

39
25/11/85



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMEN DE TITULACION
FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL ACIDO 1,4-NAFTILAMINO-SULFONICO

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

ADRIANA SUAREZ MARTINEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

I	INTRODUCCION.	1
II	ANTECEDENTES.	
	II.1 Síntesis.	2
	II.2 Usos.	5
III	SINTESIS.	
	III.1 Formación del clorhidrato de la amina.	9
	III.2 Sulfonación.	10
	III.3 Obtención del naftionato de sodio.	10
	III.4 Optimización de la síntesis.	10
	III.5 Obtención de los naftionatos de cobre y cobalto.	
	III.5.1 Naftionato de cobre.	10
	III.5.2 Naftionato de cobalto.	10
IV	ANALISIS.	
	IV.1 Valoración del ácido sulfúrico.	12
	IV.2 Valoración del ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico.	12
	IV.3 Determinación de cobre por métodos colorimétricos.	13
	IV.4 Determinación de cobalto por métodos colorimétricos.	14
	IV.5 Análisis instrumental del ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico.	14
	IV.6 análisis instrumental de los naftionatos de cobre y cobalto.	15
V	RESULTADOS Y DISCUSION.	16
VI	CONCLUSIONES.	19
VII	BIBLIOGRAFIA.	21

I

I N T R O D U C C I O N

El objetivo del presente trabajo, es sintetizar el ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico y dos de sus sales.

El ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico es intermediario de algunos colorantes azo.

Los naftionatos de cobre y cobalto se utilizan como catalizadores de algunos adhesivos empleados en el proceso de vulcanización del caucho, para obtener artículos como llantas, hilos, mangueras, etc.. (14, 18)

Existen varias formas de sintetizar el ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico; los métodos más utilizados son : sulfonación (proceso backing), nitración (a partir del ác. naftalensulfónico), y sustitución (a partir del ác. naftol-sulfónico). (12) Existen otros métodos para sintetizar dicho ácido, siendo sólo modificaciones del proceso backing como temperatura, presión y disolvente.

Para la obtención de ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico, se realizó una sulfonación, a partir de la preparación del clorhidrato de α -naftilamina. Esta modificación constituye una de las aportaciones del presente estudio.

En la preparación de los naftionatos de cobre y cobalto fué necesario sintetizar y caracterizar el ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico, ya que es la materia prima. La síntesis de estos compuestos queda determinada por el medio de reacción.

A N T E C E D E N T E S

III.I SINTESIS.

El ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico, también se le conoce como ácido α -naftalenamina-p-sulfónico, ácido 1-naftilamina-4-sulfónico, ácido 4-amino-naftalen-1-sulfónico o ácido naftiónico.

Hay diferentes posibilidades para sintetizar el ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico. La mayoría de los métodos empleados para dicha síntesis quedan incluidos en alguna de las siguientes reacciones. (12)

- A) Sulfonación de α -naftilamina con ácido sulfúrico.
- B) Nitración del ácido naftalen-sulfónico y reducción.
- C) A partir del ácido naftol-sulfónico por reacción Bucherer.
- D) A partir del ácido 1-cloro-naftalen-sulfónico.
- E) Métodos especiales.

A) Sulfonación de α -naftilamina con ácido sulfúrico.- Esta síntesis se describe más profundamente, puesto que las materias primas son más fáciles de adquirir y manejar.

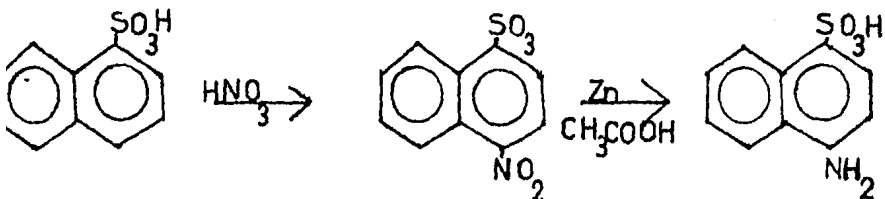
La sulfonación de α -naftilamina con ácido sulfúrico, se realiza por el proceso Backing, que consiste en someter la α -naftilamina con ácido sulfúrico a una temperatura de 180°C durante 8 horas. (13)

Otra forma de sintetizar el ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico mediante sulfonación es, adicionando poco a poco el clorhidrato de α -naftilamina como polvo fino, bajo agita-

ción mecánica, al óleum (20-25 % SO_3). (1)

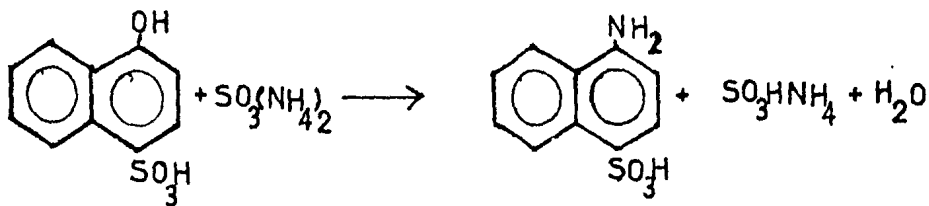
B) Nitración del ácido nartalen-sulfónico y reducción.- se lleva a cabo con ácido nítrico concentrado, y posterior reducción con zinc y ácido acético, formará el ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico. (12)

Reacción :



C) A partir del ácido naftol-sulfónico por reacción Bucherer.- Consiste en partir del ácido 1-naftol-4-sulfónico para llegar a obtener el ácido 1,4-natalenamino-sulfónico.

Bucherer en 1904, demostró que la reacción depende del calentamiento y de la solución de bisulfito de sodio. El rango de temperatura para dicha reacción es de 90 - 150 °C.



