
SINTESIS Y CARACTERIZACION ANALITICA DE ALGUNAS SALES DE AMONIO CUATERNARIO

Germán Bermúdez, Luis H. Blanco* y Nora Vargas
Departamento de Química, Universidad Nacional, Bogotá.

SUMARIO

Se describen los métodos para la preparación de las sales de amonio cuaternario correspondientes a las series Me_3BuNi , $\text{Me}_2\text{Bu}_2\text{Ni}$, MeBu_3Ni , Bu_4Ni . Las sales se prepararon a partir de las aminas terciarias correspondientes y del yoduro de alquilo apropiado, usando etanol como solvente para la reacción. Los productos fueron purificados por cristalizaciones a partir de soluciones en solventes orgánicos y se secaron a temperatura controlada. Se estableció la pureza por análisis del haluro y por un método novedoso para determinar cuantitativamente el contenido del catión, por precipitación con tetrafenil borato de sodio.

ABSTRACT

Methods for the preparation of the quaternary ammonium salts, corresponding to the series Me_3BuNi , $\text{Me}_2\text{Bu}_2\text{Ni}$, MeBu_3Ni , Bu_4Ni , are described. The salts were prepared from the corresponding tertiary amines and the appropriate alkyl halide. Ethanol was used as the reaction solvent. The products were purified by crystallizations from solutions in organic solvents and then dried at controlled temperature. The purity was determined by halide analysis and by a new method for the quantitative determination of cation content, by precipitation with sodium tetraphenylborate.

INTRODUCCION

Las sales de amonio cuaternario son conocidas hace mucho tiempo, y han despertado interés más que todo en el campo del Análisis Orgánico y en el de la Fisicoquímica (1, 2). Trabajos recientes (3, 4) han investigado el uso de estos compuestos como medio de reacción, en la obtención de catalizadores para hidrogenación, en la

catálisis micelar de algunas reacciones de sustitución y eliminación y como compuestos modelo para resinas de intercambio iónico, entre otros.

En el estudio del agua y sus soluciones, las sales de amonio cuaternario han sido de especial importancia. Esto se debe a que tienen características que puede atribuirse a la presencia de cadenas de hidrocarburos en su estructura. Al investigar los sistemas sal de amonio cuaternario-agua, se puede obtener información sobre las interacciones hidrocarburo-agua, cuyo conocimiento es necesario para comprender fenómenos naturales interesantes. Numerosos investigadores han trabajado con las soluciones de las llamadas sales simétricas, esto es las que tienen la fórmula tipo R_4NX , donde R es un grupo alquilo y X es un haluro. Las sales asimétricas, de fórmula $R_3R'NX$ o $R_2R'_2NX$, han sido usadas con una frecuencia mucho menor, aunque cabe suponer que al investigarlas se consiguen datos valiosos acerca de la influencia de un tipo determinado de cadena en las propiedades de la sal y de sus soluciones. En este laboratorio se ha iniciado un programa que estudia las propiedades termodinámicas para la serie de los yoduros de tetrametil, trimetil-butil, dimetil-dibutil, metil-tributil y tetrabutil amonio. Se han medido calores de solución y algunos de dilución (15) y la dependencia de la solubilidad en la temperatura (16) para las sales de la serie.

Las sales necesarias para estos trabajos (15, 16) son productos que no se encuentran con facilidad en las casas que comercializan reactivos químicos. Las sales simétricas figuran en catálogos, pero por lo general no son productos de despacho inmediato. Muy pocas sales asimétricas aparecen en dichas listas y su consecución es aún más difícil. Además, el rango de puntos de fusión de los productos que se consiguen en el comercio es bastante amplio: por ejemplo, para el Bu_4NI se da 143 a 148°C. Por estas razones se hizo necesario proceder a la síntesis de los compuestos siendo el yoduro de tetrametil amonio el único producto comercial utilizado (Merck fur die Polarographie).

