

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LA SINTESIS DE DIFENILTIOUREA"

T E S I S

(MANCOMUNADA)

ALEJANDRO LIEDO GALINDO

Y

JOSE ARMANDO MORIN TOLENTINO

CARRERA: QUIMICO

1981



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

CONTENIDO

I	INTRODUCCION	1
II	ANTECEDENTES	
	II.1 Síntesis	3
	II.2 Análisis	8
III	SINTESIS	
	III.1 Identificación de variables	12
	III.2 Técnicas	14
	III.3 Experimento I. Concentración-catalizador	14
	III.4 Experimento II. Relación-concentración	16
	III.5 Experimento III. Efecto del tiempo	20
	III.6 Experimento IV. Efecto de la cantidad de base	23
	III.7 Experimento V. Relación-temperatura-tipo de base-concentración	26
IV	ANALISIS	
	IV.1 Análisis cualitativo	38
	IV.2 Análisis cuantitativo	39
	IV.2.1 Método espectrofotométrico	40
	IV.2.2 Método cerimétrico indirecto	43
	IV.2.3 Método cerimétrico directo	44
V	CONCLUSIONES	49

BIBLIOGRAFIA

I

INTRODUCCION

En el primer semestre académico de 1981 se formó un equipo de trabajo con la idea de realizar un proyecto en el que se aplicaran conocimientos interrelacionados adquiridos a lo largo de la carrera y para acreditar el curso de Química Experimental Aplicada II.

El equipo (formado por seis estudiantes del último semestre de la carrera de Químico) trabajó desde la selección del tema hasta la elaboración del informe final que se presentó al terminar el curso. El trabajo se planeó con la información obtenida de una investigación bibliográfica sobre el tema seleccionado (1,3-difeniltiourea).

Terminado el semestre quedaba la posibilidad de continuar ese trabajo. En el informe presentado había dos problemas importantes; primero algunas de las reacciones de la síntesis tenían una gran variabilidad, lo que le disminuyó sensibilidad al experimento y segundo, el método de análisis tenía poca precisión y solo podía aplicar en algunas situaciones.

La tesis que se presenta cubre los temas de síntesis y análisis de DFT; se adicionaron algunos experimentos a la parte de síntesis y se repitieron algunas reacciones del experimento 2^4 factorial para darle mayor sensibilidad reduciendo

el error experimental. En relación a la parte de análisis se estudian dos métodos colorimétricos que dan mejores resultados que el método espectrofotométrico estudiado en el trabajo anterior.

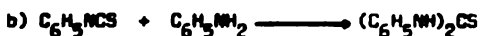
Se presentan primero los antecedentes, es decir, la información disponible y pertinente producto de la investigación bibliográfica, después la parte experimental dividida en dos capítulos., uno de síntesis y otro de análisis. Al final se resumen las conclusiones y se da la bibliografía.

II

ANTECEDENTES

II.1 SINTESIS

Existen diferentes formas de sintetizar DFT. La mayor parte de estos métodos se pueden incluir en alguna de las siguientes tres reacciones (10):



De éstas se estudia la primera debido a que es la más difundida y los reactivos de partida son más fáciles de conseguir y de manejar.

En las siguientes líneas se da una breve descripción de los métodos de síntesis en el orden en que fueron propuestos.

El primero consiste en calentar una mezcla de anilina y disulfuro de carbono en etanol, en presencia de azufre durante 1-2 horas.

Posteriormente la reacción se realiza calentando durante 3 horas una mezcla de anilina-disulfuro de carbono en pota

es alcohólica (20%) obteniendo rendimientos que oscilan entre 61,2 y 71,3%; cuando se requiere un producto puro es necesario recristalizar. El uso de alcohol como disolvente y la presencia de una base fuerte presenta el inconveniente de la formación de productos secundarios (un tiouretano).

En 1913 Fry, al observar los inconvenientes de las reacciones anteriores propone dos nuevos métodos en los que se ha cambiado el disolvente; en el primero se calienta una mezcla de anilina-disulfuro de carbono en piridina durante tres horas, con un rendimiento de 85-86%. En el segundo método propuesto por Fry se utiliza yodo como catalizador dando un rendimiento de 82%. En los dos casos el exceso de disulfuro de carbono y la piridina se eliminan por medio de una destilación por arresate de vapor, y el exceso de anilina se elimina lavando el producto con ácido clorhídrico diluido (1).

En 1925 Kelly patenta un método en el que se elimina el uso de disolvente, éste consiste en realizar la reacción en fase gaseosa a 100 °C (2).

Ese mismo año Snedeker publica un método que supera a los anteriores por su simplicidad; una mezcla de anilina-disulfuro de carbono se ejita en baño de hielo en presencia de agua el 40% en agua (3).

También el mismo año Flemming patenta el suyo, semejante al anterior, para obtener tioureas sustituidas simétrica -

mente. En este caso la amina se adiciona a una mezcla de álcali acuoso con disulfuro de carbono (4).

El método patentado por Schlösser (1928), consiste en calentar una mezcla de anilina-disulfuro de carbono en la que la anilina se encuentra en exceso. El rendimiento de la reacción es de 90% (5).

Hend patentó el suyo en 1929. Estribó en calentar a 46.2 °C una mezcla de anilina-disulfuro de carbono en presencia de amoníaco (6).

El mismo año Uedínov encuentra que una mezcla de anilina-disulfuro de carbono a 40 °C durante una hora da un rendimiento de 94% (7).

Haciendo referencia a la patente de Fleming, Muznetzov (1935), encuentra que el rendimiento de la reacción depende principalmente de la temperatura y, realizando la reacción a 80 °C durante una hora, el rendimiento es de 98% (8).

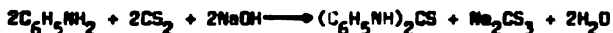
El método en el que una amina en presencia de azufre, disulfuro de carbono, y una base (débil) acuosa de la tiourea correspondiente, fué patentado por Steinacker en 1978. Para DFT se adiciona el disulfuro de carbono a una mezcla de anilina, carbonato de sodio, agua y azufre a 80 °C, durante 1.5 horas con agitación y reflujo. Se obtiene un rendimiento de 99% quedando 92.7% después de eliminar el carbonato de sodio (9).

TABLA DE METODOS PROPUESTOS PARA SINTESIS

Variable Reacción Ref.	Relación anilina/ disulfuro	T ^o C	Base	Conc. de la base	Cat.	Tiempo	Disolvente	Rendimiento
1	1/2	?	--	--	Azufre	1-2 h	Etenol	?
	1/2	70	MOH	20%	--	3 h	Etenol	66%
	1/2	?	--	--	--	3 h	Piridina	85-86%
	Exc. CS ₂	?	--	--	Vodo	?	Piridina	81.7%
2	?	100	--	--	?	?	Ninguno	?
3	4/5	0	NaOH	40%	--	20 m	Agua	Sup. 70%
4	1/1	?	Fte.	?	--	?	Agua	?
5	4/1	45	?	?	?	?	?	90%
6	?	43	NH ₃	?	?	?	?	?
7	1/1.2	40	NaOH	?	--	1 h	Agua	94%
8	1/1	80	Fte.	?	--	1 h	Agua	98%
9	?	80	CO ₂	?	Azufre	?	Agua	98%

En base a la información anteriormente resumida se encuentra que la reacción evoluciona en el tiempo hasta obtener muy buenos rendimientos. Cada autor de cierta importancia a una o más variables en las condiciones de reacción y su efecto en el rendimiento; inclusive en algunos casos se hace el estudio del efecto de una variable en el rendimiento de la reacción, por ejemplo Uedinov hace un estudio de la influencia de la relación anilina disulfuro de carbono (7).

La reacción depende en gran parte de la forma en que se elimine el H_2S (1); la reacción en medio básico se puede representar (11).



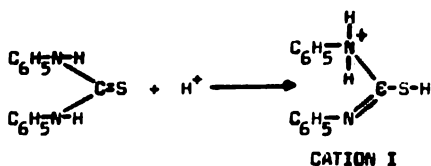
En este caso se forma tiocarbonato de sodio en lugar de sulfuro de hidrógeno.

