

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**Investigación del Producto de Reacción entre
el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico**

T E S I S
Q U E P A R A O B T E N E R
E L T I T U L O D E :
Q U I M I C O
P R E S E N T A
ADRIAN JAVIER MANRIQUEZ GONZALEZ

1974

1 9 7 4



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.

PRESIDENTE: PROFR. FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA.

VOCAL: DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS.

Jurado asignado
originalmente
según el tema:

SECRETARIO: DRA. LILIANA SALDIVAR DE RUEDA.

PRIMER SUPLENTE: DR. HELIO FLORES RAMIREZ.

SEGUNDO SUPLENTE: DRA. MARIA ANTONIA DOSAL GOMEZ.

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA.DIVISION --
DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA --
UNAM. CIUDAD UNIVERSITARIA, ---
MEXICO 20 D.F.

Nombre completo y firma del
sustentante:

ADRIAN JAVIER MANRIQUEZ GONZALEZ



Nombre completo y firma del
asesor del tema:

DRA. LILIANA SALDIVAR DE RUEDA.



A DIOS

A mis Padres:

Sr. ADRIAN MANRIQUEZ PALMA y

Sra. CLEMENCIA GONZALEZ DE MANRIQUEZ.

Con mi mayor cariño.

A mis Hermanos:

CARLOS, VIRGINIA, OFELIA y JOSE LUIS.

Con pleno reconocimiento.

A mi Maestra:

DRA. LILIANA SALDIVAR DE RUEDA.

Valorando su apoyo en las enseñanzas y dirección que me otorgó en el desarrollo de esta Tesis.

A la DRA. MARIA ANTONIA DOSAL GOMEZ.

Haciendo patente mi agradecimiento.

Al DR. CARLOS VEJAR LACAVE.

Con profundo respeto y admiración.

P R O L O G O

HONORABLE JURADO:

El estudio, la constancia y el esfuerzo fueron las bases para lograr la satisfacción de presentar ante ustedes este trabajo, confío que al ser analizado, la Universidad Nacional -- Autónoma de México, Facultad de Química a través del Honorable -- Jurado me otorgue el Título Universitario Profesional.

El espíritu de mi trabajo no es otro mas que presentar proposiciones que se mantienen con razonamientos, desde luego, -- esta disertación escrita dista mucho de lo que cabalmente se necesita en nuestro vasto campo de la profesión para ser completo. Sin embargo, estimo haberme ajustado a los lineamientos marcados en el sentido de contribuir con una modesta investigación al desarrollo y progreso de la Ciencia Química.

Al abordar el tema de mi Tesis, tuve muy presente una de las tareas más difíciles como es la de seleccionar el material sobre el que habría de investigar, factor muy importante existente en esta misión.

Estoy consciente de que carezco de experiencia y conocimientos suficientes para encontrar nuevos fenómenos o descubrir nuevas leyes encadenando hechos que antes nadie haya relacionado entre sí, no obstante ello, el añadir una verdad más por

pequeña que sea, al gran cúmulo de conocimientos dispuesto y -- coordinado por las generaciones anteriores me llena de júbilo -- y me ha alentado en todo momento para exponer mis ideas, enfrentándome a los numerosos hechos que abarcan las investigaciones - en los diferentes temas de la Química.

Este tema denominado "INVESTIGACION DEL PRODUCTO DE -- REACCION ENTRE EL ACIDO FOSFORICO Y EL ALCOHOL TERBUTILICO" juzgo sea mínima aportación al considerable progreso en la comprensión de las propiedades físicas y químicas del Acido Fosfórico y del Alcohol Terbutílico.

Lo aprendido a través de las cátedras de mis Maestros- en el transcurso de mi Carrera Profesional y las consultas he--- chas en fuentes dignas de crédito, me sirvieron de guía para encauzar mi labor hacia el estudio investigador, ambicionando ---- siempre obtener en él resultados interesantes, que sean acepta-- dos por el Honorable Jurado para que delibere sobre el fruto de mis conocimientos en la Química, rama de la Ciencia en la que, - por vocación, día a día estaré profundizándo al alcance de mis - esfuerzos, pues todos sabemos que son inagotables los caminos de estudio y que cada vez que se conoce algo nuevo, se entiende que falta mucho por conocer.

C O N T E N I D O

	PAGINA
INTRODUCCION.	8
CAPITULO PRIMERO.- ANTECEDENTES.	10
CAPITULO SEGUNDO.- TRABAJO EXPERIMENTAL.	14
CAPITULO TERCERO.- RESUMEN Y CONCLUSIONES.	37
BIBLIOGRAFIA.	44

INTRODUCCION.

"Los poetas, en gran número y a menudo con magnificencia han cantado el gozo de amar; brevemente y con sencillez yo cantaré el gozo de conocer!"

Pierre Termier.

El estudio de la Química no es tarea fácil y posiblemente la primera dificultad radica en valorar su significado. Dentro de esta rama de la Ciencia, ocupa lugar preponderante el transformar gran número de sustancias en productos, investigar su naturaleza y tratar de que tengan aplicación con la finalidad de ayudar al progreso de la Humanidad.

Esta tesis consiste en proponer datos sobre la estructura química más probable que posee el compuesto formado entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico, por medio de algunos métodos fisico-químicos de Química Analítica.

Para tal efecto, se consideró pertinente que esta disertación fuese elaborada en tres capítulos. En el Primer Capítulo se exponen algunos trabajos realizados con anterioridad a éste y sus resultados. En la investigación bibliográfica realizada se encontró que para el compuesto en estudio no se había propuesto estructura probable, base que se tuvo para continuar la investigación.

En el Segundo Capítulo se describe el desarrollo del trabajo experimental y finalmente se concluye con la proposición de estructura probable.

CAPITULO I
ANTECEDENTES.

Como consecuencia de trabajos de investigación realizados en el Departamento de Química Analítica de la División de -- Estudios Superiores de la Facultad de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México, nació el tema de la presente Tesis.

La reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico resultó muy interesante, ya que se efectúa de manera -- espontánea dando lugar a un compuesto sólido cristalino.

Inicialmente se pensó investigar si de la reacción entre el Acido Fosfórico y otros alcoholes se formaba un producto de reacción semejante para lo cual, se experimentó con reactivos que pudieran interaccionar en la misma forma y el resultado de -- todas las pruebas incrementó el interés en el caso específico -- del Acido Fosfórico y del Alcohol Terbutílico. En los intentos -- de provocar una interacción semejante a la observada, no se tuvo éxito, ni aún variando diferentes factores que indujeran las --- reacciones.

Se realizó la investigación bibliográfica correspondiente, para tener la seguridad de que el producto de la reac--- ción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico aún no se había estudiado a fondo, lo que se comprobó plenamente. Sin embargo, durante dicha investigación se encontraron algunos artí--- culos relacionados con el presente estudio, que son dignos de -- mencionarse.

El primer artículo relacionado con este trabajo, hace mención que en el curso de la producción industrial del dl-Men-- tol puro a partir de las mezclas de isómeros obtenidas en la hidrogenación catalítica de Mentones, Mentenones y Timol, se ob---

servó que los mentoles forman compuestos con Acido Fosfórico.¹

Los siguientes puntos de fusión han sido observados para compuestos del Acido Fosfórico con los mentoles:

COMPUESTOS DEL ACIDO FOSFORICO	PUNTOS DE FUSION
l-Mentol	74 °C
d-Neomentol	86 °C
d-Neoisomentol	65 °C

Debido a su rápida solubilidad, el derivado dl-Isomentol es difícil de purificar y por lo tanto la determinación del punto de fusión no es exacta.