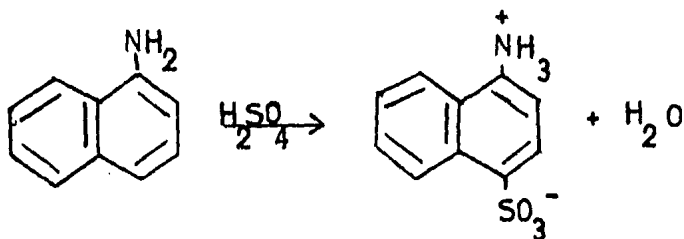
D) A partir del ácido 1-cloro-naftalenamino-sulfónico.- Por la hidrólisis de dicho ácido, con álcali obtendremos el ácido naftol-sulfónico, posteriormente este ácido tratado con solución de amoníaco y bajo presión, obtendremos el ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico.

E) Métodos especiales.- Generalmente, estas síntesis únicamente son modificaciones del disolvente, temperatura y presión.

E.1) α -naftilamina y ác. sulfúrico se mezclan y se calientan a 180°C en solución de dicloro etano y se obtiene el ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico. (15)

E.2) 1.1 mol de $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ y 1.8 mol de ác. sulfúrico en 100 g. de difenil-sulfonilo calentado a 140°C en autoclave, a presión de 12-14 mm. Hg, dando un rendimiento del 100% del ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico. (16)

Reacción :

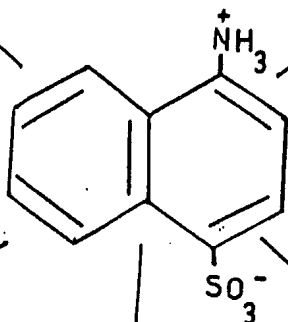


II.2

USOS

II.2.1 Intermediario
de algunos colorantes
azo.

II.2.2
Antídoto



II.2.5
Nafionato de
cobre y cobalto

II.2.4
Agente retardante

II.2.3
Detección de
nitritos y deter_
minación de Al,
K, NO_3 .

Algunas aplicaciones del ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico son:

II.2.1 Intermediario de algunos colorantes azo.- El ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico es intermediario de algunos colorantes azo, como son; Rojo A., Azo Rubín, Resorcín Café, Rojo Congo, Café Trisulfon, etc.. (13)

Los colorantes orgánicos son productos que tienen color intenso y se utilizan para teñir tejidos de lana, algodón, seda artificial y otras fibras artificiales, adheriéndose y combinándose con ellas, los colorantes orgánicos pertenecen al grupo de los compuestos aromáticos y derivan por lo tanto del benceno, naftaleno, antraceno, etc..

El colorante debe tener un grupo cromóforo. Existen varios grupos cromóforos, uno de ellos es el grupo azo: $-N=N-$. Dicho grupo debe estar en combinación con grupos aromáticos como el grupo amino, nitro o sulfónico. Este último es especialmente importante porque aumenta la solubilidad del compuesto colorante en el agua. (2)

II.2.2 Antídoto.- El ácido 1,4-aminonaftalen-sulfónico se utiliza como antídoto en envenenamiento con nitritos y también en yodismo agudo. (13)

II.2.3 Detección y determinación de Nitritos.- Riegler usó el ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico como reactivo de la determinación y detección de nitritos por métodos colorimétricos, en particular la determinación de pequeñas cantidades de nitritos en agua, aproximadamente 0.01 mg. N_2O_3 en 100 ml. de agua, son detectables dando un color rosa: la determinación

se hace por estándares, es decir, a través de cantidades conocidas de nitritos. (1)

Determinación de aluminio.- Shams usó el ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico como un reactivo auxiliar para la determinación de aluminio, después de precipitarlo con 8-hidroxiquinolina. Esta reacción se utiliza para la determinación microcolorimétrica. El límite de concentración es 10 μ de aluminio en 200 ml. de solución. (1)

II.2.4 Agente Retardante.- Los componentes que contienen el grupo RSO_2X (X= OH, Cl, o un grupo alcoxi; R = un aromático, alifático, cicloalifático o heterocíclico) fueron utilizados para aumentar el tiempo de vida media de la mezcla de un grupo epóxido y un anhídrido de ácido carboxílico. (17)

II.2.5 Naftionatos de cobre y cobalto.- Los naftionatos de cobre y cobalto no son propiamente adhesivos, sino catalizadores para algunos adhesivos empleados en el proceso de vulcanizado para mejorar las propiedades de un determinado artículo. (18)

III

S I N T E S I S

Reactivos :

α-naftilamina	(Q. P. E. Merck)
HCl	(grado industrial 36.5 %)
H ₂ SO ₄	(grado industrial 96 %)
CuCl ₂	(Q.P. Aldrich)
CoCl ₂	(Q. P. E. Merck)
NaOH	(grado industrial)
^o Hg	(grado industrial)
Dietyl ditiocarbamato de sodio	(Q. P.)
Tricloro etano	(Q. P.)
Sulfato de sodio	(Q. P.)
Metanol, acetona, hexano	(purificados en laboratorio). (3)

Material :

Aparato para determinar el punto de fusión : Fisher Johns

Potenciómetro Sargent-Welch Model LS.

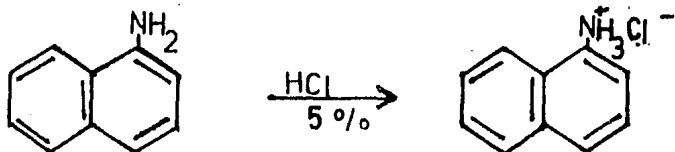
Espectrofotómetro Pye Unicam SP6-400 U. V.

Espectrofotómetro de infra-rojo Perkin-Elmer 599-B

III.1 Formación del clorhidrato de la amina.

