

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



CINETICA DE REDISTRIBUCION ENTRE LOS DIFERENTES TRIALQUILALUMINIOS

TESIS PROFESIONAL
Que Para Obtener el Título de:
Q U I M I C O
P r e s e n t a

MARTHA ELENA SOSA TORRES

1978



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 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.

TESIS 1978

ADQ. M. C. ~~472~~ 406 BIS

FECHA _____

NRGC _____

1 _____



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CINETICA DE REDISTRIBUCION
ENTRE LOS DIFERENTES
TRIALQUILALUMINIOS

SOSA TORRES MARTHA ELENA

CARRERA : QUIMICO

1978



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE Dr. Francisco Esparza Herrada
V O C A L Dra. Cira Piña Pérez
SECRETARIO Dr. José Alberto Alarcón Díaz
1er. SUPLENTE Dr. José Luis Vázquez Mateos
2do. SUPLENTE Men Q. Raymundo Cea Olivares

Sitio donde se desarrolló el tema: División de Estudios Superiores de la Facultad de Química Inorgánica.

Nombre completo y firma del sustentante: Sosa Torres Martha Elena

Nombre completo y firma del asesor del tema: José Alberto Alarcón Díaz

C O N T E N I D O

INTRODUCCION		1
CAPITULO	I CINETICA DE REDISTRIBUCION	7
CAPITULO	II PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS TRIALQUILALUMINIOS (ALQUIL = nBUTIL, ISOBUTIL - TERBUTIL)	
	2.1 Propiedades físicas	17
	2.2 Propiedades Termodinámicas	18
	2.3 Estructura	19
CAPITULO	III SINTESIS DE LOS COMPUESTOS TRIALQUILALUMINIOS	
	3.1 A partir de Olefinas	
	3.1.1 Síntesis directa	22
	3.1.2 Por desplazamiento de la reacción	27
	3.1.3 Por crecimiento de la reacción	33
	3.2 A partir de haluros de alquilo	34
	3.3 A partir de compuestos de dialquilmercurio	39
	3.4 A partir de reactivos de Grignard	41
	3.5 A partir de organolitio	42
	3.6 A partir de trialquilboranos	42
	3.7 A partir de tetralquilaluminatos	43
	3.8 A partir de Diazometano	43
CAPITULO	IV ANALISIS DE COMPUESTOS TRIALQUILALUMINIOS	
	Por cromatografía de gases	

4.1	Método de Alcohólisis-hidrólisis	45
4.2	Método de Dijkstra-Dahmen	64
4.3	Método rápido de control en una planta	79
4.4	Método de Stauffer Chemical Co.	82
Determinación de otros grupos funcionales y otros elementos		
4.5	Determinación de aluminio	92
4.6	Método alternativo para la determinación del aluminio	99
Métodos de titulación conductimétrica, potenciométrica y complejométrica de la constante dieléctrica.		
4.7	Titulación conductimétrica	103
4.8	Titulación potenciométrica	116
4.9	Titulaciones complejométricas de la constante dieléctrica.	128
4.10	Método Iodométrico	134
4.11	Análisis por espectroscopía de Infrarojo y Resonancia magnética nuclear	144
CAPITULO V PROYECTO DE INVESTIGACION		153
CONCLUSIONES		166
BIBLIOGRAFIA		168

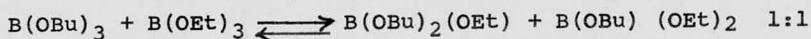
INTRODUCCION

En los últimos años la química inorgánica ha tenido un gran avance con respecto a las reacciones de redistribución. Desde el momento en que fueron descubiertas han sido objeto de investigación sistemática particularmente dentro de los diferentes grupos representativos. Su peculiar interés radica en las características cinéticas y termodinámicas, especialmente en la variedad de reacciones de intercambio al azar.¹

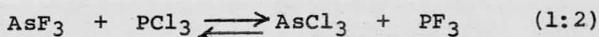
Las reacciones de redistribución fueron así llamadas - por G. Calingaert y H. A. Beatty quienes iniciaron su estudio. En 1939 descubrieron un ejemplo típico de una reacción lenta y al azar y estimaron su generalidad. Todos los ejemplos con los cuales Calingaert y colaboradores trabajaron fueron realizados dentro del tipo de reacción lenta. En la actualidad se conocen muchos cientos de reacciones de redistribución gracias a las técnicas físicas modernas, siendo posible el estudio de un gran número de este tipo de reacciones.