II.2 ANALISIS

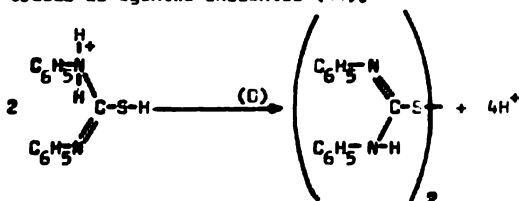
La mayor parte de los métodos de determinación caen en alguno de los siguientes casos:

- a) DESULFURACION. Por destrucción de los complejos con metales pesados en medio alcalino, se deposita el sulfuro correspondiente, que puede determinarse por uno o varios métodos. Por ejemplo, con Hg (II), la determinación es gravimétrica (12).
- b) ACIDO BASE. En disolventes no acuosos, por ejemplo, metanol-benceno valorando con metóxido de sodio (13) o bien, el catión I puede ser valorado en una mezcla agua-dioxano al 50%, con sosa (14).
- c) OXIDACION. Con Br_2 , Ca (IV), $BrCl$, ICl_3 , etc. (15, 16, 17, 18 y 19).
- d) ESPECTROFOTOMETRIA. La absorción en UV a 273 nm con metanol como disolvente (20, 24 y 26).

Los procedimientos más estudiados y de mayor uso son los de oxidación. De acuerdo a lo informado en la literatura, la OFT, en disoluciones acuosas de carácter ácido presenta el siguiente equilibrio (14):



El catión I, por la presencia del grupo tiol se oxida selectivamente. Al correspondiente disulfuro cuando se agregan trazas de agentes oxidantes (14).

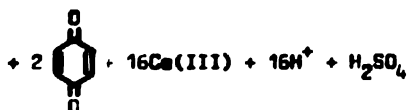
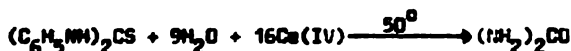
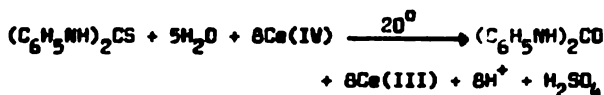


La etapa de formación de disulfuro ocurre en todas las oxidaciones (21); sin embargo es difícil detenerla y se consume un mayor número de equivalentes de agente oxidante, con 8 equivalentes de agente oxidante se obtiene difenilurea y con 16 eq. urea y quinona bajo condiciones más drásticas (16). Esta triple posibilidad de productos de oxidación y el tiempo de reacción limitan la reproducción de los procedimientos propuestos haciendo necesario controlar adecuadamente la acidez de la disolución, tiempo, temperatura y cantidad de catalizador (17 y 21).

El Br_2 generado por la mezcla de bromato-bromuro, interhalógenos BrCl e ICl_3 son oxidantes que se utilizan para valorar disoluciones de DFT en metanol o ácido acético, en ácido clorhídrico 0.5-2 M (se valoró el exceso de oxidante yodomé-

Aún cuando se obtienen buenos resultados con los procedimientos mencionados, el Ce (IV) representa la mejor opción debido a la estabilidad del título y la recuperación cuantitativa de sus sales (22 y 23).

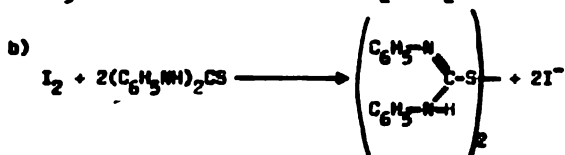
Son tres opciones de valoración con Ce (IV), en las dos primeras se utiliza un medio de ácido sulfúrico 2 M, una disolución de DFT en metanol, un exceso de Ce (IV) y la reacción se deja durante 40 min. con la temperatura controlada, en un caso a 20 °C y en el otro a 50 °C. Las reacciones se pueden escribir como:



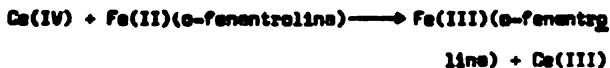
El exceso de Ce(IV) se valora con sulfato ferroso amoniacal con ferroína como indicador (16).

La tercera opción difiere al ser una valoración directa, la DFT disuelta en ácido sulfúrico al 50% v/v con una mezcla de yodato-yoduro de potasio como catalizador, se valora con una disolución de Ce(IV), la concentración de ácido sulfú

rico el final de la valoración debe ser de 6 a 8 M, el punto final se detecta con ferroína. Las reacciones involucradas son:



El yodo generado en la reacción c) genera más disulfuro hasta el punto de equivalencia en el que:



III

S I N T E S I S

III.1 IDENTIFICACION DE VARIABLES

Las variables más importantes encontradas en la revisión bibliográfica son:

- a) Relación anilina/disulfuro de carbono.
- b) Temperatura de reacción.
- c) Tipo de base.
- d) Concentración de la base.
- e) Catalizador.
- f) Tiempo de reacción.
- g) Disolventes.

La relación anilina/disulfuro de carbono va desde 4/1 hasta 1/2, pero la mayor parte de las veces está cerca de 1/1; esta variable es a la que se le ha dado mayor importancia ya que prácticamente en todos los trabajos se le da un valor.

La temperatura resulta también un factor importante, cubriendo el intervalo 0-100 °C.

Los tipos de base que se utilizan son: débiles (Na_2CO_3 y amoníaco) y fuertes (NaOH y KOH). La piridina, que es utilizada como disolvente ejerce la acción de la base (1).

La concentración de la base no ha sido tan estudiada como las variables anteriores, pero se han usado valores tan altos como 40% para bases (3).

Como catalizadores se han utilizado el yodo y el azufre sin embargo la acción catalítica del yodo depende del disolvente utilizado, es decir, se usa cuando la reacción se realiza en piridina (1).

El tiempo de reacción no ha sido estudiado, pero depende de las condiciones de la reacción; los valores encontrados van desde 10 minutos hasta tres horas.

El disolvente es un factor muy importante, se ha utilizado etanol, piridina, sin disolvente y por último agua siendo éste el que mejores perspectivas de aplicación tiene.

Se han identificado 7 variables que en alguna forma, ya sea individualmente o relacionados intervienen en el rendimiento de la reacción.

Las variables que son estudiadas son las seis primeras de la lista. El disolvente no será estudiado, simplemente se utiliza agua como disolvente de la base en todas las reacciones.

Como resultaría poco práctico estudiar estas variables en un solo experimento, por las dimensiones que alcanzaría, se estudian las variables separadas con objeto de seleccionar las más importantes.

III.2 TECNICA

La reacción se realiza en un matraz bola de 100 ml conectado a un refrigerante de agua, se agita magnéticamente y la temperatura se controla mediante un baño de nujol sobre una parrilla con agitación magnética y calentamiento. En todas las reacciones el reactivo limitante es la anilina y es en la que se basa el rendimiento, la cantidad en todas las reacciones es la necesaria para obtener 4g. de OFT (3.2 ml. de anilina). El orden en el que se agregan los reactivos no tiene efecto sobre el rendimiento. El tiempo de reacción es de 1.5 h. a menos que se especifique otro.

III.3 EXPERIMENTO I. CONCENTRACION DE LA BASE-CATALIZADOR

El experimento I se plantea con el objetivo de determinar el efecto de la concentración de la base y la presencia de azufre en el rendimiento. Los productos de las reacciones de que consta este experimento, fueron recristalizados de etanol. Se tomaron los rendimientos antes y después de recristalizar y se trataron como un experimento 2^2 factorial con una repetición.