En un matraz Erlenmeyer de 50 ml. se colocan 2 g. de naftil amina y 20 ml. de ác. clorhídrico al 5 % ; la mezcla se agita durante 5 minutos., se filtra al vacío en un embudo Büchner y se obtiene el clorhidrato de la amina.⁽⁴⁾

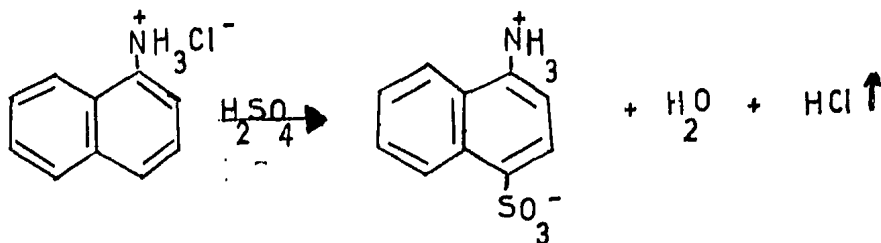
Reacción :

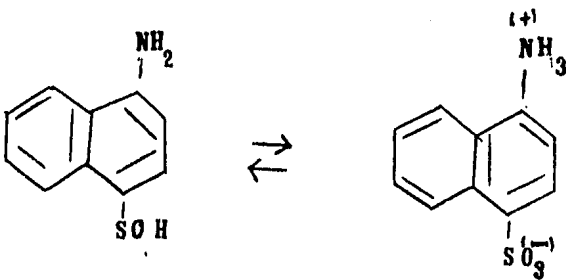
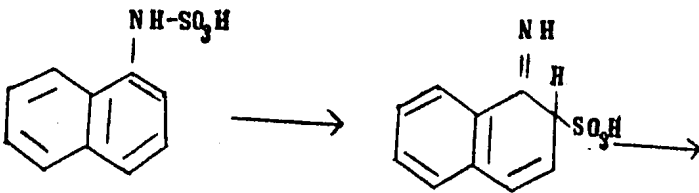
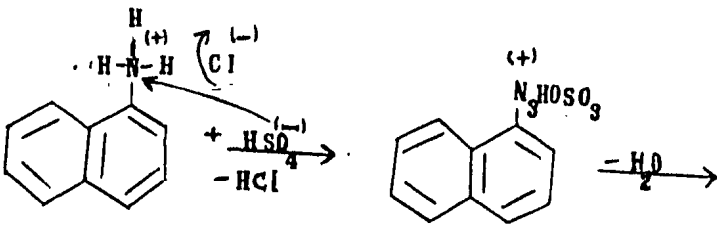
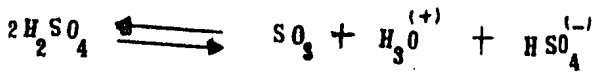


III.2 Sulfonación.

En un matraz Erlenmeyer de 50 ml. enfriado exteriormente en baño de hielo, se colocan 0.54 g. de ác. sulfúrico al 96 %, bajo agitación continua se fué adicionando poco a poco el clorhidrato de la amina en seco (0.99 g.), esto es, en forma de polvo fino. La sal se solubiliza por formación del sulfato de naftilamina. Posteriormente se realizó un calentamiento de 4 horas a 160°C, se vertió a un vaso de precipitados de 100 ml. conteniendo 70 ml. de agua fría, el precipitado se filtró, se seco y recristalizó de agua.

Reacción :





III.3 Obtención del naftionato de sodio.

En un matraz Erlenmeyer de 50 ml. se colocan 0.5 g. del ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico y 5 ml. de agua, se añade poco a poco y bajo agitación, carbonato de sodio, hasta que no se produzca efervescencia. Se añade un poco de carbón activado, se sacude durante unos minutos y se filtra. Se calienta y se deja cristalizar el naftionato sódico.⁽¹¹⁾

III.4 Optimización de la síntesis.

Para optimizar la síntesis fué necesario utilizar ác. sulfúrico a diferentes concentraciones, en todos los casos se realizó siguiendo la técnica anteriormente descrita (III.2), los resultados se presentan en la tabla # 1 del capítulo V.

III.5 Obtención de los naftionatos de cobre y cobalto.

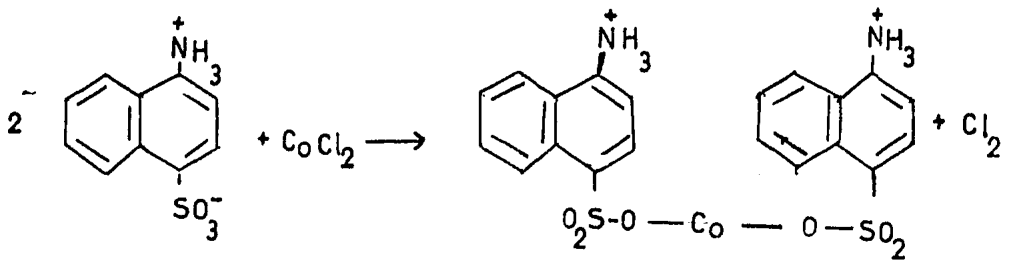
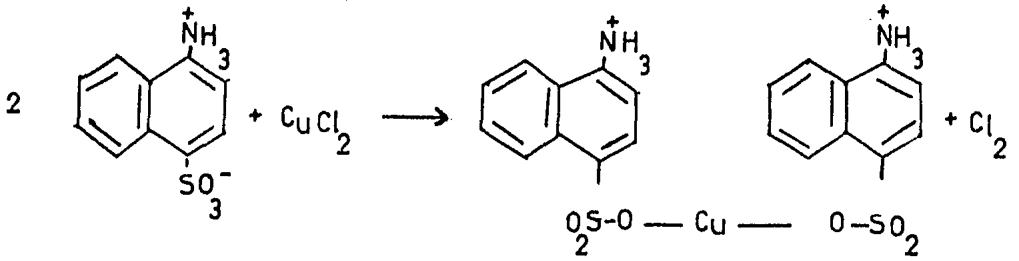
III.5.1 Naftionato de cobre.