También fué de interés el artículo de Stone y Shechter² porque involucra precisamente la reacción entre alcoholes y Acido Fosfórico. En este artículo se describe un método general para la conversión de Alcoholes y Olefinas a los yoduros correspondientes por la reacción con Yoduro de Potasio y Acido Fosfórico.

Las reacciones generales mencionadas en el artículo son las siguientes:

ALCOHOLES	$ROH + KI + H_3PO_4 \text{ ----- } RI + KH_2PO_4 + H_2O$
OLEFINAS	$RCH CH_2 + KI + H_3PO_4 \text{ ----- } RCHICH_3 + KH_2PO_4$

Es importante hacer notar que estas reacciones se llevaron a cabo a 100 grados centígrados y con reflujo. Bajo estas condiciones de reacción no se observa la formación de ningún fosfato orgánico.

Este reporte es muy importante ya que en la presente Tesis existía la posibilidad de la formación de un fosfato. Así mismo, en las reacciones que se mencionan en este artículo los productos aislados fueron el yoduro de alquilo y muy poco alcohol u olefina sin reaccionar.

Otro trabajo relacionado con la investigación de esta Tesis es el procedimiento de acetilación de alcoholes usando Acido Fosfórico³ como catalizador. En este trabajo se describe someramente que el método se usa para distinguir alcoholes de fenoles. Además, los alcoholes terciarios en Piridina son difícilmente acetilados, pero en medio ácido los alcoholes terciarios se acetilan tan rápidamente como los alcoholes secundarios en Piridina.

Lo más importante de este trabajo es mostrar la influencia del Acido Fosfórico en la acetilación de los alcoholes terciarios.

Además de haber realizado la revisión bibliográfica por lo que se refiere a la materia Acido Fosfórico y Alcohol Terbutílico, se insistió en revisar todos los trabajos efectuados por los autores citados. En esta parte de la revisión no se encontró que estos autores hubieran ejecutado algún otro trabajo relacionado con el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico.

CAPITULO II

TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1. Después de haber realizado el estudio de los antecedentes del tema de la presente Tesis, se procedió a efectuar el trabajo experimental que ayudara a proponer la estructura química del producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico.

2.1.1. REACTIVOS

ACIDO FOSFORICO (H_3PO_4)	
Peso Molecular	98
Punto de Fusión	42.35 Grados Centígrados
Punto de Ebullición	213.0 Grados Centígrados
Densidad (85%)	1.689

y

ALCOHOL TERBUTILICO ($(CH_3)_3COH$)	
Peso Molecular	74
Punto de Fusión	26.0 Grados Centígrados
Punto de Ebullición	82.41 Grados Centígrados
Densidad	$0.78086 \frac{25}{4}$

2.1.2. APARATOS UTILIZADOS

APARATO FISHER-JOHNS.	
Intervalo de Temperatura	0 °C a 100 °C
ESPECTROFOTOMETRO DE INFRARROJO.	
Marca	Perkin-Elmer
Modelo	337
Referencia	Aire
Temperatura	Ambiente
ESPECTROMETRO ANALITICO RMN	
Marca	Varian Associates
Modelo	A-60A
Tiempo de barrido	500 seg.
Temperatura	Ambiente
POTENCIOMETRO FISHER	
Marca	Fisher
pH	0-14
Voltaje	0-1400 milivolts
CROMATOGRAFO DE GASES	
Marca	Perkin-Elmer
Modelo	F-11
Temperatura Columna	200 °C
Temperatura Detector	250 °C
Temperatura Inyector	275 °C
Acarreador	Nitrógeno
Columna	Acero Inoxidable
Soporte	Porapak QS
Malla	80/100
Longitud	6 pies
Diámetro	1/8 pulgada
Veloc. de Flujo	30 ml./min.

2.2. FORMACION DEL COMPUESTO EN ESTUDIO.

El compuesto objeto de la investigación de esta Tesis, se forma al colocar en contacto el Acido Fosfórico con el Alcohol Terbutílico.

Al colocar en contacto estos dos reactivos se forma -- inmediata y espontáneamente un compuesto sólido, quedando además un líquido incoloro en el seno de la reacción.

2.2.1. El compuesto formado se separó por filtración al vacío y se lavó. El filtrado, que es líquido incoloro, se dividió en dos partes con la finalidad de ver cual de los dos reactivos estaba en exceso.

2.2.2. Al primer tubo de ensaye se le agregó Alcohol Terbutílico y se observó que se volvía a formar compuesto.

2.2.3. Al segundo tubo de ensaye se le agregó Acido Fosfórico y se observó que ya no reaccionó.

2.3. PURIFICACION DEL COMPUESTO EN ESTUDIO.

Después de efectuada la separación del compuesto (2.2. 1.) y sabiendo que había Acido Fosfórico en exceso, se procedió a lavarlo para eliminar este exceso de reactivo.

Primero se lavó con NaHCO_3 al 10%, después con CHCl_3 - y finalmente con H_2O destilada.

Con el tratamiento anterior parte del producto se disolvió, disminuyendo así el rendimiento del producto, que se colocó en un desecador con Cloruro de Calcio para que se secara -- totalmente.

De este compuesto se hicieron las siguientes observaciones:

Estado Físico	Sólido blando, con consistencia de cera.
Color	Blanco.
Olor	Se percibe un olor que sugiere el olor del Alcohol Terbutílico.

2.4. PRUEBAS PRELIMINARES.

2.4.1. Prueba de Ignición. El compuesto en estudio funde demasiado rápido y no deja residuo.

2.4.2. Determinación del Punto de Fusión.

Punto de Fusión: 51°C --- 52°C

Fué útil determinarlo ya que dió bastante certeza acerca de la pureza del compuesto.

2.4.3. pH

El compuesto se disolvió en agua destilada, el pH fue de 1.

2.4.4. Solubilidad.

NaOH al 5%	(+)
NaHCO ₃ al 5%	(+) Con formación de burbujas.
Acetona	(+)
Hexano	Disocia al compuesto, formando dos fases.
Benceno	Disocia al compuesto, formando dos fases.
Tolueno	Disocia al compuesto, formando dos fases.
Tetracloruro de Carbono	Disocia al compuesto, formando dos fases.

Por las pruebas de solubilidad,⁴ se llega a la conclusión de que se está probablemente ante la presencia de un com---

puesto que puede pertenecer a uno de los siguientes grupos:

Acidos Fuertes, Polialcoholes o Polifenoles.

Esta conclusión coincide lógicamente con el hecho de haber partido de un ácido y un alcohol para formar el compuesto. Sin embargo, antes de formular alguna proposición se continuó -- con diferentes tipos de pruebas experimentales para obtener mayor número de datos.

2.5. CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA.

Despues de las pruebas efectuadas se decidió investigar la pureza del producto de reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico y la posibilidad de encontrar otros --- productos de la reacción. Para esto se recurrió a la Cromatografía en Capa Fina.⁵

El adsorbente utilizado para preparar las capas de las placas cromatográficas fué Silica Gel.

El revelador que se usó fué Yodo.

El compuesto en estudio se disolvió en Acetona.

Con objeto de encontrar la mezcla de eluyentes o el eluyente más conveniente se hicieron varias pruebas utilizando -- Benceno y Metanol, aprovechando la propiedad de que uno es no -- polar, el otro polar y a la vez son miscibles.