Los resultados de las reacciones son:

RELACION 1	T ^o C	BASE	CONC.	CAT(S)	TIEMPO	ANTES 2	DESPUES 2
1/1	20	NaOH	20%	NO	1,5 h	42.9%	27.6%
1/1	20	NaOH	20%	SI	1,5 h	81.7%	52.5%
1/1	20	NaOH	40%	NO	1,5 h	28.8%	18.5%
1/1	20	NaOH	40%	SI	1,5 h	62.7%	40.3%

1 Relación anilina/disulfuro de carbono en moles

2 Rendimiento antes y después de recristalizar.

TABLA DE ANALISIS DE VARIANZA. EXPERIMENTO I

FUENTE DE VARIACION	G.L. ¹	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADO MEDIO	F
CAT (S)	1	1791.0	1791.0	51.4 ^o
BASE	1	374.0	374.0	10.7
INTERAC.	1	7.4	7.4	0.2
REPLICAS	1	739.2	739.2	21.1 ^o
ERROR	3	105.0	35.0	
TOTAL	7	3016.7		

1 Grados de libertad.

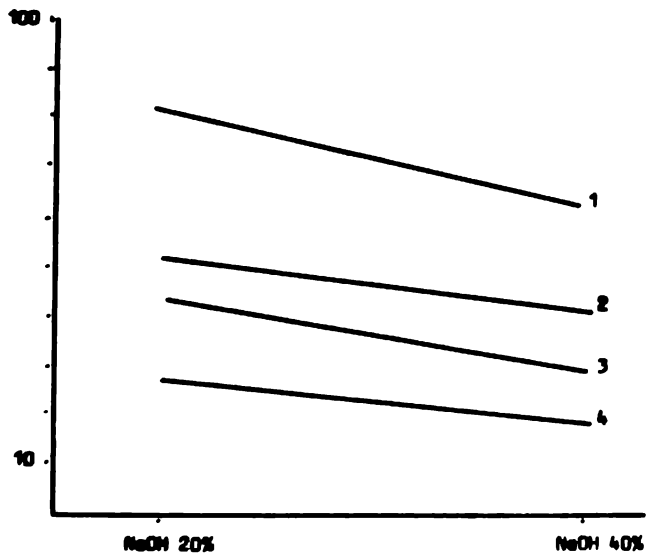
^o Significativo al 95% de confianza.

Resultan significativos: el factor correspondiente al catalizador y las réplicas. Esto indica que el azufre efectivamente actúa como catalizador de reacción y en las reacciones posteriores se utilizará siempre. Por otra parte el que las réplicas hayan resultado significativas indica que los resultados antes y después de recristalizar son diferentes o

pertenecen a distintas poblaciones; de aquí en adelante se to
man los rendimientos antes de recristalizar.

En la gráfica I se pueden observar las diferencias debi
das a la recristalización y al catalizador.

EXPERIMENTO I
CONCENTRACION DE LA BASE-CATALIZADOR



GRAFICA 1

1. Con azufre, sin recrietelizar
2. Con azufre, recrietelizado
3. Sin azufre, sin recrietelizar
4. Sin azufre, recrietelizado

**III.4 EXPERIMENTO II. RELACION ANILINA-DISULFURO DE CARBONO
- CONCENTRACION DE LA BASE.**

El experimento II se plantea para determinar el efecto de la relación anilina-disulfuro de carbono y la concentración de la base. El experimento consta de cuatro reacciones y se trataron como un experimento de bloques al azar sin repetición.

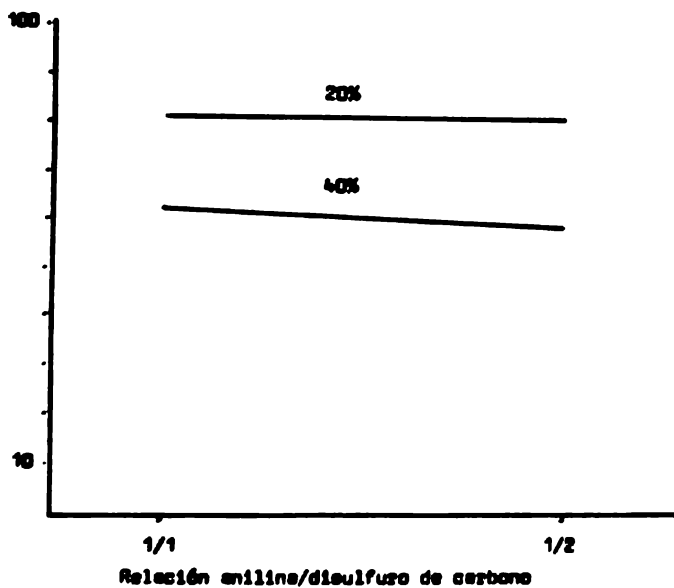
Los resultados son los siguientes:

RELACION	T°C	BASE	CONC.	VOL.	CAT(S)	TIEMPO	RENDIMIENTO
1/1	20	NaOH	20%	10ml	SI	1,5 h	81,7%
1/2	20	NaOH	20%	10ml	SI	1,5 h	79,7%
1/1	20	NaOH	40%	10ml	SI	1,5 h	62,7%
1/2	20	NaOH	40%	10ml	SI	1,5 h	58,0%

TABLA DE ANALISIS DE VARIANZA. EXPERIMENTO II

FUENTE DE VARIACION	G.L.	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADO MEDIO	F
CONC. DE NaOH	1	414,1	414,1	217,9 ⁰
RELACION ANILINA/CS ₂	1	11,2	11,2	5,9
ERROR	1	1,9	1,9	
TOTAL	3	427,2		

EXPERIMENTO II



En este experimento resulta significativa la concentración de la base, sin embargo este factor está confundido con la cantidad de la base, debido a que en cada experimento se utilizaron los mismos volúmenes de base pero diferentes concentraciones. En el experimento IV se estudia la cantidad de base.

III.5 EXPERIMENTO III. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION.

El objetivo de este experimento es determinar si efectivamente 1.5 h es un buen tiempo para la reacción, en realidad la experiencia de la reacción a los 20 min. es aproximadamente la misma; el experimento consta de cuatro reacciones que fueron detenidas a diferentes tiempos con diferencias suficientemente grandes para evitar confusión.

Los resultados son los siguientes:

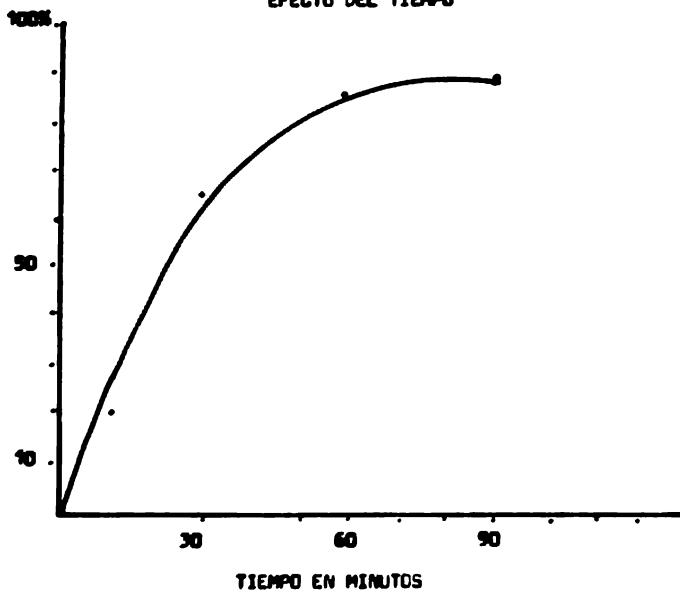
RELACION	T ^o C	BASE	CONC.	CAT.(S)	TIEMPO	RENDIMIENTO
1/2	20	NaOH	10%	SI	10 m	20%
1/2	20	NaOH	10%	SI	30 m	65%
1/2	20	NaOH	10%	SI	60 m	85%
1/2	20	NaOH	10%	SI	90 m	91%

Como se puede ver en la gráfica número tres la reacción depende del tiempo y a los 90 min. sigue, pero la velocidad tiende a cero cuando el tiempo pasa. Así que aumentar el tiempo de reacción no traería muchos beneficios ya que la velocidad es menor. Por otra parte, disminuir el tiempo de reacción

tempore aperte beneficiorum.