Una buena definición de una reacción de redistribución es la de Skinner " Una reacción de redistribución es una en la cual los enlaces cambian de posición relativa pero no de tipo". Se empleará una clasificación empírica de reacciones de redistribución, refiriéndose a ejemplos específicos más que generales -

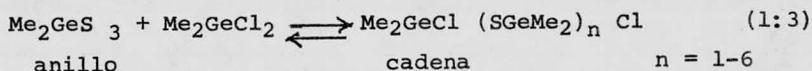
los cuales son propuestos para complementar la definición anterior: La distribución de 2 o más ligantes diferentes sobre un átomo central es la primera categoría, ejemplo del equilibrio 1:1



Casi cualquier metal o metaloide puede reemplazar al boro, la valencia del átomo central puede ser más o menos de tres y los grupos alcoxi pueden ser reemplazados por cualquier ligante monofuncional adecuado. Una segunda categoría más amplia es aquella en donde 2 o más ligantes diferentes monofuncionales se intercambian sobre dos o más átomos centrales diferentes, ejemplificada por el equilibrio 1:2.



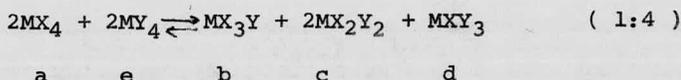
Naturalmente estas son más difíciles de interpretar debido a la multiplicidad de los productos. Una tercera categoría es aquella en donde los átomos centrales y al menos uno de los ligantes son polifuncionales, el ligante puede estar simultáneamente unido a más de un átomo central individual en una forma estable, dando origen a la formación de polímeros. El ligante difuncional con átomos centrales difuncionales puede dar origen a un anillo y cadenas de polímeros como por ejemplo el 1:3, donde



Si los enlaces no se alteran en tipo, las energías de enlace correspondientes no se deben alterar apreciablemente, esto es, se espera que la entalpía no cambie, - de hecho se tendría una reacción termoneutral. Para una reacción la energía libre de penderá del término de la entropía y resultará una distribución de ligantes puramente al azar. La importancia termodinámica de esto es evidente -. Las reacciones que no son al azar no son ter moneutrales y las entalpías diferentes de cero reflejan cambios en la fuerza del enlace. Inicialmente las reacciones con vidas medias considerables (horas, días o más) se encontró que daban dis tribución al azar. Tales reacciones son las más simples de seguir debido a que los productos del intercambio pueden usualmente ser aislados y analizados separadamente y ambos datos cinéticos y ter modinámicos son rápidamente accesibles. Recientemente ha sido po sible el estudio por técnicas físicas de reacciones rápidas, aún cuando estas sean al azar y a pesar del hecho de que los compuestos intercambiados normalmente no serían aislados. Tales reaccio nes rápidas al azar son ejemplos claros para señalar la importancia de la cinética y termodinámica en la separación y control de los productos de reacción. Las reacciones muy lentas al azar en el equilibrio sirven para demostrar el control termodinámico, debido a su poca inversión durante la separación química.

En la figura 1, se muestran tres diagramas para la reac ción 1:4, para el intervalo de relaciones mol $\frac{[X]}{[M]}$ de 0 a 4 mostran

do las cantidades de cada compuesto a, b, c, d y e, presentes en el equilibrio para la relación especificada $\frac{[X]}{[M]}$.



En la figura 1(a), las distribuciones estadísticas de las 5 especies son dadas para un caso al azar. En la figura 1(b) se muestra la distribución cercana al azar observada en la reacción de $Ni(CO)_4$ con $Ni(PF_3)_4$ y la figura 1(c) muestra la reacción exotérmica de $Si(NMe_2)_4$ y $SiCl_4$ con una distribución de a-e muy alejada de la al azar.