2.5.1. En Benceno no corrió la muestra.

2.5.2. En Metanol corrió la muestra casi con el frente del solvente.

2.5.3. Con una mezcla de Benceno:Metanol::20:80 corrió la muestra teniendo un R_f de 0.66 .

2.5.4. Utilizando Benceno:Metanol::50:50 corrió menos la subs-

tancia que en 2.5.3., con un R_f de 0.33 .

2.5.5. Al usar una mezcla de Benceno:Metanol::80:20 la muestra corrió muy poco, su R_f fué de 0.15 .

Con el resultado de las placas cromatográficas efectuadas se propone que el producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico es únicamente un compuesto, ya que en todos los casos aparece una sola mancha, a pesar de haber usado diferentes proporciones de disolventes como eluyentes.

Sin embargo, no se rechaza la posibilidad de que puedan existir productos secundarios de la reacción, subproductos que no se detectan debido a que su rendimiento sea muy bajo, lo cual hace difícil su identificación.

2.6. DESTILACION.

Con la finalidad de asegurar más el resultado obtenido en la Cromatografía en Capa Fina, se decidió utilizar otra técnica de separación y aplicarla al compuesto en estudio.

Sabiendo que la destilación fraccionada está entre los más importantes métodos físicos de separación de mezclas, se juzgó conveniente efectuar una destilación fraccionada⁶ del producto de reacción.

Se optó por una destilación fraccionada utilizando una columna de rectificación para tratar de obtener una buena separación.

Después de cinco minutos de calentamiento, se inició la destilación del compuesto en estudio.

2.6.1. La primera fracción se recogió a la temperatura de 81 -- grados Centígrados y a presión atmosférica. Consistió en un líquido incoloro.

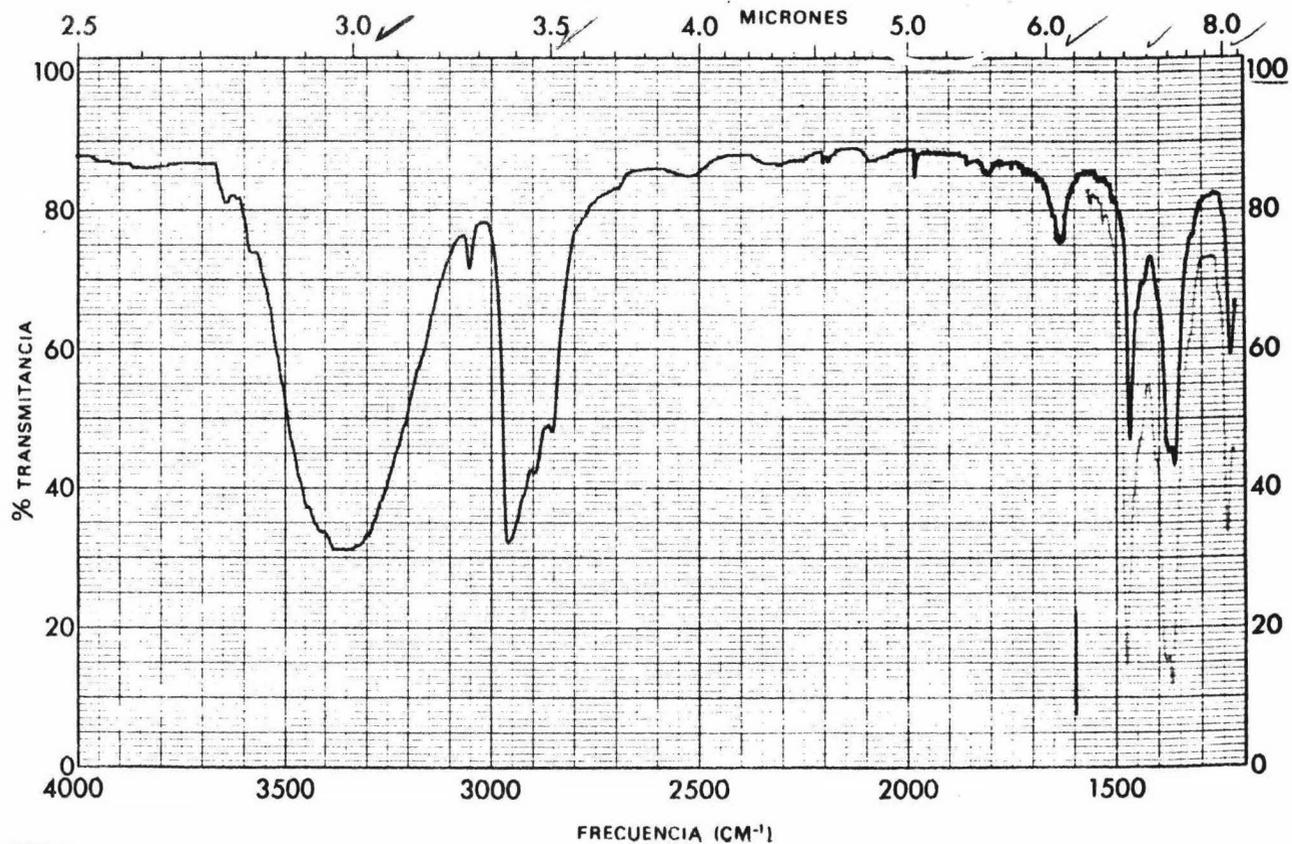
2.6.2. Después de haber efectuado la destilación fraccionada, se observó que en el matraz del equipo de destilación quedó un líquido incoloro muy denso.

Con el fin de analizar la primera fracción (2.6.1.) se decidió comprobar por medio de Cromatografía en Capa Fina que -- esta fracción no correspondía al producto que originalmente se colocó a destilar y en efecto, el resultado de todas las placas cromatográficas indicó que esta fracción (2.6.1.) es diferente al producto de reacción.

2.6.3. Con el fin de identificar esta fracción 2.6.1., se sacó su espectro de Infrarrojo que se presenta en la Figura I.

Tomando en cuenta la resolución del espectro obtenido, se trató de localizar el compuesto al cual pertenecía.

Después de comparar varios espectros del Catálogo Sadler⁷ con el espectro obtenido, se encontró que éste corresponde al del Alcohol Terbutílico, que se muestra en la Figura II.