En un matraz redondo de 50 ml. se colocan 1.38 g. del ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico, 20 ml. de agua, se añade cloruro cúprico (0.28 g.) en solución acuosa, se mantiene el reflujo media hora, se filtra en un embudo de filtración rápida, la solución se vierte en un vaso de precipitados de 100 ml., se concentra y se obtiene el naftionato de cobre.

III.5.2 Naftionato de cobalto

En un matraz redondo de 50 ml. se colocan 0.757 g. del ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico, 15 ml. de agua, se agrega cloruro de cobalto II (0.15 g.) en solución acuosa, se mantiene el reflujo media hora, se filtra en un embudo de filtración rápida, la solución se vierte en un vaso de precipitados de 100 ml., se concentra y se obtiene el naftionato de cobalto.

Reacciones :



IV ANÁLISIS

IV.1 Valoración del ácido sulfúrico.

Para optimizar la síntesis del ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico, fué necesario utilizar ac. sulfúrico a diferentes concentraciones, se valoró con NaOH (0.089 N) y anaranjado de metilo como indicador. (5) Las concentraciones utilizadas fueron : 80.99 %, 82.6 %, 96 %.

IV.2 Valoración del ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico.

Se llevó a cabo una valoración potenciométrica para determinar el por ciento de pureza del ácido obtenido.

Se utilizó esta técnica debido a que el ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico es ligeramente soluble en agua y más soluble en metanol.

En disolventes orgánicos los indicadores producen un desplazamiento en un rango de viraje de uno o más unidades. (6)

Cada muestra obtenida del ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico obtenido de diferentes concentraciones del ácido sulfúrico, se valoraron potenciométricamente con NaOH (0.24 N) en metanol.

Las purezas encontradas fueron del 91-94 %.

IV.3 Análisis colorimétrico.

Para poder cuantear las cantidades de cobre y cobalto contenidos en los naftionatos sintetizados en este trabajo, fué necesario utilizar uno de los métodos ópticos de análisis, la colorimetría. Esta técnica consiste, de una manera general en la comparación visual del color desarrollado de la disolución de la muestra contra otras disoluciones de concentración conocida.

Así, las soluciones son sometidas a un fotocolorímetro obteniéndose la absorbancia de dichas soluciones, las cuales al graficarlas (Abs. Vs. Conc.) deben cumplir la ley de Lambert-Beer, originándose una recta; por interpolación de la absorbancia obtenida de la muestra desconocida, encontramos la concentración correspondiente.

Como la concentración de cobre y cobalto se encuentran en trazas, considerando la cantidad de muestra analizada de los naftionatos sintetizados; es necesario aplicar la técnica de "adiciones patron". Esta técnica se aplica cuando las cantidades por analizar son muy pequeñas, de ahí que es necesario adicionar a la solución por analizar una solución de concentración conocida, conociendo los iones que interese según sea el caso, después se lee en el fotocolorímetro la absorbancia, y por diferencia de concentraciones se logra determinar la cantidad de trazas.

IV.3 Determinación de cobre.

En un tubo de ensaye se coloca sodio metálico⁽⁴⁾, se funde y se adicionan 0.05 g. de naftionato de cobre, (1:1) terminada la fusión alcalina, se afora a 100 ml.. Se toman 10 ml. de dicha solución, 10 ml. de una solución patrón de cloruro cúprico (1 mg. / 10 ml.), 10 ml. (0.1 %) de dietil ditiocarbamato de sodio, inmediatamente se agregan 2.5 ml. de tricloroetano, todas estas soluciones se llevan a un matraz de separación, agitar vigorosamente, dejar reposar y separar. Extraer tres veces de las aguas madres, secar con 0.5 g. de sulfato de sodio anhidro, leer a 650 nm. (8)

La gráfica # 1 muestra una concentración de 0.38 mg. de cobre contenidos en el naitionato de cobre.

IV.4 Determinación de cobalto.

En un tubo de ensaye se coloca sodio metálico⁽⁴⁾, se funde y se agrega 0.02 mg. de naitionato de cobalto, (1:1), terminada la fusión alcalina, se afora a 100 ml. . Se toman 10 ml. de dicha solución, 10 ml. de una solución patrón de cloruro de cobalto (1 mg. /10 ml.), 10 ml. de tiocianato de amonio (30%) 2.5 ml. de alcohol amílico, todas estas soluciones se llevan a un embudo de separación, agitar, dejar reposar. Extraer tres veces de las aguas madres, agregar 10 ml. de acetona y secar con 0.05 g. de sulfato de sodio anhidro, leer a 320 nm. (7)

Los resultados se observan en la gráfica #2, obteniéndose 0.15 mg. de cobalto contenido en el naitionato de cobalto..

IV.5 Análisis instrumental del ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico.

En el análisis de infra-rojo del naitionato de sodio obtenido en el laboratorio sólo se analizaron las bandas más salientes del espectro.

La señal encontrada entre $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de los anillos aromaticos C=C, lo anterior nos indica propiedades de absorción presentes en el anillo aromático. La absorción más característica de las aminas es causada por las vibraciones N-H en la región de 3380 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento S=O de ácidos sulfónicos estan ~ 1200 .

IV.6 Análisis instrumental de los naitionatos de cobre y cobalto.

En los espectros de infra-rojo obtenidos de los naitionatos de cobre y cobalto, al compararlos con el espectro de infra-ro-

jo del naftionato de sodio podemos observar que la mayoría de las bandas se encuentran ligeramente desplazadas, es debido a que hay coordinación con los metales de cobre y cobalto a través del grupo sulfónico $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{S}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$.

V

RESULTADOS Y DISCUSION

La síntesis del ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico se verificó con ácido sulfurico a diferentes concentraciones, los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla # 1

% H ₂ SO ₄	% Rend.	% Pureza
80.99	70	91.2
91.5	81	91.2
96.0	82	94.7
óleum 1%	75	91.2
óleum 16%	-	-

En los procesos de síntesis mencionados (ver capítulo de síntesis), para obtener el ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico mencionan un rendimiento del 98-100 %, y las condiciones de síntesis en general son : tiempo 8 hrs., temperatura 180°C.