EXPERIMENTO III

EFFECTO DEL TIEMPO



GRAFICA 3

III.6 EXPERIMENTO IV. EFECTO DE LA CANTIDAD DE BASE.

El experimento IV se plantea para determinar el efecto de la cantidad de base en el rendimiento de la reacción. Se usen valores que van desde 1 mol de base por cada dos de anilina (suponiendo que la acción de la base es catalizar) hasta valores excesivamente altos como 2,8 moles de base por cada mol de anilina.

Los resultados son los siguientes:

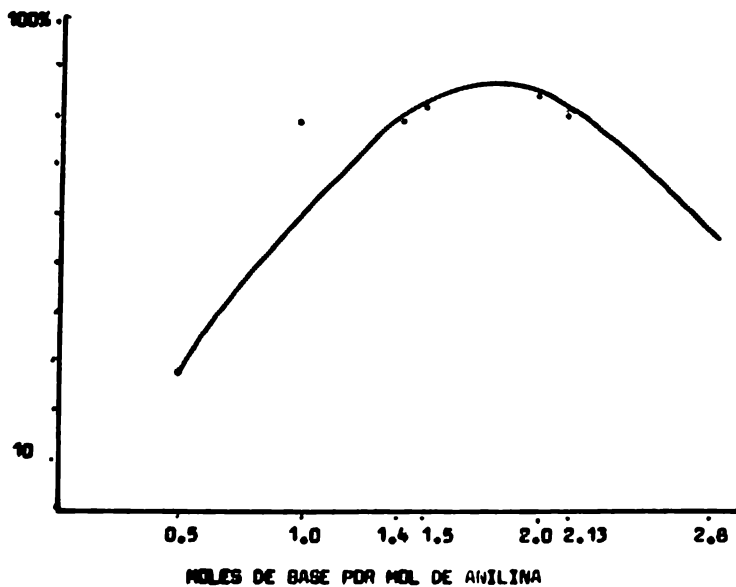
RELACION	T ^o C	BASE	CONC	VOL	CAT	TIEMPO	CANT. NaOH	REND
1/2	20	NaOH	7.2%	10ml	SI	1,5 h	0,5	26,8%
1/2	20	NaOH	14 %	10ml	SI	1,5 h	1,0	78,9%
1/2	20	NaOH	20 %	10ml	SI	1,5 h	1,4	79,7%
1/2	20	NaOH	21 %	10ml	SI	1,5 h	1,5	82,0%
1/2	20	NaOH	28 %	10ml	SI	1,5 h	2,0	84,6%
1/2	20	NaOH	30 %	10ml	SI	1,5 h	2,1	80,8%
1/2	20	NaOH	40 %	10ml	SI	1,5 h	2,8	58,0%

1 Cantidad de NaOH en moles por mol de anilina.

En la gráfica se puede observar que cuando la cantidad de base es menor que la requerida según la reacción propuesta (11), el rendimiento de la reacción es muy bajo. Por otra parte un gran exceso de base hace el rendimiento. Para valores comprendidos entre 1,4 y 2,1 el rendimiento de la reacción encuentra un máximo.

En todas las reacciones el volumen es el mismo y podemos concluir que dentro de ciertos límites los resultados son independientes de la concentración de la base.

EXPERIMENTO IV
EFECTO DE LA CANTIDAD DE BASE



GRAFICA 4

III.7 EXPERIMENTO V. RELACION ANILINA/DISULFURO DE CARBONO

-TEMPERATURA-TIPO DE BASE-CONCENTRACION DE LA BASE.

En este punto se tiene la información necesaria para hacer una selección de variables para un experimento "grande" en el que se invertirá la mayor parte del tiempo disponible con la seguridad de que la información obtenida será máxima. El experimento se plantea como un 2^4 factorial con una repetición. Los cuatro factores y sus niveles se plantean a continuación:

RELACION ANILINA/DISULFURO DE CARBONO, EN MOLES (factor a)

a=0 nivel bajo, relación 1/1 (estequiométrica).

a=1 nivel alto, relación 1/2 (exceso de disulfuro de carbono).

TEMPERATURA (factor b)

b=0 nivel bajo 20°C .

b=1 nivel alto 60°C .

TIPO DE BASE (factor c)

c=0 nivel bajo Na_2CO_3 .

c=1 nivel alto NaOH .

CONCENTRACION DE LA BASE (factor d)

d=0 nivel bajo 10% (3ml).

d=1 nivel alto 30% (10ml).

En la siguiente tabla se encuentran los resultados de cada reacción, el "nombre" de cada reacción se construye con las letras de los factores que se encuentran en su nivel alto cuando todos los factores se encuentran en su nivel bajo la reacción se representa como 1.

A los resultados de este experimento se les aplicó la prueba de normalidad de Lilliefors, presentando estos una distribución normal.

EXPERIMENTO V. RELACION ANILINA/DISULFURO-TEMPERATURA
-BASE-CONCENTRACION.¹

	RELACION	T ^o C	BASE	CONC.	RENDIMIENTO %	
					1	2
1	1/1	20	Na ₂ CO ₃	10%	9.8	19.0
a	1/2	20	Na ₂ CO ₃	10%	23.0	9.5
b	1/1	80	Na ₂ CO ₃	10%	28.5	39.3
ab	1/2	80	Na ₂ CO ₃	10%	49.6	40.3
c	1/1	20	NaOH	10%	52.5	46.0
ac	1/2	20	NaOH	10%	91.8	90.9
bc	1/1	80	NaOH	10%	29.7	20.8
abc	1/2	80	NaOH	10%	84.5	74.5
d	1/1	20	Na ₂ CO ₃	sat. ²	5.2	12.9
ad	1/2	20	Na ₂ CO ₃	sat.	43.5	18.1
bd	1/1	80	Na ₂ CO ₃	sat.	61.9	48.0
abd	1/2	80	Na ₂ CO ₃	sat.	37.4	40.0
cd	1/1	20	NaOH	30%	78.9	80.3
ecd	1/2	20	NaOH	30%	80.8	79.3
bdcd	1/1	80	NaOH	30%	49.2	50.0
abcd	1/2	80	NaOH	30%	89.4	92.3

1 Relación anilina disulfuro de carbono en moles, temperatura de la reacción, tipo de base, concentración de la base.

2 Sat.= una disolución saturada de NaCO₃ a temperatura ambiente (aproximadamente 30%).

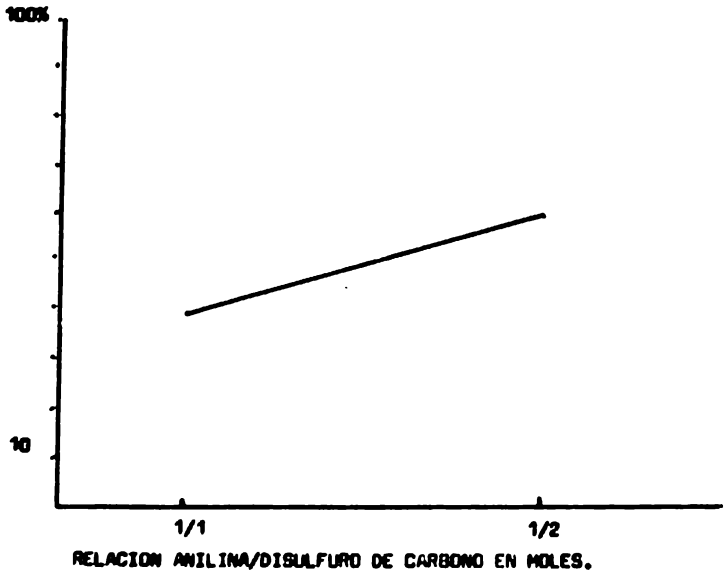
E X P E R I M E N T O V

TABLA DE ANALISIS DE VARIANZA

FUENTE DE VARIACION	G.L.	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADO MEDIO	F
Réplicas	1	2.8	2.8	MENOR QUE 1
EFFECTO PRINCIPAL				
A	1	4002.9	4002.9	32.4 ⁰⁰
B	1	74.7	74.7	MENOR QUE 1
C	1	9796.6	9796.5	79.4 ⁰⁰
D	1	395.5	395.5	3.2
INTERACCION DE DOS FACTORES				
AB	1	272.0	272.0	2.2
AC	1	2525.8	2525.8	20.5 ⁰⁰
AD	1	195.5	195.5	1.6
BC	1	4029.2	4029.8	32.7 ⁰⁰
BD	1	0.0078	0.0078	MENOR QUE 1
CD	1	8.5	8.5	MENOR QUE 1
INTERACCION DE TRES FACTORES				
ABC	1	1358.5	1358.5	11.0 ⁰⁰
ABD	1	2.0	2.0	MENOR QUE 1
ACD	1	76.6	76.6	MENOR QUE 1
BCD	1	16.4	16.4	MENOR QUE 1
INTERACCION DE CUATRO FACTORES				
ABCD	1	1209.0	1209.0	9.8 ⁰⁰
ERROR	15	1850.7	123.38	
TOTAL	31	25817.3		