La composición esperada en el equilibrio puede ser calculada estadísticamente para una mezcla de compuestos con un átomo central M (funcionalmente = n) y número de ligantes = m, X, Y, Z, etc. El número de compuestos diferentes los cuales se pueden formar son:

$$\frac{(n + m - 1)!}{n! (m - 1)!}$$

siendo la fracción mol de los grupos X, f_x , de los grupos Y, f_y , etc. entonces la concentración de los compuestos mezclados - - $MX_aY_bZ_c..$ etc (donde $a+b+c...+j = n$) sería:

$$[n (f_x)^a (f_y)^b (f_z)^c \dots f(q)^j] / a!b!c! \dots j!$$

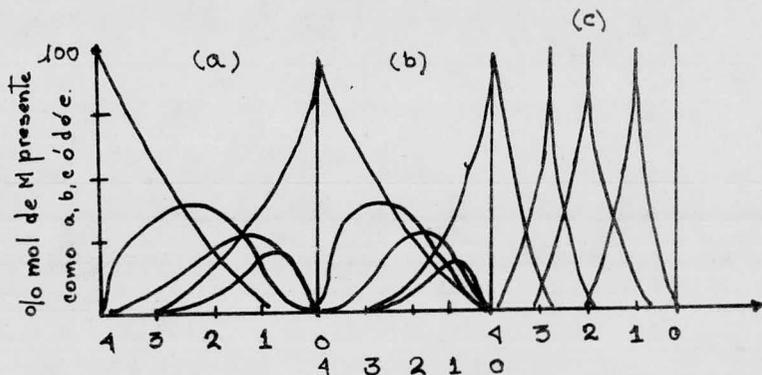


fig. 1 Composición del equilibrio en mezclas de MX_4 y MY_4 para un intervalo de relación mol $[X] / [M] = 0-4$. El eq. 1:4 (a) Distribución estadística, (b) Distribución real $M = Ni$, $X=PF_3$, $Y=CO$ (c) Distribución real $M=Si$, $X=NMe_4$ y $Y=Cl$.

Aunque el ejemplo termoneutral en la figura 1 (b) es el de un metal de transición y el ejemplo exotérmico en la figura 1(c) es de un elemento del grupo representativo, las posiciones podrían haber sido invertidas. Las entalpías muy positivas a muy negativas son posibles para la mayoría de los elementos multivalentes como átomos centrales, dependiendo más de los sustituyentes que de la posición de los elementos en la tabla periódica. La cinética parece depender mucho más que la termodinámica de la naturaleza del átomo central, así como también de la de los ligantes.

Debido a la gran importancia cinética y termodinámica del tipo de reacciones citadas anteriormente se ha propuesto en este trabajo un proyecto para reacciones de redistribución entre los diferentes compuestos de alquil-aluminio (donde alquil = nbutil, isobutil y terbutil). En donde se recomiendan dos téc-

nicas para su estudio, Resonancia magnética nuclear y Cromatografía de gases, la información obtenida en la realización de dicho proyecto servirá para dilucidar un mecanismo de reacción por el cual estas reacciones se llevan a cabo y de esta manera poderlas caracterizar.

CAPITULO I

CINETICA DE REDISTRIBUCION

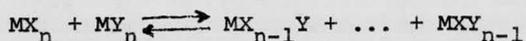
El desarrollo de la química organometálica depende del entendimiento de los principales tipos de reacciones por los cuales se realizan las síntesis organometálicas. Dentro de este tipo de reacciones se encuentran las reacciones de redistribución o intercambio.

Las reacciones de redistribución de compuestos organoaluminicos son de gran importancia por dos razones. Primera, la información cinética y mecanística acerca de la redistribución es más accesible para los compuestos organoaluminicos que para la mayoría de los demás compuestos organometálicos; una gran información ha sido derivada de los estudios espectroscópicos de resonancia magnética nuclear (RMN) sobre compuestos de trimetil-aluminio. Segunda, el uso de compuestos organoaluminicos como catalizadores de polimerización los ha llevado a su rápida disponibilidad como materia prima para síntesis de otros compuestos organometálicos vía reacciones de redistribución.²