La síntesis de este trabajo requiere 4hrs. y el cuidado de temperatura no es tan preciso.

El ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico se caracterizó por punto de fusión del naftionato de sodio, placa cromatográfica, determinación de acidez y por espectroscopía. (infra-rojo).

- Punto de fusión.

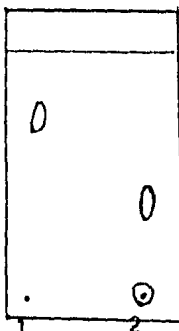
Literatura : 280°C (10)
descompone

Experimental : $279-281^{\circ}\text{C}$
descompone

- Placa cromatográfica

1) α -naftilamina

2) ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico



Disolvente : metanol

Eluyente : hexano

- Determinación de acidez (potenciometría)

Los valores obtenidos se grafican (grafica # 3) NaOH (ml.) Vs. pH, podemos observar el punto de neutralización que para todas las muestras fueron muy semejantes.

- Espectroscopía

Respecto al análisis instrumental (infra-rojo) del ác. 1,4-naftalenamino-sulfónico, las bandas concuerdan con las reseñadas en la literatura.⁽⁹⁾

Naftionatos de cobre y cobalto.

Colorimetría.

Se logra cuantear la cantidad de cobre y cobalto en sus sales respectivas y los resultados obtenidos son :

Compuesto	mg. calculados del metal correspondiente	mg. calculados del metal correspondiente
Naftionato de cobre	0.450	0.380
Naftionato de cobalto	0.168	0.150

De acuerdo a estos valores obtenidos podemos observar que el valor teórico respecto al práctico son muy semejantes, esto nos indica que se tienen sintetizadas las sales.

VI

CONCLUSIONES

- 1) Un método para sintetizar el ácido 1,4-naftalenamino-sulfónico, es por sulfonación del clorhidrato de α -naftilamina, utilizando ácido sulfúrico al 96 %, dando un rendimiento del 82 %. En la literatura se han descrito rendimientos de 98-100%.
- 2) Se observa que bajo estas condiciones la pureza del producto es alta (94 %).
- 3) Se obtuvieron los naftionatos de cobre y cobalto.
- 4) Se sugiere utilizar dichos naftionatos como catalizadores de adhesividad para completar el presente estudio.

GRAFICA No. 1

Abs. Vs. conc. Cobre (mg.)

0.29

0.25

0.17

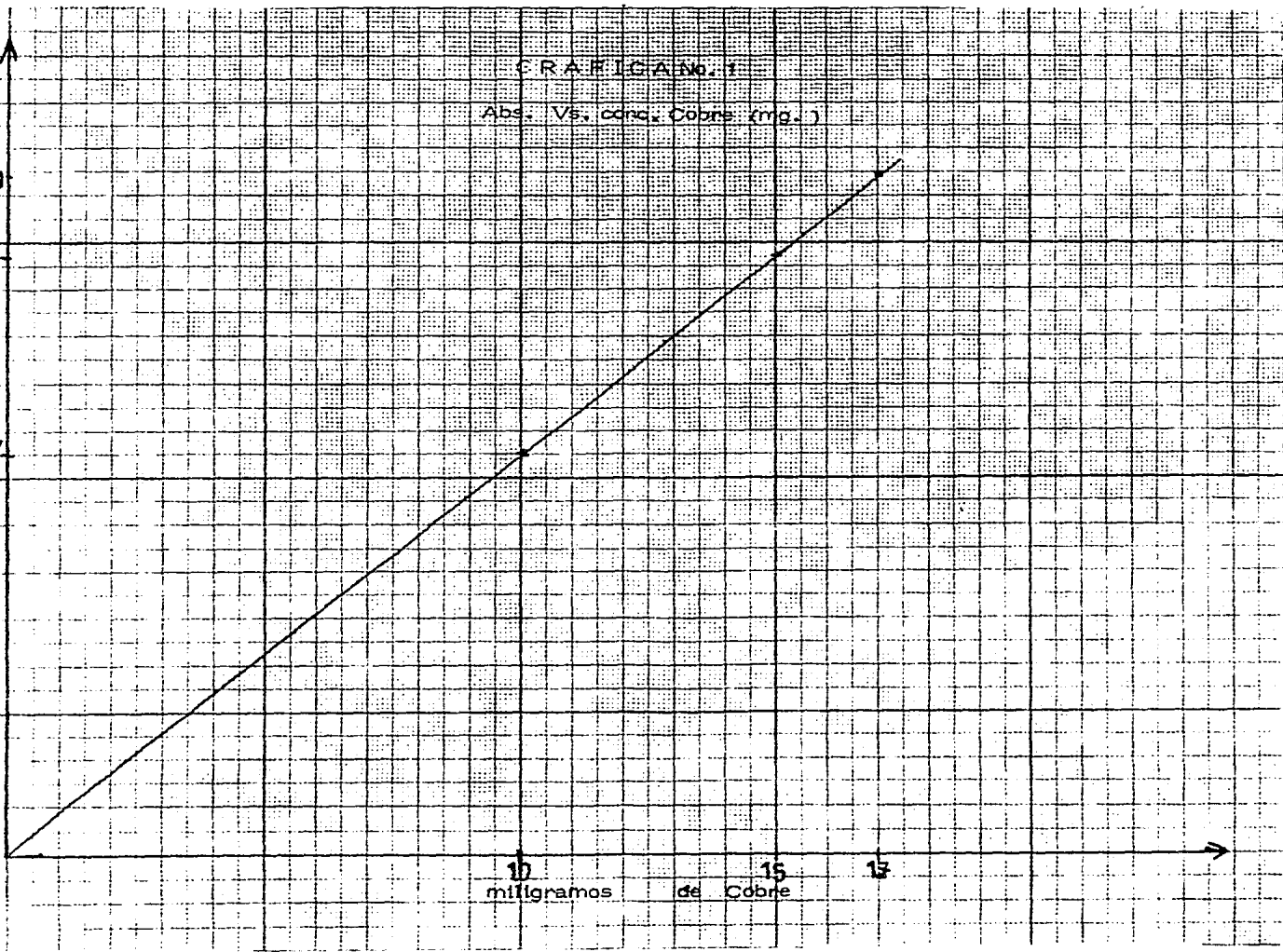
Absorbancia
(cm²)