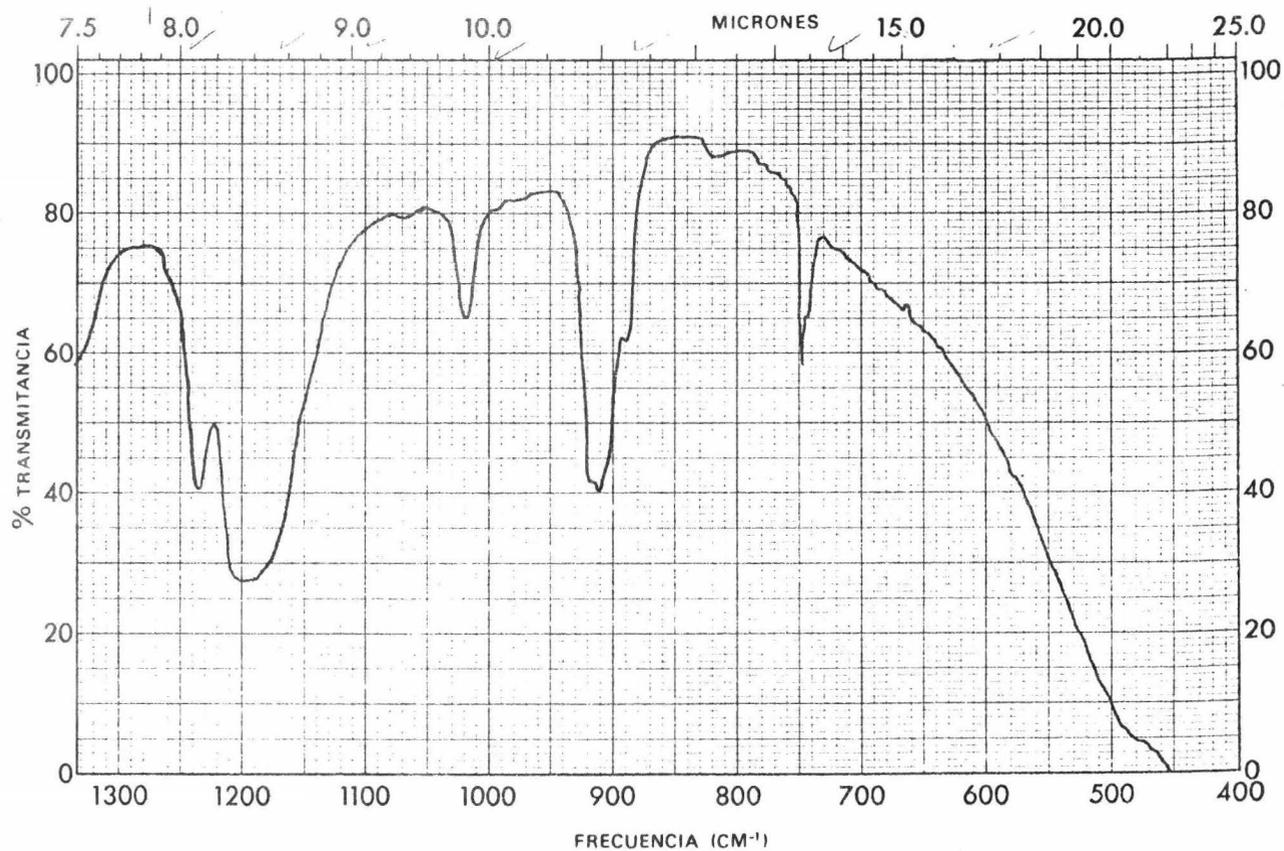
SEI

Muestra: Destilado del producto de reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico.

FIGURA # I

Referencia: Aire
Rendija: N

Velocidad de Barrido: Lento



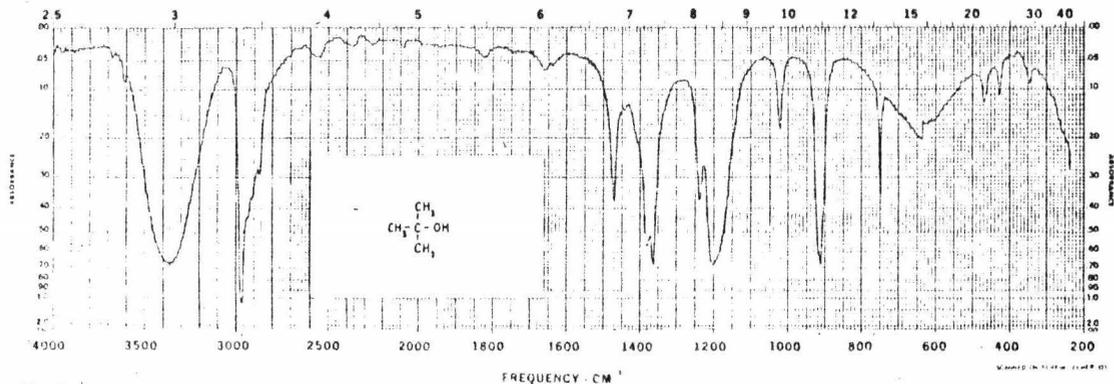
Muestra: Destilado del producto de reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico.

FIGURA # I

Referencia: Aire
 Rendija: N

Velocidad de Barrido: Lento

tert-BUTYL ALCOHOL



C₄H₁₀O

M.W. 74.12

M.P. 24.5-25.5°C

B.P. 82.8°C (lit.)

Capillary Cell:
Neat



Source: The Matheson Co., Inc., E. Rutherford, N.J.

2 K

FIGURA II.

Por otra parte a la fracción (2.6.2.) se le midió su pH y presentó un valor igual a 1 correspondiendo claramente a una - sustancia ácida. Esta sustancia era Acido Fosfórico que posteriormente se valoró.

Estos resultados, empezaron a dar cierta luz sobre la naturaleza estructural del compuesto en estudio, ya que al haber efectuado una destilación fraccionada de este compuesto, para lo cual se utilizó una columna Vigreux, con objeto de separar los - posibles componentes de una mezcla de productos de la reacción - se encontró que lo que se obtiene es: por una parte Alcohol Terbutílico (como fracción destilada) y por la otra Acido Fosfórico (como residuo).

Este resultado implica que probablemente el producto - en estudio sea un compuesto de asociación formado por PUENTES DE HIDROGENO.

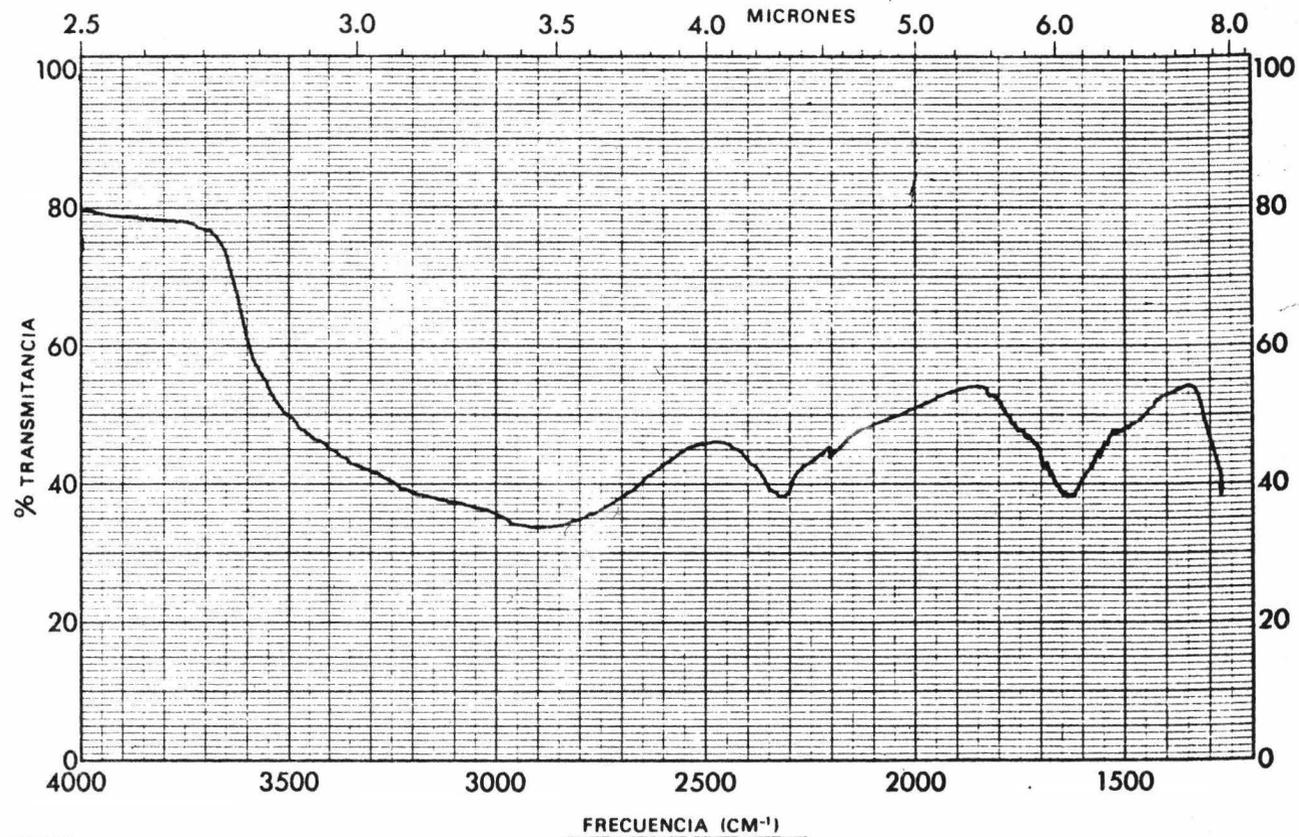
El hecho de que el producto al ser calentado dé origen nuevamente a los reactivos de los cuales se formó es una evidencia que apoya la hipótesis de que se trate de un producto formado por asociación de Puentes de Hidrógeno, dado que es sabido - que dicho tipo de interacciones son suficientemente lábiles para romperse con la energía suministrada por un calentamiento como - el que se lleva a cabo en la destilación fraccionada.