EXPERIMENTO V

FACTOR A. RELACION ANILINA/DISULFURO DE CARBONO



GRÁFICA 5

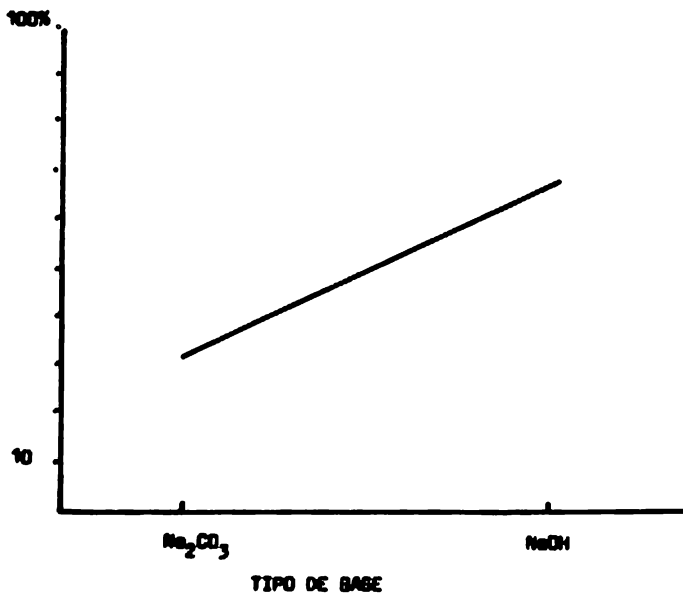
Los factores que resultan significativos son: A (relación anilina/ CS_2) y C (tipo de base). Las gráficas correspondientes muestran el efecto, la relación 1/2 de mejores resultados (gráfico 5) y la base que mejores resultados da es NaOH (gráfico 6).

Las interacciones de dos factores: que resultaron significativas son:

A-C (relación anilina/disulfuro de carbono-tipo de base) gráfica 7; B-C (temperatura-tipo de base) gráfica 8. Las interacciones B-D y C-D aunque no resultan significativas se presentan gráficamente, debido a que la F resultó demasiado pequeña.

EXPERIMENTO V

FACTOR C. TIPO DE BASE

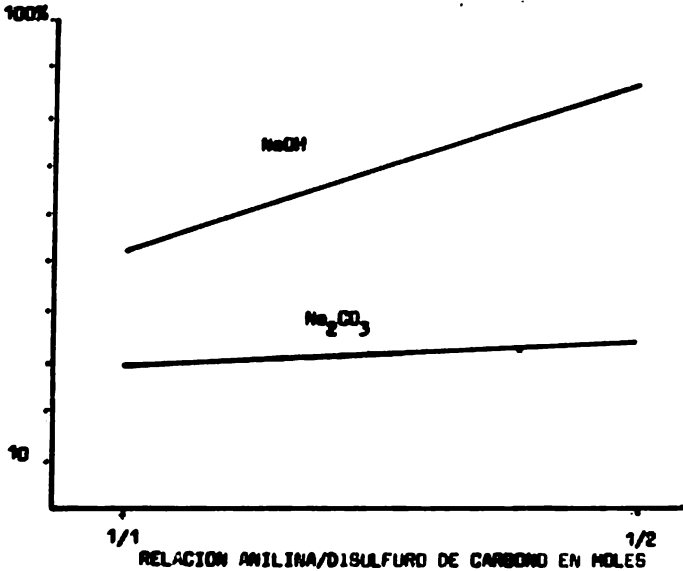


GRÁFICA 6

La selección de NaOH asegura mejores resultados.

EXPERIMENTO V

INTERACCION AC. RELACION - TIPO DE BASE

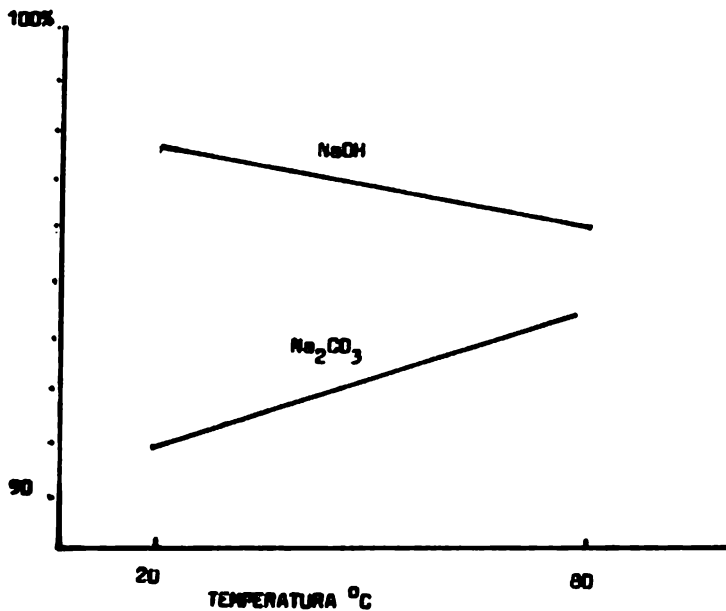


GRAFICA 7

El efecto de la relación anilina/dimulfuro de carbono es diferente para cada tipo de base, con base fuerte se consigue un aumento en el rendimiento cuando la relación es 1/2, mientras que cuando la relación es 1/1 los resultados son muy parecidos.

EXPERIMENTO V

INTERACCION BC. TEMPERATURA-TIPO DE BASE

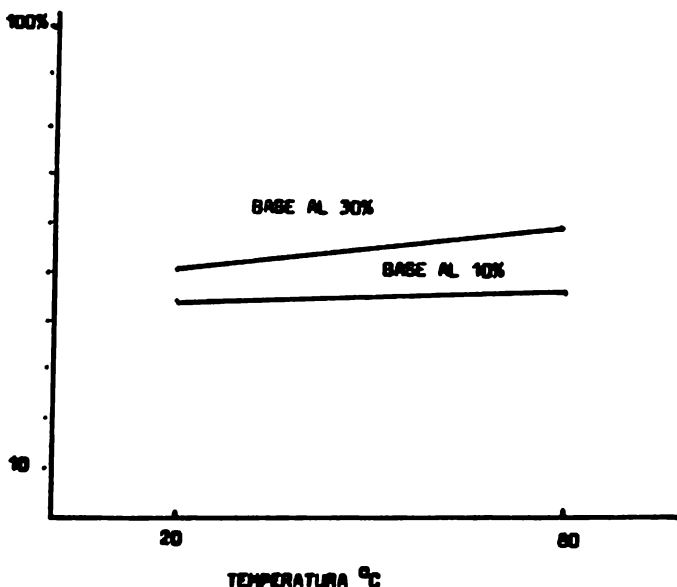


GRAFICA B

El efecto de la temperatura depende del tipo de base que se utilice es favorable cuando la base es carbonato de sodio y es desfavorable cuando la base es NaOH.