10

15

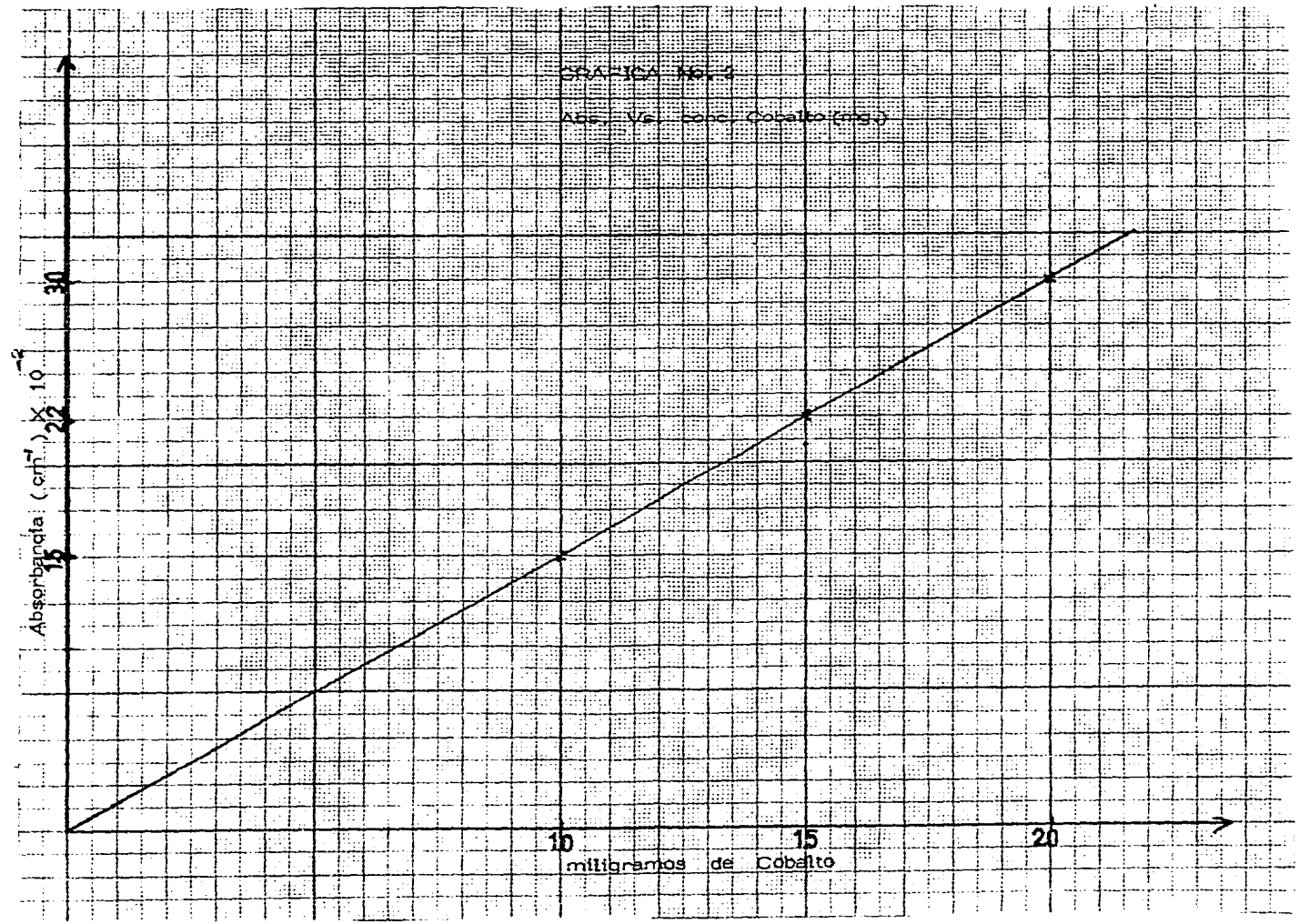
20

miligramos de Cobre



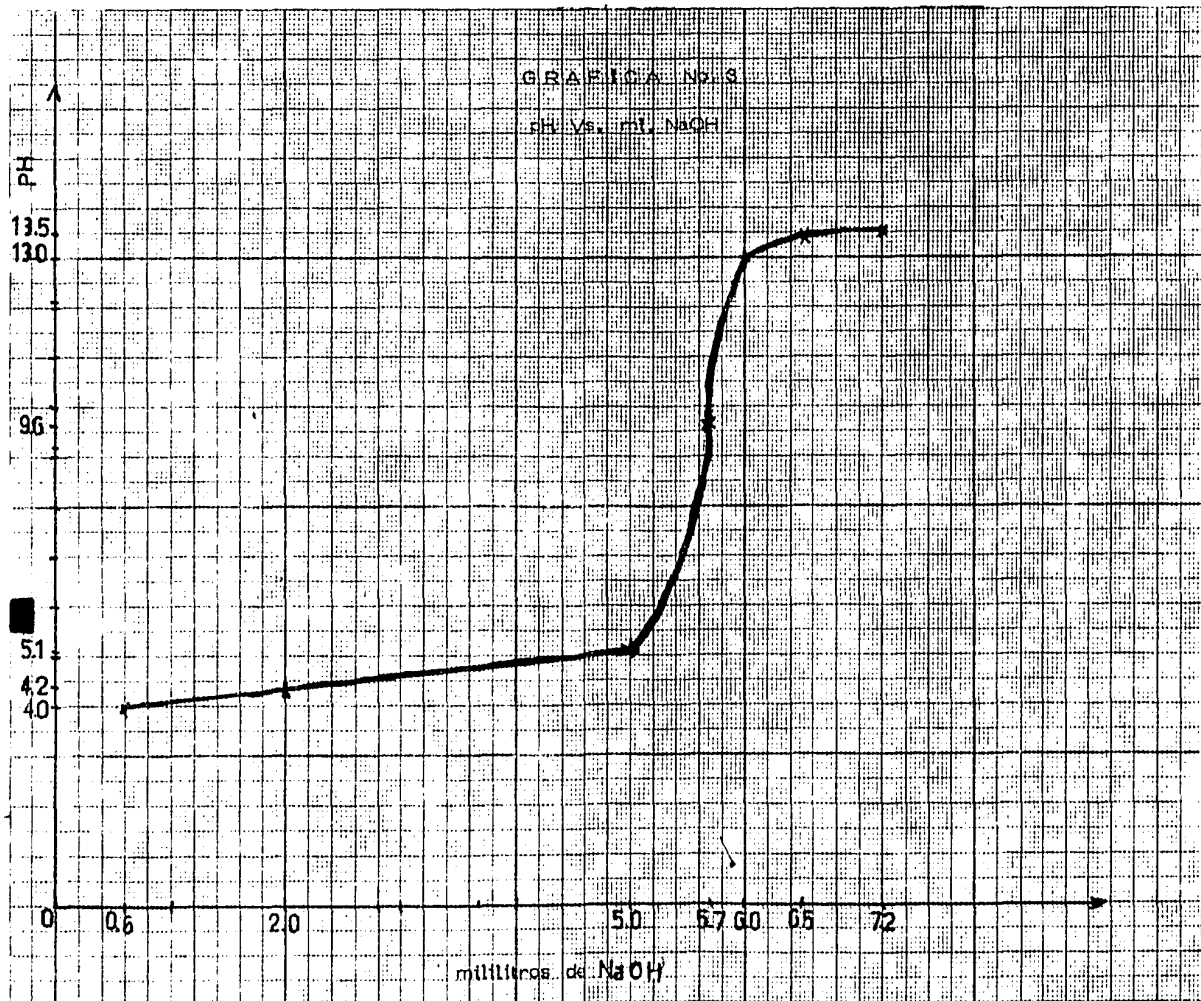