Con objeto de asegurar el resultado de la primera destilación, se procedió a realizar una segunda destilación, esta - segunda destilación se hizo en condiciones totalmente anhidras - para así eliminar la probabilidad de que la presencia de humedad

podiera falsear las deducciones que hasta estos momentos se habían obtenido.

Los resultados obtenidos en esta segunda destilación fueron exactamente los mismos que los encontrados en la primera destilación.

2.6.4. Con el fin de investigar más datos acerca del compuesto en estudio, se le sacó su espectro de Infrarrojo que es el que se presenta en la Figura III.



SEI

Muestra: Producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico.

FIGURA # III

Referencia: Aire

Velocidad de Barrido: Lento

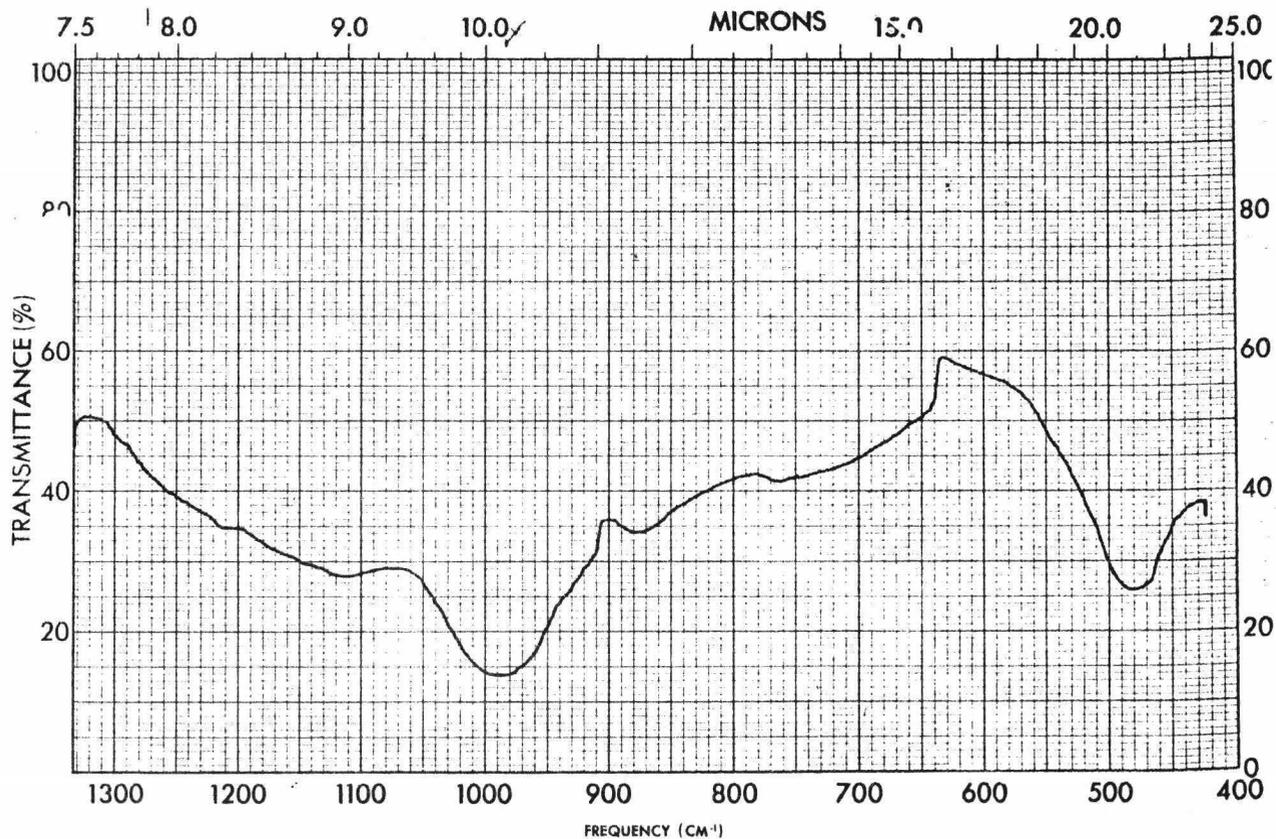


FIGURA # III

Muestra: Producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico.

Referencia: Aire

Velocidad de Barrido: Lento

Como se puede observar, este espectro de Infrarrojo -- presenta bandas de absorción bastante anchas. Este hecho indicó que las interacciones químicas que hay en el compuesto en estudio son de una naturaleza tal que recuerda a aquellos compuestos que inequívocamente contienen asociaciones por Puentes de Hidrógeno.

Por otra parte, también se observa que no aparecen ninguna de las bandas características del espectro de Infrarrojo -- del Alcohol Terbutílico ni del Acido Fosfórico.