EXPERIMENTO V

INTERACCION B0. TEMPERATURA-CONCENTRACION DE LA BASE

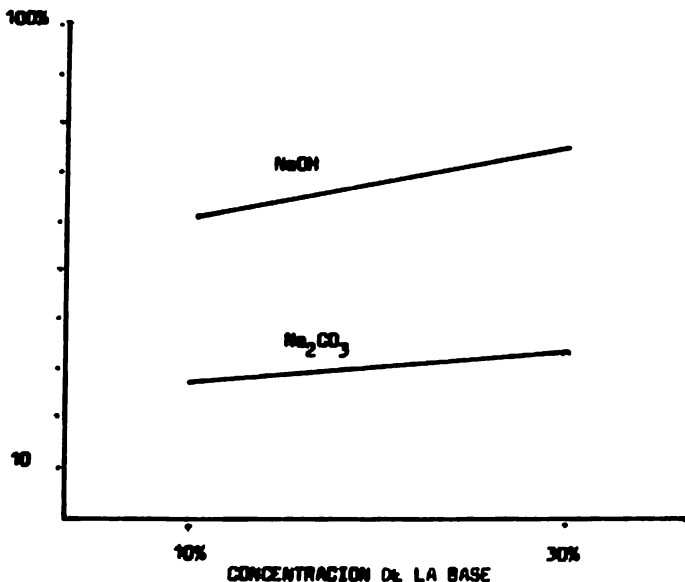


GRAFICA 9

La interacción B-D no resultó significativa, pero por lo pequeña que resultó, se podría sospechar alguna interacción entre estos factores, en la gráfica no es posible decir que existe la interacción ya que las pendientes son muy parecidas y las diferencias se podrían explicar por los factores individuales y éstos no resultaron significativos.

EXPERIMENTO V

INTERACCION CD. TIPO DE BASE-CONCENTRACION DE LA BASE

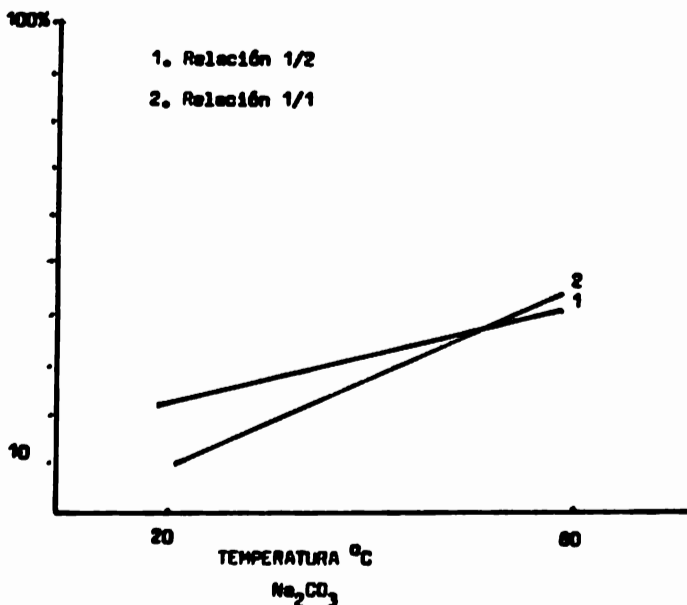


GRAFICA 10

Esta interacción (C-D) tampoco resultó significativa, pero el valor obtenido para la F es sospechosamente pequeño, por lo que se presenta la gráfica. Las principales diferencias se deben al tipo de base y la interacción no es significativa.

EXPERIMENTO V

INTERACCION ABC. RELACION ANILINA/DISULFURO-TEMPERATURA-TIPO DE BASE



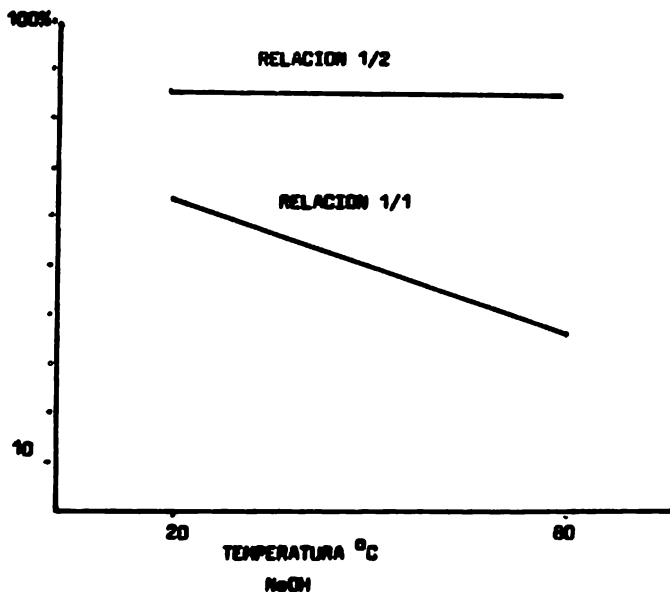
GRAFICA 11

La interacción de tres factores que resultó significativa es A-B-C (relación anilina/CS₂-temperatura-tipo de base), en esta gráfica y en la 12 se han representado.

Cuando la base es carbonato un aumento en la temperatura mejora los rendimientos, principalmente cuando la relación es 1/1.

EXPERIMENTO V

INTERACCION ABC. RELACION ANILINA/DISULFURO-TEMPERATURA-TIPO DE BASE



GRAFICA 12

Cuando la base es NaOH un aumento en la temperatura NO mejora los rendimientos cuando la relación es 1/2 y cuando la relación es 1/1 los empeora.

La interacción de cuatro factores también resultó significativa, pero no se representó gráficamente por las dificultades que esto implica.

IV

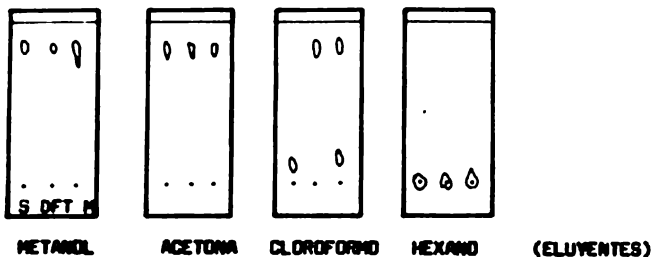
ANÁLISIS

Establecer un procedimiento de análisis reproducible con el estado del producto crudo constituye el objetivo de esta parte.

Para tal efecto se hizo un estudio cualitativo del producto y subproductos de la reacción. A partir de esto se escogieron los procedimientos de análisis y se estudió el efecto en la pureza al agregar impurezas propias de la reacción, a las muestras por analizar.

IV.1 ANÁLISIS CUALITATIVO

El producto es lavado con agua destilada hasta obtener un filtrado incoloro, después con ácido clorhídrico al 1% y finalmente con agua destilada. El producto tratado de esta forma es generalmente blanco, sin embargo en algunos casos se observan pequeños residuos de color amarillo debidos a la presencia de azufre sobre todo en las reacciones en las que se utiliza carbonato de sodio. Con este tratamiento se eliminan los posibles residuos de tiocarbonato, sulfuros y polisulfuros. Un análisis del producto por cromatografía en placa revela que el residuo de color amarillo es azufre y que no se presentan otros contaminantes.



DISOLVENTE: METANOL

REVELADOR: VODO

IV.2 ANÁLISIS CUANTITATIVO

El reactivo patrón se purifica recristalizándolo dos veces de etanol y de esta forma se le considere 100% puro tal como se recomienda (12, 14 y 20). El punto de fusión de este reactivo es de 134°C que coincide con el informado (11), y la cromatografía de placa reveló una sola mancha, lo que asegura la pureza del patrón.

IV.2.1 ESPECTROFOTOMÉTRICO

El espectro de absorción de luz en UV se presenta en la gráfica 13 y corresponde a DFT disuelta en metanol con una concentración $5,72 \times 10^{-5}$ M éste presenta un máximo a 273 nm. que concuerda con el informado (20 y 24).