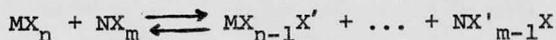
Las reacciones de redistribución o de intercambio son muy comunes entre elementos no transicionales de los grupos II y VII. Una clasificación simple de dichas reacciones sería la siguiente:³

- a) Intermolecular

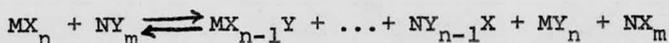
i) Donde el átomo central es el mismo y los sustituyentes son diferentes:



ii) Donde los átomos centrales son diferentes (MyN),- pero los sustituyentes son los mismos que se distribuyen entre - M y N.



iii) Donde los átomos centrales (M,N) y sustituyentes (X,Y) son diferentes.



b) Intramolecular.

Esta involucra el intercambio de grupos entre dos posiciones estereoquímicamente diferentes en una molécula, ejemplo, el intercambio del fluor axial y ecuatorial en el tetrafluoruro de silicio. Esta clasificación no toma en cuenta el mecanismo, sino únicamente el intercambio completo que toma lugar.

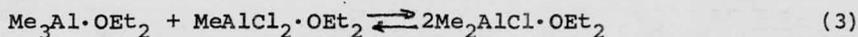
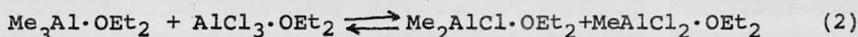
En el presente trabajo se ha enfocado la atención a las reacciones del tipo a) i).

Las reacciones de redistribución en su forma más simple están definidas por la ecuación (1).



Un grupo R sobre un átomo metálico M se intercambia a otro átomo metálico M', mientras que un grupo R' sobre M' se intercambia a M.

En general los átomos metálicos M y M' de la ec. (1) son multivalentes. De aquí que en la práctica la redistribución no se limite a una sola reacción, sino a una secuencia de reacciones relacionadas. Por ejemplo, la reacción del trimetil-aluminio con cloruro de aluminio en éter produce ya sea el cloruro de dimetil-aluminio o el dicloruro de metil-aluminio que requiere dos reacciones de redistribución: ya sea la ecuación (2) seguida de (3) o la ecuación (2) seguida de (4).



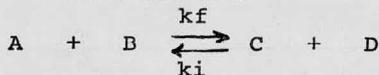
Además, los grupos R, intercambiados no son necesariamente monovalentes. Aún si R es nominalmente monovalente (ej: CH_3- , $Cl-$, $PhC \equiv C-$), no necesariamente debe ser monocoordinado y aquí radica la dificultad en definir la reacción de redistribución en términos rigurosos.

La presencia de asociaciones es una característica importante dentro de la química organometálica. La asociación de compuestos organoaluminicos y su estabilidad hacia la disociación

frecuentemente determina si la reacción de redistribución ocurre o no.

La estimación experimental de una reacción de redistribución depende de la rapidez de la reacción particular a ser estudiada y de su reacción inversa.

Sistemas Lábiles.



k_f : constante de velocidad de reacción.

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = k_f / k_i$$

Aquellas reacciones cuya vida media es del orden de un minuto o menos a temperatura ambiente, pero que tienen constantes de velocidad $\xrightleftharpoons[k_i]{k_f}$ (inversa y directa) similares, son referidas como sistemas lábiles ($0.01 < K = \frac{k_f}{k_i} < 10^2$). El equilibrio es rápidamente alcanzado y los productos no pueden ser aislados. La desproporcionación es más rápida que cualquier método físico usual de separación y mantener el equilibrio causaría una separación exclusiva de A y B ó C y D. La presencia de productos en una mezcla lábil tal como la reacción i) no podría ser demostrada por análisis químicos para todas las composiciones intermediarias entre A + B y C + D, serían indistinguibles. Algunos métodos físicos tales como medidas de espectroscopía de infrarojo, raman,

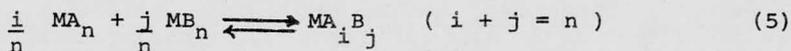
resonancia magnética nuclear y de masas han sido usadas para establecer la presencia de compuestos intermediarios en tales sistemas lábiles.