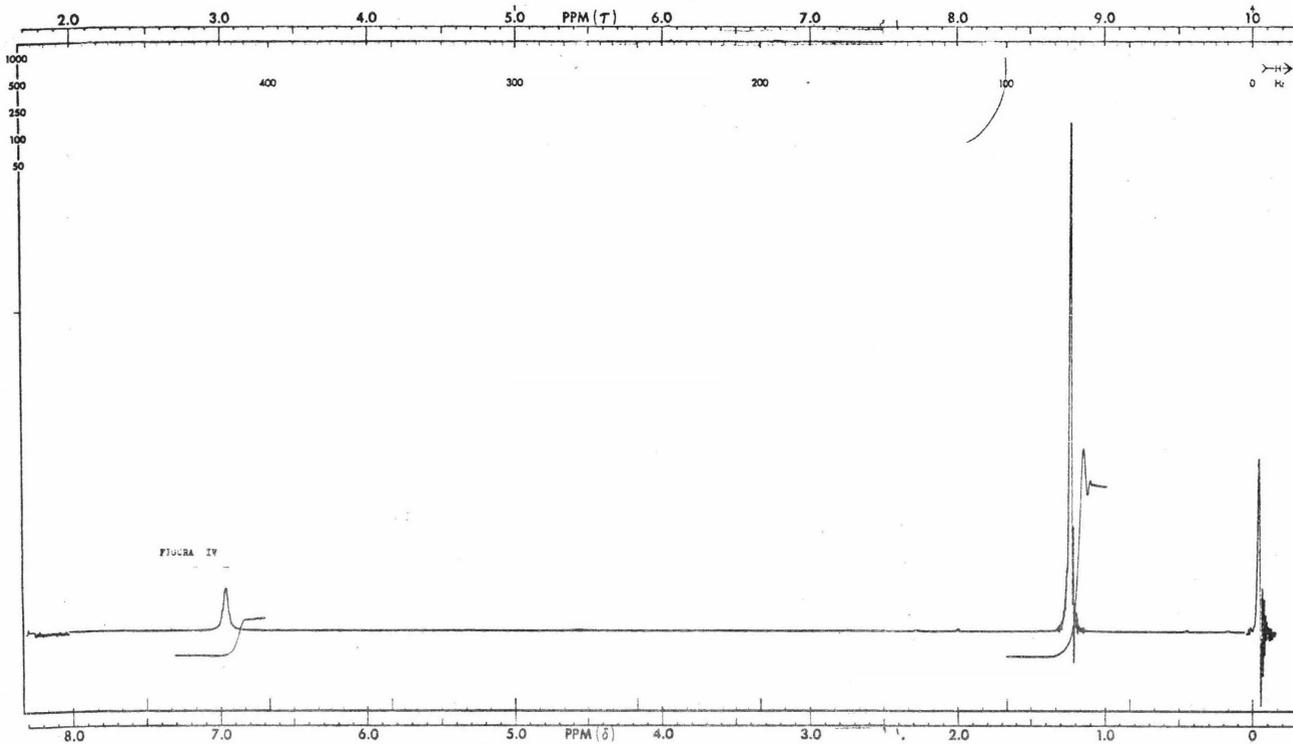
2.7. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Al compuesto en estudio se le tomó su espectro de Resonancia Magnética Nuclear que se presenta en Figura IV.

Los disolventes utilizados fueron Cloroformo Deuterado y Agua Deuterada. El resultado de los dos espectros fue el mismo. Al compararlos y estudiarlos, se encontró que correspondían al espectro del Alcohol Terbutílico.⁸

Esta prueba experimental apoyó más la hipótesis de la existencia de los Puentes de Hidrógeno, ya que por efecto del disolvente¹² se disocia nuevamente el producto y en esta forma el espectro de Resonancia Magnética Nuclear que se obtuvo es solo el del Alcohol Terbutílico.

Por las pruebas experimentales ya realizadas, se propone que el producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico sea un compuesto de asociación formado por Puentes de Hidrógeno.



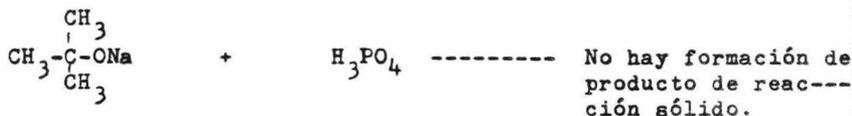
2.8. REACCION DEL TERBUTOXIDO DE SODIO CON EL ACIDO FOSFORICO.

Basándose en la posibilidad de que sean Puentes de Hidrógeno los enlaces que formen la estructura del compuesto en -- estudio, se consideró una prueba experimental satisfactoria para apoyar la naturaleza del producto de reacción, modificar los -- reactivos originales eliminando los hidrógenos reactivos, lo que evitaría la formación del Puente de Hidrógeno y por lo tanto del producto.

En el caso del Alcohol Terbutílico, la manera en que - se eliminó el protón de su grupo hidroxilo fue formando el co--- rrespondiente terbutóxido.

Para obtener el Terbutóxido de Sodio,⁹ se dividió fina- mente el Sodio metálico y se lavó con Eter anhidro. Se le hizo - reaccionar con Alcohol Terbutílico durante dos horas con agita-- ción y suave calentamiento. Después se destiló el éter.

Una vez obtenido el Terbutóxido de Sodio se procedió a hacerlo reaccionar con el Acido Fosfórico en diferentes concen-- traciones no observándose en este caso, formación del producto.

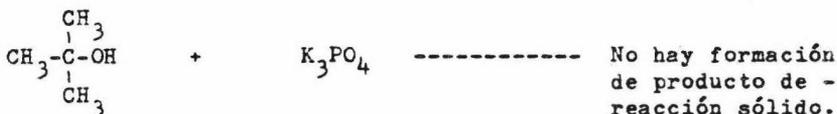


Al no haber interacción notable, se suministró calor - para tratar de inducir la, pero tampoco se produjo reacción.

2.9. REACCION DEL ALCOHOL TERBUTILICO CON EL FOSFATO TRIPOTASICO.

Los protones de los Puentes de Hidrógeno pueden ser proporcionados principalmente por el Alcohol Terbutílico, sin embargo, también pueden ser donados por el Acido Fosfórico, ya que ambos compuestos poseen protones en su molécula.

Con base en lo anterior se decidió efectuar otra prueba experimental haciendo reaccionar el Alcohol Terbutílico con el Fosfato Tripotásico. En este caso tampoco se observó reacción.



Se le suministró calor a los reactivos para inducir la posible reacción, pero tampoco se logró producirla.

El resultado de las dos pruebas experimentales anteriores prácticamente comprueban la hipótesis de que el producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico es un compuesto de asociación formado por Puentes de Hidrógeno, los cuales, al eliminar los protones activos de los reactivos ya no se forman.