La gráfica 14 corresponde a la curva de absorción de luz contra concentración a 273 nm. Se encuentra que el logaritmo de E (E=coeficiente de absorción molar) también concuerda (20 y 24).

El metanol utilizado se purificó poniendolo a reflujo con agua y destilándolo con una columna de alta eficiencia.

ANÁLISIS DE MUESTRAS DE LA SÍNTESIS.

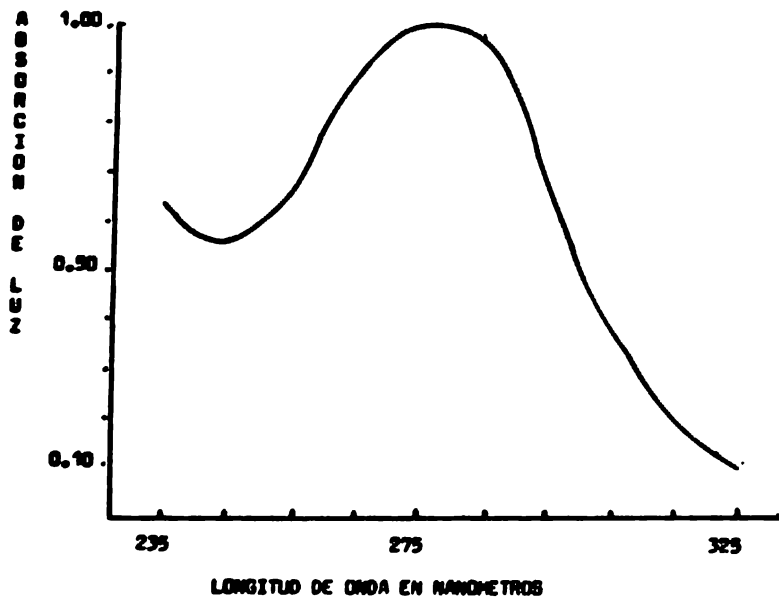
El efecto producido por la variabilidad en las condiciones de la síntesis se estudió tomando siete muestras al azar y cuantificandolas por un método espectrofotométrico diferencial. En particular, un blanco de concentración conocida de DFI se llevó a 100% T y las muestras con concentraciones mayores que el patrón; bajo estas condiciones dieron los siguientes resultados:

MUESTRA	PUREZA
1	90%
2	103%
3	93%
4	68%
5	94%
6	96%
7	101%

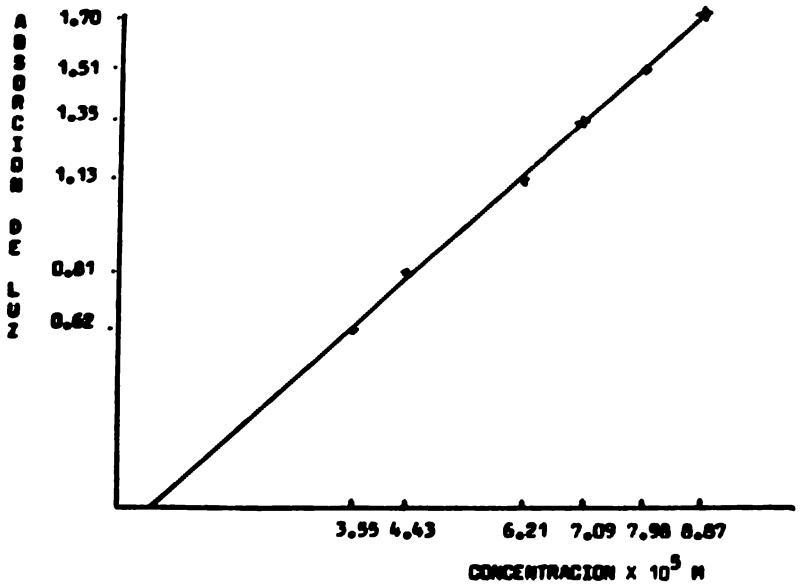
Aceptando que las muestras son valores representativos de la población se considera que las purezas son valores aleatorios con media e intervalo de confianza de riesgo = 0,05:

Pureza media = 92,1%

Intervalo de confianza = $92,1 \pm 9,3$



GRAFICA 13



GRAFICA 14

El intervalo de pureza de las muestras es grande y tomar el promedio como significativo llevaría a confundir efectos de errores en análisis con los debidos a la variabilidad de las condiciones de reacción. La forma de evitarlo sería analizando todas las muestras, sin embargo la forma en que se trató el producto crudo y el análisis cualitativo no se justifican tanta variabilidad. Se acepta que estos resultados surgen de un control pobre de las variables que afectan el método.

El procedimiento completo lleva mucho tiempo, por lo cual se opta por valoraciones cerimétricas.

IV.2.2 CERIMETRICO INDIRECTO

Una mezcla de DFT (2 mg.), 10 ml. de una disolución metanol acetona, 4 ml de ácido sulfúrico concentrado y 2 ml. de sulfato de cerio IV aproximadamente 0.08 se deja reaccionar durante 40 minutos a temperatura ambiente. El exceso de cerio IV se valora con sulfato ferroso amoniacal utilizando ferroína como indicador, la concentración de ácido sulfúrico al terminar la valoración es de 1.5 a 2.0 N. (16).

La disolución de DFT se prepara de la siguiente manera: de una disolución al 1% de DFT en acetona se tomaron 5 ml., los cuales se añaden a 100 ml. con metanol y se toman alícuotas de 2 ml. que corresponden a 2 mg. del compuesto.

Se valora Fe II con dicromato de potasio recristalizado

de agua dos veces y seccado durante dos horas a 150 °C (23).
La sal de Cu IV se titul6 con la de Fe II inmediatamente des-
pu6s de que fue titulada 6sta.

DETERMINACION	PUREZA
1	106.5%
2	106.9%
3	107.3%
4	106.5%
5	106.9%

La pureza media obtenida es de 106.7% y la desviaci6n
es de 0.32.

La precisi6n obtenida con la muestra pura es aceptable,
pero la exactitud no concuerda con la realidad, lo cual se
puede deber a que la oxidaci6n prosigue y el Cu IV consume di-
reniluros. Posiblemente el control de temperatura o la acidez
no son adecuados.

Aun cuando la precisi6n obtenida es bastante buena y la
falta de exactitud se podr6a pasar por alto tomando el prome-
dio como 100% de pureza se prefiri6 probar otro procedimiento

IV.2.3 CERIMETRICO DIRECTO

En este caso la determinaci6n es directa. Se prepara
una disoluci6n de DFI en 6cido sulf6rico al 50%, se utiliza
una mezcla de yodato-yoduro como catalizador y con ferroina se

detecte el punto de equivalencia. Murthy (17), desarrolla un procedimiento muy cuidadoso que implique el control de varios aspectos de la reacción y proporcione una serie de medidas a tomar para obtener buenos resultados. Dentro de los límites establecidos por él se encontró que las condiciones bajo las cuales se detecte mejor el final de la valoración para una disolución de DFT 0.05 son las siguientes:

VARIABLE \ METODO	MURTHY	EXPERIMENTAL
CATALIZADOR	2.0 a 4.0 ml.	1.5 ml.
ACIDEZ AL FINAL DE LA VALORACION	H_2SO_4 5 a 8 M.	H_2SO_4 6.9 a 7.1 M
INDICADOR	al iniciar	cerca del punto final.

La siguiente secuencia corresponde a lo seguido en cada una de las muestras analizadas.

- a) 25 ml. de solución de DFT aproximadamente 0.05 M que equivalen a 265 mg.
- b) 42 ml. de H_2SO_4 10 M.
- c) 15 ml. de agua.
- d) Aproximadamente 16 ml. de $Ce(IV)$ 0.0782 M.

Con DFT patrón se obtienen los siguientes resultados:

DETERMINACION	PUREZA
1	99.8%
2	100.2%
3	99.8%

La pureza promedio y la desviación estándar son de 99,9 y 0,23, respectivamente.