La cinética para aquellos sistemas lábiles ha sido estudiada ampliamente por RMN, aunque en principio, cualquier técnica para reacción rápida la cual permita conocer las concentraciones de reactivos y productos es adecuada. La dependencia de la concentración y temperatura de intercambio con el tiempo de activación puede ser usada para estimar las constantes de velocidad y las energías de activación.

Como una reacción de redistribución ha sido considerada aquella en la cual los enlaces cambian de posición relativa pero no en número o tipo total con respecto a la anterior. Si uno pudiera asumir la constancia de los valores de energía de enlace, tales valores serían termoneutrales. Las reacciones del tipo a) ii) y del tipo b) serían termoneutrales dado que los productos son idénticos con los reactivos, pero las otras reacciones de redistribución probablemente tienen un calor de redistribución. El equilibrio en una reacción termoneutral sería gobernado por el término $T\Delta S_r$ (en $\Delta G = \Delta H_r - T\Delta S_r$) y sería una distribución completamente al azar de los grupos resultantes.

Cuando no se lleva a cabo una distribución al azar la constante de equilibrio se desvía de la estadística ($K \neq K_{estadística}$) y hay un cambio en la medida de entalpía para la reac-

ción ($\Delta H_r \neq 0$) para la ecuación 5, la desviación de K del valor estadístico ha sido atribuido principalmente a efectos electrostáticos.



$$\log K_{media} = \log K_{est} + \log K_{elec} + \log K_r \quad (6)$$

La constante de equilibrio fue separada en varios términos. La K estadística favoreciendo el compuesto mezclado estadísticamente; la K electrostática toma en cuenta la estabilización electrostática y la Kr permite cualquier estabilización adicional del compuesto mezclado. La suma de la K estadística más la K electrostática calculadas reproduce la medida del término K en la ecuación (6). Los valores para ΔH_r (obtenidos directamente de la ecuación (5), o derivados de los calores de formación) han sido tomados como una medida de la diferencia de los enlaces MA y MB en productos y reactivos. El cálculo por teoría de orbitales moleculares ha permitido comprobar que los cambios de energía en los enlaces son del mismo orden de magnitud que los datos experimentales.^{4,5}

Para las reacciones entre los trialkil-aluminios a) i) el intercambio al azar nunca es obtenido. Esto es, siempre hay algo de calor en la reacción. Cuando el intercambio de grupos X y Y son del mismo tipo (ambos son halógenos, ésteres, amino o

alquilo) su distribución eventual entre componentes mezclados y finales es muy cercana a la distribución al azar, aún más si los sustituyentes son parecidos en tamaño dentro del mismo tipo. Por lo que se toma en cuenta una forma de distribución al azar para los compuestos trialquil-aluminios. Para poder proponer una forma a seguir en la distribución al azar se aplicarán las leyes de la probabilidad.⁶ Un átomo central (o grupo central) M de valencia n y s clases diferentes de radicales sustituyentes, R₁, - R₂, ..., R_s cuyas fracciones mol son r₁, r₂, ... r_s, respectivamente da un resultado de la concentración de cualquiera de los posibles compuestos, M(R₁)_a(R₂)_b... (R_s)_j donde (a + b + ... j = n) es igual a:

$$\frac{n! (r_1)^a (r_2)^b \dots (r_s)^j}{a! b! \dots j!}$$

y el número total de compuestos diferentes R y M es igual a :

$$\frac{(n + s - 1)!}{n! (s - 1)!}$$

son necesarios datos de entalpía antes de hacer predicciones de reactividad para M muy electropositivos o muy electronegativos.

La velocidad en las reacciones del tipo a) ii) es diferente conforme M varía. Las tendencias no son muy claras, pero la mayoría de los metales electropositivos dentro de un mismo grupo se intercambia más rápido al aumentar el número atómico. Den-

tro de un mismo grupo la tendencia es $Tl > Al$. Las tendencias de grupo a grupo no son muy claras pero la velocidad de intercambio es aproximadamente en el orden siguiente: $III > IV > V$ (trivalente) $> V$ (pentavalente).