En la literatura aparecen diversos métodos para la síntesis de las sales simétricas (ver por ejemplo las referencias 5, 6 y 7). Para sales asimétricas del tipo $R_3R'NX$ Shiavo y Polcaro (8) mencionan un método de síntesis a partir de la amina terciaria y el haluro de alquilo. Diversos autores (9) reportan la formación de sales de amonio cuaternario del mismo tipo por la alquilación exhaustiva de aminas primarias y secundarias, pero este procedimiento conduce en general a la formación de mezclas que ocasionan bajos rendimientos y complican el trabajo experimental. Además se requieren condiciones muy específicas para cada compuesto, por lo que se tiene una cantidad apreciable de posibilidades para intentar una preparación determinada. En otros trabajos donde se hace uso de sales de amonio cuaternario asimétricos (10, 11) no se describen los métodos de síntesis.

Para la purificación de los productos, tanto los que se pueden conseguir comercialmente, como los que se obtienen en el laboratorio, existe una gran variedad de métodos (ver por ejemplo 5, 8 y 12). Casi todos ellos se basan en cristalización de la sal desde una solución en un solvente orgánico usando otro solvente.

La determinación de pureza se realiza tradicionalmente (ver por ejemplo 5, 9 y 13) por análisis de haluro lo que da tan sólo el contenido del anión en la sal.

Este trabajo presenta el método que se desarrolló para obtener la serie de sales correspondientes a las combinaciones posibles de dos grupos alquilo diferentes (metilo y butilo) en el catión y para un anión común (yoduro), por alquilación de aminas terciarias y el método que se estableció para la purificación de las sales de la serie, por cristalizaciones y secando al vacío. Además se describe un procedimiento

para la determinación cuantitativa del contenido del catión, utilizando tetrafenil borato de Sodio como agente precipitante.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis. Las sales se prepararon de acuerdo a los procedimientos que se describen a continuación. La precipitación de los productos se completó por adición de éter etílico R. A. Los cristales obtenidos se filtraron al vacío y se filtraron con éter. Posteriormente se disolvieron en un solvente orgánico apropiado (acetona o etanol), se precipitaron con éter, y la sal se recuperó por filtración. Este procedimiento fue repetido tres veces para cada sal. Todos los productos purificados se secaron al vacío a 54°C durante una semana. Se usó un aparato de secado tipo Abderhalden (14), con pentóxido de fósforo como desecante. El dispositivo fue construido en el taller de soplado de vidrio de la Facultad de Ciencias.

Yoduro de trimetil-butil amonio.

Se enfrió con una mezcla frigorífica una ampolla de 25 g. (0,42) moles de trimetil amina (Merck, Zur analyse) y se disolvió su contenido en 150 ml de etanol absoluto. Luego se adicionaron 48 ml. (0,43 moles) de yoduro de butilo (Hopkin Williams Ltd. Pro Analisis). Este procedimiento y el reflujo de la mezcla, fueron hechos en una vitrina con extractor.

El solvente para la recrystalización fue etanol R. A., de la Planta de Solventes de la Sección de Fisicoquímica. El rendimiento de producto purificado y seco fue superior al 60% del calculado. El punto de fusión fue de 230, 0 $\pm$ 0, 2 °C. Dato de la literatura: 231 - 232°C (17).

Yoduro de Metil - Tributitl Amonio

30 ml (0,16 moles) de tributitl amina se disolvieron en 80 ml de etanol absoluto y se adicionaron 11 ml de yoduro de metilo (ambos reactivos Hopkin Williams Ltda. Pro analysi). El producto se recrystalizó de acetona R.A. (Planta de Solventes). El rendimiento de producto purificado y seco fue aproximadamente el 50% del calculado. El punto de fusión medido fue de 173, 5 $\pm$ 0,2 °C. Dato de la literatura: 179–180 °C. (18).

Yoduro de dimetil - dibutitl amonio

Se siguió el procedimiento descrito por Clarke y otros (19) para la preparación de la dimetil - butil amina, por metilación de la butil amina con ácido fórmico y formaldehído. Se obtuvieron 90 ml de producto seco a partir de 100 ml (1 mol) de butil amina (Carlo Erba, Reagente Puro Erba). Los 90 ml (0,72 moles) de amina se disolvieron en 100 ml de etanol y se adicionó un exceso de yoduro de butilo (115 ml). Los cristales blancos obtenidos se purificaron por precipitación de solución en acetona. En este caso no se midió el rendimiento. El punto de fusión fue de 147,9 $\pm$ 0,2 °C. Dato de la literatura: 149–150 °C. (20).