Considerando que todas las muestras de síntesis presentan las mismas características de pureza dentro de un intervalo muy estrecho, se seleccionaron aleatoriamente 5 muestras y con el objeto de evaluar el estado de pureza y el efecto producido al agregar impurezas, se agregaron pequeñas cantidades de azufre y dos gotas de sobrenadante de la síntesis. Las disoluciones preparadas son transparentes y al agregar tan sólo dos gotas de sobrenadante es posible detectar una coloración amarillenta.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

MUESTRA	NORMAL	MAS AZUFRE	MAS SOBRENADANTE
1	99.2	99.0	101.6
2	98.9	99.2	100.9
3	99.2	98.8	101.1
4	98.6	99.0	101.8
5	99.5	99.4	101.1

Los resultados se tratan como un experimento de bloques

al azar en donde, las muestras son bloques que se someten a tres tratamientos.

TABLA DE ANALISIS DE VARIANZA. BLOQUES AL AZAR.

FTE. DE VARIACION	G.L.	SUMA DE CDS.	CDO. MEDIO	F
BLOQUES	4	0,62	0,155	1,82
TRATAMIENTOS	2	16,44	8,22	96,77
ERROR	8	0,68	0,085	
TOTAL	15			

Los tratamientos resultan significativos, por lo tanto al menos uno de ellos es diferente, es decir, el rendimiento medio de la muestra es afectado cuando una de las impurezas se adiciona.

Al no existir diferencias entre los bloques, se puede afirmar que las muestras son como si fueran réplicas de las mismas y de esta forma hacer la comparación entre tratamientos

TABLA DE ANALISIS DE VARIANZA. COMPARACION ENTRE TRATAMIENTOS

FTE. DE VARIACION	G.L.	SUMA DE CDS.	CDO. MEDIO	F
TRATAMIENTOS	2	16,44	8,22	
3 VS EL RESTO	1	16,43	16,43	152,3 ⁰⁰
ENTRE 1 Y 2 (ENTRE EL RESTO)	1	MEJOR A 1	MEJOR A 1	MEJ. A 1
ERROR	12	1,3	0,11	
TOTAL	15	16,44		

De la comparación de los resultados destacan las diferencias entre el tratamiento 3 y el resto. No hay diferencias significativas entre los tratamientos 1 y 2 y como consecuencia el azufre no es oxidado por Ce(IV) , es decir, afectará el rendimiento solo cuando este sea pasado junto con la muestra. Esta impureza, como es posible demostrarlo, se agrega en tal cantidad que si se recuperara todo contribuiría con un 2.5% al peso de la muestra.

El sobrenadante de la reacción afecta el rendimiento por exceso, pero la ausencia de color amarillo en las disoluciones sirve como referencia para señalar nuevamente que no se confunden efectos al tomar el rendimiento en base al peso del producto crudo.

CONCLUSIONES

SINTESIS

1. La presencia de azufre como catalizador mejora los rendimientos de la reacción.
2. El tiempo de reacción fijado en 1.5 h. es bueno.
3. La cantidad de base es un factor importante. Es un reactivo de la reacción y no un catalizador; la cantidad mínima recomendable es de 1.4 mol de base por cada mol de anilina y la máxima recomendable 2.13. Entre estos dos valores seguramente el rendimiento de la reacción alcanza un máximo.
4. La relación anilina/disulfuro de carbono que dio mejores rendimientos fue 1/2. Esto debido probablemente a que la cantidad de base utilizada es muy alta.
5. Cuando se utiliza *soas* se pueden asegurar mejores rendimientos que cuando se use carbonato de sodio.
6. Cuando la reacción se realiza con *soas* el aumento en el rendimiento debido a un aumento en la relación anilina/disulfuro es más notorio que cuando se utiliza carbonato.
7. El efecto de la temperatura alta es favorable cuando se utiliza carbonato de sodio y es desfavorable cuando se utiliza *soas*. Sobre todo cuando la relación anilina/disulfuro de carbono es 1/1; cuando la relación es 1/2 y la base es

NaOH la temperatura no tiene un efecto notable. Cuando se use carbonato, un aumento en la temperatura mejora el rendimiento.

ANALISIS

8. El método espectrofotométrico no es preciso, presenta una gran variabilidad.
9. El método cerimétrico indirecto es bastante preciso, pero los resultados obtenidos no son exactos; el método se podría aplicar utilizando un patrón el que se le da el valor de pureza de 100%.
10. El método cerimétrico directo es preciso y exacto. Experimentalmente se encontró que el punto final de la valoración se detecta mejor cuando: la cantidad de catalizador es de 1.5 ml., la concentración de H_2SO_4 al final de la valoración es 7 M y el indicador se agrega cerca del punto final.
11. El producto de la reacción es suficientemente puro, la impureza principal es azufre y se presenta cuando se utiliza carbonato como base. Cuando se utiliza sosa como base y el producto se lava correctamente, éste es puro (superior a 99% de pureza).

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

1. Fry, H. S.; J. Am. Chem. Soc. 35 1539-46 (1913).
2. Kelly, W. J.; P. US. 1,549,720. Chem. Abs. 19 2960 (1925)
3. Snedeker, S. J. Co.; J. Soc. Chem. Ind. (London) 44 486t (1925).
4. Fleming, W.; P. US, 1,577,797. Chem. Abs. 20 1631 (1926)
5. Schlösser, P., Kallner, G. and Bortsch, K.; Ger. 569,8194 (1928).; Chem. Abs. 27 732 (1929).
6. Hand, C. N.; P. US. 1,688,707. Chem. 23 156 (1929)
7. Uedinov, M. N., Drozdov, N. S. and Stepanov, N. A. J. Chem. Ind. (Moscow). 6 37-9 (1929). Chem. Abs. 23 3214 (1929).
8. Kuznetsov, V. I. and Aronovich, P. M. J. Chem. Ind (Moscow). 12 953-4 (1935). Chem. Abs. 30 721 (1936).
9. Steinsacker, K. And Adolphsen, G. p.; Ger. 2,716,897. Chem. Abs. 90 22652z (1979).
10. Schroeder, D. C.; Chem. Rev. 55 189-94 (1955).
11. Drozdov, N. S. J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 1 1168-70 (1931). Chem. Abs. 26 5293 (1932).
12. Cyganski, A.; Talents. 25 52-3 (1978).
13. Fritz, J. S.; Analytical Chemistry 24 674-5 (1952).
14. Walter, J. L., Ryan, J. A. and Lane, T. J. JACS 78 5560-1 (1956).
15. Gupta, P. CH.; Analyst 88 896-8 (1963).

16. Turkevich, N. M., Dmitrishin, R. T.; *Vien. L'viv Politekh Inst.* 82 38-42 (1974). *Chem. Abs.* 83:52982e.
17. Murthy, N. K., Prasad, G. U., Rao, K. R.; *Talanta* 26 1049-51 (1978).
18. Verma, K. K.; *Talanta* 25 469-75 (1978).
19. Verma, K. K., Sahasrabudhhey, M. P. And Bose, S.; *Talanta* 24 512-16 (1977).
20. Weast, R. C. (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. 59th. Edition. CRC. PRESS. Weast P. B. Florida. (1978-9).
21. Alexander, W. A., Mash, C. J. and Mc Auley, A.; *Analyst.* 95 657-60 (1970).
22. Duke, F. R. and Stone, K. G.; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16 721 (1921).
23. Kolthoff, I. M., Balcher, R., Stenger, V. A. and Matsyama G. *Textbook of Volumetric Analysis*. Vol. III 128-35, 174-78. Interscience, N. Y. (1957).
24. *Sadtler Standard Ultraviolet Spectra*. Sadtler Research Laboratories, Inc. Phil. (1972).
25. Oatis, B. *Estadística Aplicada*. Ed. Limusa. 574-87 (1979)
26. Liedo, G. A., López E. M. A., Morán T. J. A., Orgez B. L. E., Ramos S. S., Ríos C. L. C. *Difeniltiourea, Propiedades y Aplicaciones Analíticas*. Informe correspondiente al primer semestre de 1981 para la materia: Química Experimental y Aplicada II. Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria, D. F.