Los trialquil-aluminios realizan intercambios a diferentes velocidades dependiendo del medio en que se encuentren. En disolventes donadores (éter, tetrahidrofurano, piridina) los intercambios se producen mucho menos rápido.⁷ El hecho de que la velocidad de intercambio varíe según el disolvente indica que el intercambio es tanto más difícil cuanto más fuerte resulta el enlace entre el compuesto de alquil-aluminio y el donador, puede ocurrir que en el estado de transición no haya intercambio debido a un enlace muy fuerte entre donador y trialquil-aluminio.

En disolventes no polares los intercambios se producen con mayor rapidez.

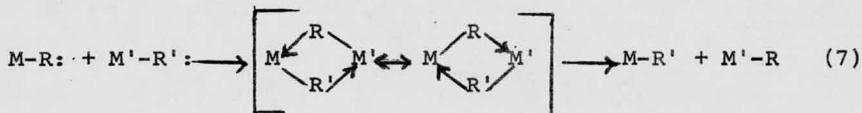
La velocidad también depende de la naturaleza de X y Y. Cuando X y Y son del mismo tipo, el intercambio disminuye en el orden $X = Y$ halógeno $>$ éster $>$ amino $>$ metilo.

Hay varios tipos de mecanismos que podrían proponerse para la cinética de redistribución entre los diferentes trialquil-aluminios.

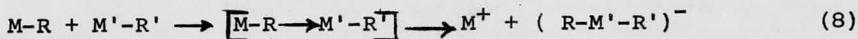
Aunque la redistribución ocurre con mayor facilidad - cuando ciertos grupos electronegativos son intercambiados entre metales centrales, la reacción no siempre procede únicamente por

una disociación iónica y una nueva reagrupación de iones. Este tipo de mecanismo no es aplicable para las reacciones de compuestos organoaluminicos, dado que estos compuestos frecuentemente existen como moléculas covalentes discretas y las redistribuciones son normalmente realizadas en disolventes que no favorecen la ionización.

Los grupos electronegativos que son más fácilmente redistribuidos tienen un solo par de electrones y los átomos metálicos alrededor de los cuales los grupos son redistribuidos son por lo general deficientes en electrones. Así la formación de nuevos enlaces covalentes puede realizarse de tal manera que haya una ruptura de antiguos enlaces, proporcionando un camino de baja energía para la reacción. Si tales interacciones ocurren entre ambos grupos que vienen a ser intercambiados y ámbos metales centrales, entonces, la redistribución ocurre por un mecanismo concertado con un estado de transición de 4 centros, como se muestra en la ecuación (7):



Si, por otro lado, las interacciones donador-aceptor no están sincronizadas, entonces la redistribución ocurre por lo menos en dos pasos y los intermediarios iónicos son involucrados como en la ecuación (8).



Si R es un grupo orgánico, la reacción (8) es reconocida como una sustitución electrofílica en un átomo de carbón. Aunque no hay evidencia importante para la redistribución de compuestos organoaluminicos por tal mecanismo. La reacción (8) representa un camino razonable para las reacciones de intercambio de complejos organoaluminicos aniónicos. Sin embargo la química organoaluminica generalmente se encuentra enfocada al intercambio de grupos concertados, como el representado en la ecuación (7).

Como se había mencionado anteriormente este tipo de reacciones es muy lábil cuando no hay presencia de disolventes polares por lo tanto para su estudio se ha escogido una técnica adecuada o sea se seguirá en dos formas, por el estudio espectroscópico - de RMN y por cromatografía de gases.

CAPITULO II

PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS TRIALQUIL-ALUMINIOS

2.1 Propiedades físicas.

Los compuestos trialquil-aluminios son líquidos incoloros la mayoría de ellos a temperatura ambiente.⁸ Las tendencias en sus propiedades físicas pueden ser vistas en la tabla siguiente:

Propiedades físicas de los trialquil-aluminios

fórmula monomérica	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C/mm)	Densidad a 25°C
n-Pr ₃ -Al	-60, -84	110/10, 56/0.2	0.821
i-Pr ₃ -Al	2	44-46/2	
n-Bu ₃ Al	-27	120/2	0.816 (30°C)
i-Bu ₃ Al	6	86/10	0.781
t-Bu ₃ Al		20/10 ⁻³	

Tabla (I). Muchos datos de estos no son muy precisos por la naturaleza de reactividad de los trialquil-aluminios, su descomposición térmica a hidruro de dialquil-aluminio. Muchos de ellos contienen a su hidruro como impureza.