Yoduro de Tetrabutitl Amonio

64 ml (,27 moles) de tributitl amina se disolvieron en 60 ml de etanol absoluto y se adicionaron 31 ml de yoduro de butilo. Los cristales se precipitaron con éter de solución en acetona. El rendimiento de producto purificado y seco fue superior al 60%; su punto de fusión 142,5 $\pm$ °C. Datos de la literatura: 142 °C (21) y 144–145 °C (22).

Determinación del contenido de Yoduro.

El contenido de Yoduro de los productos obtenidos fue analizado por titulación con nitrato de plata, estandarizado contra cloruro de sodio. El punto final de las titulaciones se determinó potenciométricamente (23). Se usó como electrodo de referencia uno de calomel saturado y como electrodo indicador uno de plata. El método fue calibrado usando yoduro de potasio de pureza conocida y se aplicaron las correcciones necesarias (16).

Determinación del contenido de Catión.

Se utilizó una modificación del método de Flashka y Barnard (24), para la determinación de potasio. A una cantidad conocida de sal en solución se agrega exceso de solución valorada de tetrafenil borato de sodio. La mezcla resultante se trata con un exceso de solución de nitrato de plata de concentración conocida, de tal manera que se obtenga la precipitación del yoduro proveniente de la sal y del exceso de ión tetrafenil borato. El nitrato de plata sobrante se titula con solución de cloruro de sodio por el método potenciométrico usual.

RESULTADOS Y DISCUSION

La preparación de los haluros de amonio cuaternario se basa en la alquilación exhaustiva de las aminas. La reacción general puede describirse como:



Si se sigue este método para la obtención de una sal determinada resultan mezclas que complican los procedimientos experimentales y disminuye el rendimiento (9). Un ejemplo de esto lo constituye la síntesis que se intentó para el yoduro del dimetil - dibutil amonio por alquilación de la dimetil amina con yoduro de butilo en solución etanólica. Se obtuvieron pocos cristales cuyo contenido de haluro no correspondía ni al yodhidrato de la amina terciaria ni a la sal de amonio cuaternario.

El método recomendado contiene el menor número de pasos, esto es, se limita a la alquilación de una amina terciaria. Se encontró que si se usa etanol absoluto como solvente para la reacción se obtienen rendimientos aceptables y se evita tener que usar recomendaciones específicas para cada sal. El procedimiento empleado para la purificación y secado de las sales (ver resultados experimentales) simplifica también las operaciones, evitando la profusión de posibilidades que resultan del estudio de la literatura.

Flashka y Barnard (24), proponen un método para la determinación de potasio por precipitación con exceso de tetrafenil borato de sodio, seguido de titulación con una sal de amonio cuaternario que tenga grupos butilo o de cadena más larga. El punto final se detecta visualmente usando azul de bromofenol como indicador.

El método para determinación de contenido de catión en sales de amonio cuaternario, se desarrolló a partir del trabajo de Flaschka y Barnard (24). Se estableció la concentración de una solución de tetrafenil borato por titulación con nitrato de plata, se tomaron alícuotas y se valoraron con una solución, preparada cuantitativamente, de la sal cuyo contenido de catión se quería determinar. Se encontró que el punto final no era fácil de detectar por el método del indicador; se desarrolló entonces una determinación indirecta del punto final por potenciometría. Se pesa exactamente una cantidad de la sal, se disuelve en agua, se agrega un exceso de solución valorada de tetrafenil borato de sodio. Se precipitan el yoduro proveniente de la sal

y el tetrafenil borato con nitrato de plata en exceso. Se establece la cantidad sobran- te de nitrato de plata por titulación con solución de cloruro de sodio, por el método potenciométrico. La titulación directa del exceso de tetrafenil borato de sodio con nitrato de plata no dio resultados aceptables. El método indirecto permite además hacer determinaciones similares con sales que contengan grupos de menor tamaño que el butilo.