2.10. ANALISIS CUANTITATIVO DEL ACIDO FOSFORICO CONTENIDO EN EL COMPUESTO EN ESTUDIO POR POTENCIOMETRIA.

Se decidió cuantear el Acido Fosfórico presente en el-

producto de reacción, para esto se utilizó el método potenciométrico.¹⁰

2.10.1. Preparación de la muestra.

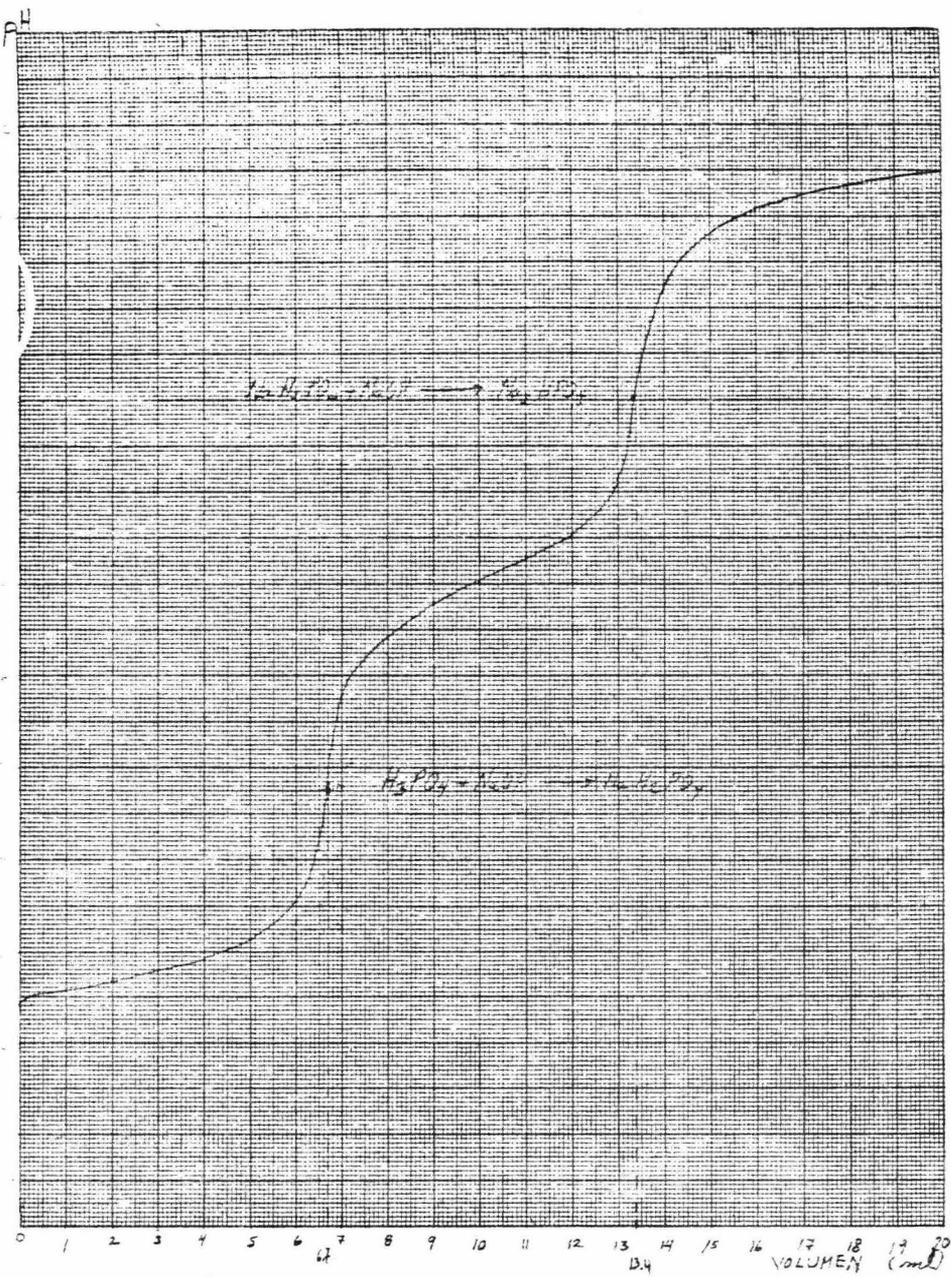
Del compuesto obtenido (2.2.1.), se disolvieron 1.5 -- gramos en 50 ml de agua destilada. De estos 50 ml se tomó una -- parte alícuota de 10 ml, con la cual se hizo una valoración potenciométrica del Acido Fosfórico.

2.10.2. Solución Titulante.

Como solución titulante se empleó una solución de Hidróxido de Sodio 0.1N

Después de haber efectuado la titulación en el Potenciómetro Fisher y haber obtenido los datos correspondientes, se procedió a elaborar la gráfica para encontrar el punto de equivalencia.

La gráfica que se obtuvo fue la siguiente:



Como se puede observar en la gráfica, los puntos de equivalencia que registró el Potenciometro fueron los siguientes:

Primer punto de equivalencia: 6.7 ml de NaOH 0.1N

Segundo punto de equivalencia: 13.4 ml de NaOH 0.1N

2.10.3. Cálculos.

Primer punto de equivalencia:

$$g_{\text{H}_3\text{PO}_4} = V \times N \times \text{Meq.}$$

V = volumen de solución titulante empleado = 6.7 ml

N = normalidad de la solución titulante = 0.1N

Meq. = miliequivalente del H_3PO_4 = 0.098

$$g_{\text{H}_3\text{PO}_4} = (6.7\text{ml}) (0.1\text{N}) (0.098)$$

$$g_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.06566$$

Este resultado se obtiene en un volumen de 10 ml de solución problema, o sea que el resultado final es:

0.006566 g de H_3PO_4 /ml de muestra preparada

Segundo punto de equivalencia:

V = volumen de solución titulante empleado: 13.4 ml

N = normalidad de la solución titulante: 0.1N

Meq. = miliequivalente del Acido Fosfórico: 0.049

$$g_{\text{H}_3\text{PO}_4} = (13.4 \text{ ml}) (0.1\text{N}) (0.049)$$

$$g_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.06566$$

Este resultado se obtuvo en un volumen de 10 ml de solución problema, o sea que el resultado final es:

0.006566 g de H_3PO_4 /ml de muestra preparada

Estos resultados se confirmaron con otras valoraciones del Acido Fosfórico contenido en el compuesto problema, las cuales arrojaron resultados idénticos a los ya obtenidos.

2.11. ANALISIS CUANTITATIVO DEL ALCOHOL TERBUTILICO CONTENIDO EN EL COMPUESTO EN ESTUDIO POR CROMATOGRAFIA DE GASES.

Después de una investigación bibliográfica se decidió que la manera más adecuada de cuantear el Alcohol Terbutílico -- era por medio de Cromatografía de Gases.

2.11.1. Preparación de la muestra.

De la muestra preparada en 2.10.1. se tomó una alícuota de 10 ml y se sometió a un análisis por Cromatografía de Gases

La concentración de Alcohol Terbutílico encontrado en la muestra en estudio resultó ser:

0.023 g de Alcohol Terbutílico/ml de muestra.

2.12. CALCULO DE LA COMPOSICION PORCENTUAL EN PESO DEL
COMPUESTO EN ESTUDIO.

Tomando como base los resultados de los análisis 2.10.
y 2.11 se tiene que:

Producto	Agua
1.5 g	----- 50 ml

da una concentración de:

0.03 g/ml de muestra

Resultados obtenidos:

0.006566 g de H_3PO_4 /ml de muestra

0.023 g de $(CH_3)_3COH$ /ml de muestra

0.029566 g/ml de muestra

$$\frac{0.006566}{0.029566} = 0.221 \quad ; \quad 0.221 \times 100 = 22.1 \quad ; \quad \boxed{22.1\% \text{ de } H_3PO_4}$$

$$\frac{0.023}{0.029566} = 0.779 \quad ; \quad 0.779 \times 100 = 77.9 \quad ; \quad \boxed{77.9\% \text{ de } (CH_3)_3COH}$$

Por los cálculos anteriores se propone que el compues-
to en estudio tenga una composición porcentual en peso aproxima-
da:

$\boxed{22\% \text{ de Acido Fosfórico y } 78\% \text{ de Alcohol Terbutílico.}$

o sea

$\boxed{1 \quad : \quad 4}$

CAPITULO III
RESUMEN Y CONCLUSIONES

3.1. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

El producto de reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico es un sólido cristalino de punto de fusión de 52 °C.

Las pruebas de solubilidad indicaron estar ante la -- presencia de un compuesto perteneciente al grupo de los Acidos-- Fuertes o al grupo de los Polialcoholes.

Se sacaron cromatoplasmas y se vió que sólo se formaba un producto de reacción, sin embargo, se acepta la posibilidad de que se pueden formar subproductos, pero en porcentaje demasiado bajo haciendo difícil su identificación.

Al destilar el producto en condiciones anhidras se --- descompuso nuevamente en Acido Fosfórico y Alcohol Terbutílico.

Del mismo compuesto se sacó el espectro de Infrarrojo y se obtuvo un espectro con bandas de absorción muy anchas. También se le tomó su espectro de Resonancia Magnética Nuclear siendo éste idéntico al espectro de RMN del Alcohol Terbutílico.

Se hicieron las reacciones del Acido Fosfórico con el Terbutóxido de Sodio y del Alcohol Terbutílico con el Fosfato -- Tripotásico y no se notó interacción alguna.

Se llevó al cabo el análisis cuantitativo del Acido -- Fosfórico por Potenciometría y del Alcohol Terbutílico por Cromatografía de Gases contenidos en el producto de reacción, quedando en proporción 1:4 respectivamente.