2.2 Asociación.

En contraste con los trialquil-aluminios más ligeros (R = metil y etil) que muestran una gran asociación aún en -

se vapor, los trialquil-aluminios superiores no muestran tal asociación. La ramificación en los átomos de carbono α β del grupo alquilo causa que el trialquil-aluminio sea monomérico. De acuerdo con mediciones crioscópicas en benceno el triisobutil, - tripropil, triterbutil-aluminio y además el tris 2,4,4,-trimetil-pentil de aluminio son monoméricos.

2.3 Propiedades termodinámicas.

Los calores de combustión de algunos trialquilos de - - aluminio líquidos R_3Al ($R=Et, Pr^n, Bu^n, Bu^i$), hidruros de dialquilo R_2AlH y cloruros de alquilo $R_2AlCl, R_3Al_2Cl_3$ y $RAlCl_2$ han sido medidos calorimétricamente por Pawlenko⁹, que ha calculado los calores estandar de formación de estos compuestos y también los cambios de entalpía para la disociación de trialquil-aluminio en hidruro de dialquil-aluminio y olefina, un parámetro que no - varía apreciablemente con R como se muestra en la tabla (II)¹⁰.

	Et	Pr ⁿ	Bu ⁿ	Bu ⁱ
- H _f ^o (R ₃ Al)	57	77	89	93
- H _f ^o (R ₂ AlH)	49	58	68	69
- H _f ^o (R ₂ AlCl)	57	100	127	119
- H _f ^o (RAlCl ₂)	75	119	73	72
- H _f ^o (R ₃ Al ₂ Cl ₃)	140	226	187	195
- H _c ^o (R ₃ Al)	1220.3	1687.0	2162.4	2158.3
- H _c ^o (R ₂ AlH)	903.4	1218.8	1534.0	1532.5
ΔH _{descomp.} (R ₃ Al → R ₂ AlH + olefina)	20	24	21	20

Tabla (II) Entalpías de formación estandar (H_f° Kcal/mol del monómero), entalpías de combustión estandar y entalpías de descomposición de $R_3Al \rightarrow R_2AlH +$ olefina.

2.4 Estructura de los compuestos trialquil-aluminios monoméricos.

De acuerdo a la configuración electrónica en su estado basal el aluminio presenta un par de electrones en su nivel de valencia 3s y un electrón en su nivel de valencia 3p, de donde se -
esperaría que el aluminio formaría compuestos con un estado de -
oxidación de 1+, sin embargo, en la mayoría de sus compuestos como
en el caso de los trialquil-aluminios se observa la formación de
tres enlaces sigma σ , lo cual implica la existencia de tres elec-
trones desapareados en el aluminio, resultantes de la promoción
de un electrón en el orbital 3s al orbital 3p para dar el corres-
pondiente híbrido sp^2 a la cual corresponde una geometría trigono-
nal planar con ángulos de enlace de 120° entre sí correspondien-
do a una simetría D_{3h} .

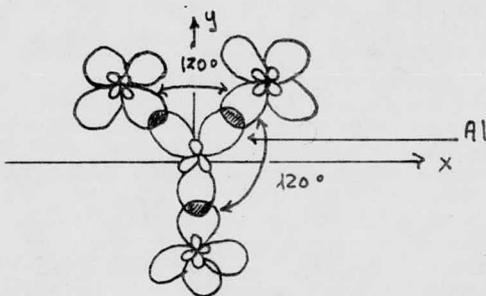


fig (2) AlR_3 monomérico, 3 orbitales sp^2 del aluminio con 3 orbitales sp^3 del carbono, formando tres enlaces.