Así por ejemplo una determinación de pureza hecha para el yoduro de tetrametil amonio (Merck, Zur Die Polarographie) dio 99,7% según yoduro y 99,5% según catión. Los resultados obtenidos par las sales sintetizadas aparecen en la Tabla 1, junto con los obtenidos para contenido de anión.

Tabla 1
ANALISIS DE ANION Y CATION

SAL	Pureza según	
	Contenido de Anión	Contenido de Catión
Me ₃ BuN1	99,33 ± 0,25	99,5 ± 1,0
Me ₂ Bu ₂ N1	99,86 ± 0,26	99,66 ± 0,26
MeBu ₃ N1	99,18 ± 0,24	99,3 ± 1,0
Bu ₄ N1	99,57 ± 0,34	99,6 ± 0,7

TABLA 1 Resultados de los análisis de anión de catión para las sales: yoduro de trimetil-butil amonio, yoduro de dimetil amonio, yoduro de metil-tri-butil amonio, yoduro de tetrabutil amonio.

El análisis de catión y de anión de los productos permite asegurar rápidamente la pureza de las sales, sin tener que apelar a métodos gravimétricos. La determinación del contenido de catión usando tetrafenilborato de sodio da buenos resultados, especialmente si se siguen las recomendaciones que se dan para la determinación del punto final por potenciometría. Además, este método es aplicable a sales en las que no esté presente un grupo tan grande como el butilo con lo cual se completa el rango de aplicación.

Agradecimientos. Los autores agradecen a Colciencias la financiación parcial de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Horne R. A. (Ed.), "Water and Aqueous Solutions", Wiley — Interscience, New Yor, 1972.
2. Lilley T. H. Electrochemistry, 3, 196 (1973).
3. Varughese P., J. Chem. Ed., 54 666 (1977).
4. Boy G. E., Shwarz A. y Lindenbaum S., J. Phys. Chem, 70, 821 (1966).
5. Unni A.K.R., Elías L. y Schiff H. I., J. Phys. Chem., 67 1216 (1963).
6. Beilstein F., "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", Verlag van Julius Springer, 1981, V. 4.
7. Winberg H. E., y Fawcet F. S., Org. Syntheses, 42, 83 (1962).
8. Shiavo S. y Polcaro A., Z. Phys. Chem. 90, 70 (1974).
9. Spialter L. y Pappalardo J. A., "The Acyclic Aliphatic Tertiary Amines" The Mac — Millan Company, New York, 1965.

10. Lowe B.M. y Rendall H.M., *Trans Faraday Soc.*, **67**, 2318 (1971); **59**, 2191 (1972).
11. Krishnan C. V. y Friedman H. L., *J. Phys Chem.*, **74**, 3900 (1970).
12. Wen W. Y. y Saito S., *J. Phys. Chem*, **68**, 2639 (1964).
13. Lo Surdo A. y Wirth N. E., *J. Phys. Chem*, **83**, 879 (1979).
14. Vogel A.I., "A text – book of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis", Longman, Green and Co., London.
15. Bermúdez G., Tesis de Grado, Depto. de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1979.
16. Vargas N., Tesis de Grado, Dpto, de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1980.
17. Smith P.A.S. y Frank S., *J. Amer. Chem. Sr.*, **74**, 509 (1952).
18. Cheronis N. D. y Entrikin J. B., "Semi micro Qualitative Organic Analysis", Thomas Y. Crowell Co., New York, 1947.
19. Clarke H.T., Gillespie H.B. y Weislaus S.Z., *J. Amer. Chem Soc.*, **55** 4571 (1933).
20. Emmons, W.D., Mc Callum, K.S. y Freeman, J. P., *J. Org. Chem.*, **19**, 1472 (1954).
21. Luder, W.F., Kraus P., C. A. y Fuoss. R. M., *J. Amer. Chem. Sr.*, **58**, 255 (1936)
22. Hager, F. D. y Maruel, C. S., *J. Amer. Chem. Sr.*, **48**, 2689 (1926).
23. Skoog D. A., West D.N., "Fundamentos de Química Analítica", Ed. Reverte, S. A. Barcelona, España, 1970, p. 639.