *Acta Pharm. Suecia*, 67, 385 (1963).
10. Schill, G., *Acta Pharm. Suecia*, 1, 169 (1964).