GRAFICA No. 3

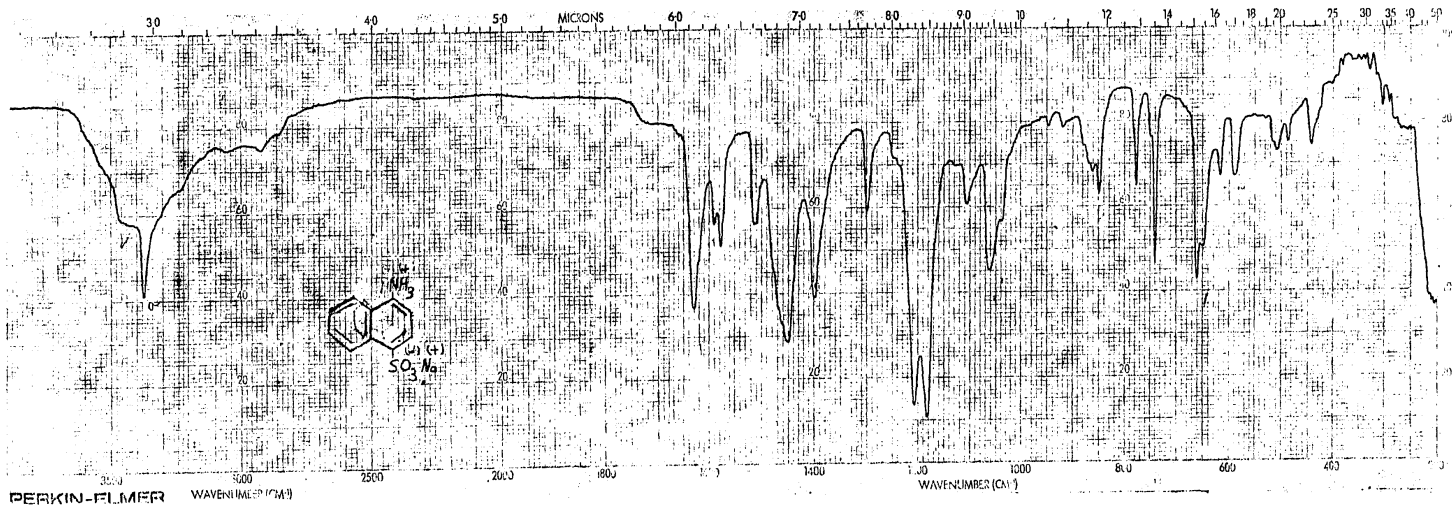
Abs. Vs. Conc. Cobalto (mg)