Se revisaron nuevamente las propiedades tanto físicas como químicas de los reactivos involucrados en este estudio y -- las más importantes disertaciones científicas que se encontraron

y que apoyan de una manera definitiva la proposición de la ---- presencia de Puentes de Hidrógeno en el compuesto en estudio fueron las siguientes:

3.1.1. Stone y Graham¹¹ citan que la mayoría de las estructuras moleculares donde se encuentran sustancias inorgánicas pueden ser consideradas como redes. La mayoría de estas macromoléculas presenta gran complejidad para determinar su estructura, debido a que son polímeros líquidos o bien por motivo de su constitución no pueden ser disueltos o vaporizados sin romper la estructura macromolecular. El problema es que casi siempre la disolución conduce a la completa ruptura de la estructura.

En el trabajo experimental de la presente Tesis, se -- encontró con el problema antes citado, lo cual no permitió poder aplicar el Método Osmométrico ni el Método Viscosimétrico para determinar el peso molecular del compuesto en estudio.

3.1.2. Pimentel¹² y Davies¹⁰ mencionan que:

Las interacciones moleculares de Puentes de Hidrógeno modifican el espectro de Infrarrojo en varias formas:

- Las frecuencias de los modos de vibración normal de una molécula se desvían a valores más altos o más bajos.

- Las intensidades se alteran por factores de diez o más y el ancho de las bandas se incrementa grandemente.

Estas modificaciones se originan en cierto modo por las -- las nubes electrónicas de las moléculas las cuales están muy --- próximas.

La formación de Puentes de Hidrógeno ha sido un fenómeno de gran interés para los químicos por más de 50 años y es toda-

vía el objeto de muchos estudios.

3.1.3. Los Puentes de Hidrógeno intermoleculares¹² involucran la asociación de dos o más moléculas de los mismos o diferentes compuestos. Esta asociación puede ocurrir:

- en forma de cadenas, como en el caso del Fluoruro de Hidrógeno,
- en forma de anillos, como en el caso de los Acidos Carboxílicos, o bien, en forma de redes tridimensionales, en donde los Puentes de Hidrógeno unen moléculas en varios niveles.

El ión ortofosfato¹¹ tiende a formar sólidos amorfos de estructura tridimensional.

Para este caso, y de acuerdo con la estructura que se pueda formar debe tomarse en cuenta el impedimento estérico que los grupos metilo de las moléculas de Alcohol Terbutílico ejerzan, provocando de esta manera una disminución en la estabilidad de la posible red tridimensional formada.

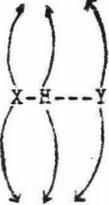
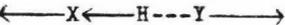
3.1.4. Davies¹³ también hace mención de que la evidencia clara para un enlace entre (X-H) y Y el cual específicamente involucra el átomo de Hidrógeno, la da el espectro de Infrarrojo y este método instrumental analítico es todavía uno de los más sensitivos para establecer la presencia del Puente de Hidrógeno.

Las bandas anchas junto con la frecuencia de vibración imprecisa son evidencia inequívoca de la presencia de las interac-

ciones de Puentes de Hidrógeno.

Es claro que cualquier interacción sobre el átomo de Hidrógeno afectará todos los modos vibracionales que involucran el enlace (X-H).

Las vibraciones (X-H---Y) y su región espectral infrarroja aproximada se indican a continuación:

<u>TIPO DE VIBRACION</u>	<u>FRECUENCIA</u>
	ν (3600-2500 cm^{-1}) estiramiento
	(1650-1000 cm^{-1}) dentro del plano
	ν (200-30 cm^{-1}) estiramiento

El más pronunciado efecto del Puente de Hidrógeno sobre el espectro vibracional de un compuesto es el cambio ($\Delta\nu$) del estiramiento (X-H) a frecuencias mas bajas. El cambio es debido al Puente de Hidrógeno. Por lo tanto la magnitud de $\Delta\nu$ da una idea de la energía de la interacción.

Al interpretar el espectro de Infrarrojo del compuesto en estudio que se presenta en la Figura III, se puede comprobar que contiene Puentes de Hidrógeno, ya que el espectro presenta bandas -

de absorción a las cuales el Puente de Hidrógeno absorve.¹³

Ahora bien, si se compara el espectro de Infrarrojo del compuesto en estudio presentado en la Figura III con el espectro de Infrarrojo del Alcohol Terbutílico presentado en la Figura I, se puede evaluar Δv y así tener una idea de la energía de la interacción del Puente de Hidrógeno en la estructura del compuesto en estudio.

De esta manera, se encuentra que en el espectro del Alcohol Terbutílico la banda del enlace (X-H) se encuentra a 3350 cm^{-1} . En el espectro de Infrarrojo del compuesto en estudio se observa que la misma banda está desplazada o reducida a 2900 cm^{-1} -- por la interacción del Puente de Hidrógeno formado.

Tomando como base lo anterior, se tiene que:

$$\Delta v = 3350 \text{ cm}^{-1} - 2900 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta v = 450 \text{ cm}^{-1}$$

Este resultado indica físicamente¹³ que el grupo Hidroxilo está participando en una interacción (X-H---Y) Puente de Hidrógeno.

En conclusión:

Se propone que el producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico sea un solo compuesto, en caso contrario, los subproductos están en muy bajo porcentaje.

Por las pruebas experimentales y cálculos efectuados, se encontró que la composición porcentual en peso aproximada del producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico es:

22% de Acido Fosfórico y 78% de Alcohol Terbutílico
o sea en relación 1:4 respectivamente.

Se propone por las razones antes argumentadas que el producto de la reacción entre el Acido Fosfórico y el Alcohol Terbutílico sea un compuesto de asociación formado por Puentes de Hidrógeno y con estructura tridimensional.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Blagden, J.W. and Hugget, W.E., Phosphoric Acid Compounds of Menthols and Other Alcohols. Journal of the Chemical Society. 317-18 (1934).
- 2.- Stone, H. and Shechter, H., New Method for Preparation of Organic Iodides. Journal of Organic Chemistry. 15 491-5 (1950).
- 3.- Mesnard, P. and Bertucat, M., Hydroxyl Acetylation with Phosphoric Acid. Bull. Soc. Chim. France 307-10 (1959).
- 4.- Shriner, R.L., Fuson, R.C. and Curtin, D.Y.
The Systematic Identification of Organic Compounds.
John Wiley and Sons, Inc.
E.U.A. (1966)
- 5.- Pecsek, R.L. and Shields, L.D.
Modern Methods of Chemical Analysis.
John Wiley and Sons, Inc.
New York (1968)
- 6.- Krell, E.
Handbook of Laboratory Distillation.
Elsevier Publishing Company.
New York (1963).
- 7.- The Sadtler Standard Spectra.
Standard Grating Spectra.
Volume 1
Sadtler Research Laboratories Inc.
Philadelphia (1966).

- 8.- Bhacca, N.J., Hollis, D.P., Johnson, L.F. and Pier, E.A.
NMR Spectra Catalog.
The National Press
U.S.A. (1963)
- 9.- Vogel, A.I.
Practical Organic Chemistry.
3rd Edition
Longman Group Ltd.
London (1956)
- 10.- Vogel, A.I.
A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis.
3rd Edition
Longmans, Green and Co. Ltd.
London (1966)
- 11.- Stone, G.F. and Graham, A.W.
Inorganic Polymers.
Academic Press Inc.
London (1962)
- 12.- Pimentel, G.C. and McClellan, A.L.
The Hydrogen Bond.
W.H. Freeman and Co.
San Francisco (1960)
- 13.- Davies, M.
Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure.
Elsevier Publishing Company
New York (1963)