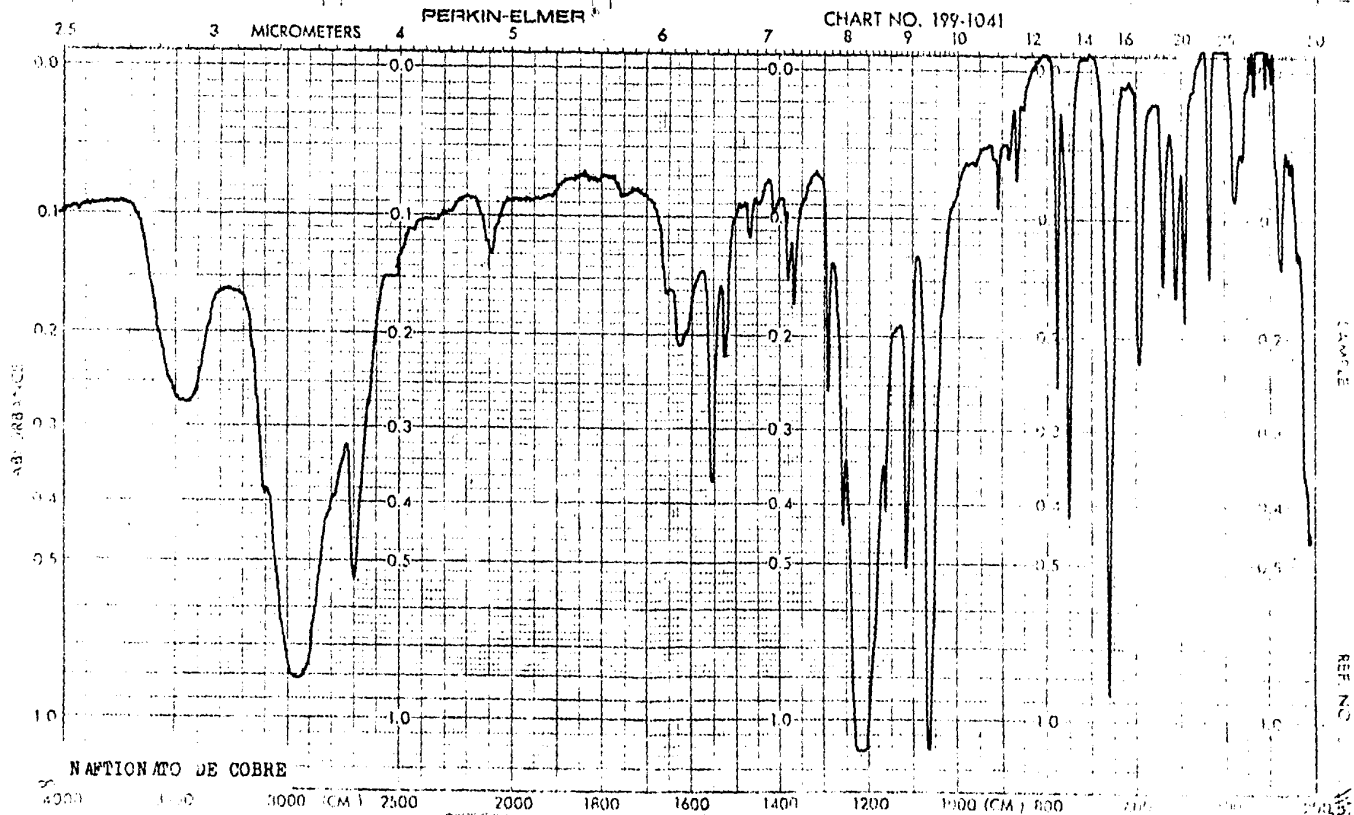


GRAFICA No. 9

pH vs. ml. NaOH







PERKIN-ELMER

CHART NO. 199-1041

2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 14 16 20



NAPTIONATO DE COBALTO

4000 3500 3000 (CM⁻¹) 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 (CM⁻¹) 800 400 200 700

PERKIN-ELMER

VII

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

- 1) Welcher, Organic Analytical Reagents, 3^a edición Vol. II, 401-3, Van Nostrand N. Y. (1959).
- 2) Ludwig Mayer-Hermulein, Métodos de la Industria Química 2^a parte, Orgánica. 119-122, Ed. Reverté, México (1975).
- 3) Vogel, I. A., Practical Organic Chemistry, 3^a edición, 171-74, Longman Gran Bretaña (1974).
- 4) Shriner, L. R., Identificación de Compuestos Orgánicos, 75, 82, Ed. Limusa, México (1979).
- 5) Orozco, F., Análisis Químico Cualitativo, 321, Ed. Porrúa, México (1979).
- 6) Skoog, A., Fundamentos de Química Analítica. Vol. I, 375 Ed. Reverté, México (1979).
- 7) Snell, D. F., Snell, C. T., Colorimetric Methods of Analysis, 3^a edición, Vol. I, 361, Van Nostrand N. Y. (1959).
- 8) Thomas, L. C., Chamberlin, G. J., Colorimetric Chemical Analytical, 9^a edición, 180, The Tintomer, Inglaterra (1980).
- 9) Dyer, J. R., Aplicaciones de la Espectroscopía de Absorción de los Compuestos Orgánicos, 2^a edición, 63-4, Prentice Hall, México (1979).
- 10) Charles, J. Pouchert, I. R. The Aldrich Library of Infra-red Spectra. 3^a edición, 1163-B, Ed. Aldrich Chemical Co. United States (1981).
- 11) Francisco, Giral. Productos Químicos y Farmacéuticos. Vol. II, 1385-86, Ed. Atlante, México (1946).

- 12) Material and Tecnology. Petroleum and Organic Chemical, Vol. IV, 599-608, Longman Group Londres (1972).
- 13) Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Tecnology, 3^a edición, Vol. 9, 287, Wiley N. Y. (1978).
- 14) Kirk-Othmer. Enciclopedia of Chemical Tecnology, 3^a edición, Vol. 20, 337-402, Wiley N. Y. (1978).
- 15) Gramaticov, K. I. ; Khadzhiivanova, ZI. K.; Khristova, N. D., C. A. 79 31718a (1973).
- 16) Skrowaczewska, Z., C. A. 48 75681 (1954).
- 17) Lieske, E.; Weinrich, E., C. A. 72 22308 (1970).
- 18) Boguslauskii, Z. F.; Borodishkina, Kh. N.; Kolobenin, V. N.; Suvorova, Z. F.; Pronina, I. A.; Chukananina, E. P., C. A. 84 32374a (1976).