De acuerdo a la configuración anterior hay un orbital - p vacío en el aluminio, y puede utilizarlo aceptando un par electrónico de moléculas donadoras tales como éteres, aminas y aniones de sales alcalinas, presentando ahora el aluminio una hibridación sp^3 , la cual también es posible cuando el aluminio forma puentes con átomos como oxígeno, nitrógeno o halógenos o en el caso de la formación de enlaces deficientes en electrones como en el compuesto AlC_2Al , el cual presenta enlaces de tres centros del mismo tipo de los del diborano.¹⁴ La baja electronegatividad del aluminio en los enlaces Al-C $\left| (1.5-2.5) \right| = 1$ hace que sean fuertemente polarizados y por lo tanto muy reactivos, esta polarización trae como consecuencia una carga positiva del aluminio la cual atrae a la nube electrónica de los carbonos ~~a~~ unidos al aluminio. La presencia de más de un sustituyente aísla esencialmente al carbono ~~a~~ del aluminio y los átomos de carbono más distantes no son lo suficientemente negativos para formar un tipo de enlace - significativo, aunque se deduce que también el impedimento estérico influye en la formación del puente cuando se trata de sustituyentes superiores.

En algunos casos de compuestos organoalumínicos los - cuales no presentan dimerización, la presencia de un orbital vacío explica la alta reactividad de estos compuestos.

La presencia de orbitales 3d en el aluminio permite que éste no solamente pueda poseer un número de coordinación 5 ó 6,

sino que algún carácter " d " pueda estar presente en los enlaces trivalentes y también en los tetravalentes. Hasta ahora son pocos los compuestos organoalumínicos conocidos con números de oxidación 5 y 6 (híbridos sp^3d y sp^3d^2).

CAPITULO III

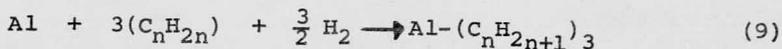
SINTESIS DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS TRIALQUIL-ALUMINIO

(ALQUIL = NBUTIL, ISOBUTIL Y TERBUTIL).

3.1 A partir de olefinas.

3.1.1 Síntesis Directa

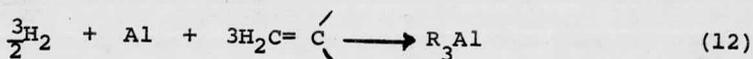
La síntesis directa de los compuestos trialquil-aluminios permite la preparación en gran escala de una variedad de los mismos a partir del aluminio metálico, hidrógeno y olefinas terminales.¹²



Es de uso limitado en el laboratorio pero ofrece una síntesis de valor industrial en particular para el trietil-Al, tripropil-Al y triisobutil-Al a partir de etileno, propileno e isobutileno respectivamente.

La reacción se logra con aluminio e hidrógeno sin intervención de metales alcalinos. Los reactivos requeridos son solamente aluminio, hidrógeno y olefina terminal.

La clave para la síntesis directa es el hecho de que el aluminio activado tomará el hidrógeno en presencia de trialquil-aluminio. Cuando la reacción (10) es seguida por la adición a una olefina (11) en dirección de Markownikoff el resultado sería (12).



Activación del aluminio metálico.- Debido a que la sin tesis directa es una reacción heterogénea (sólido-líquido-gas) y debido a las reacciones laterales que ocurren es necesario evitar el uso de altas temperaturas por lo que se requiere que el aluminio metálico esté finamente dividido para que sea más reactivo. Generalmente se alcanza una división adecuada del aluminio por una prolongada molienda en un molino de bolas para dar un pol vo de aluminio con tamaño de partícula menor de 25μ con un inter valo de $3-10 \mu$, requerido para la preparación de los trialquilaluminios.

Un procedimiento alternativo para la preparación del aluminio altamente reactivo (finamente dividido) es la atomización del aluminio fundido y después un enfriamiento por inmersión en alquil-aluminio puro o en una solución de alquilo de aluminio. Esta técnica de activación es extremadamente efectiva pero solamente es apropiada para la práctica industrial a gran escala.

El aluminio de bajo contenido en hierro y silicio es usado normalmente, aunque se ha visto que el aluminio con alto con

tenido en silicio y aún en hierro han dado buenos resultados. La presencia de vanadio, niobio, tántalo, uranio, escandio, zirconio, hafnio y especialmente titanio (más del 1%) como una aleación con el aluminio acelera la reacción. La catálisis ha sido bgrada también usando tetracloruro e hidruro de titanio.

Hay muchos agentes activantes que producen una superficie de aluminio libre de óxido. Estos pueden ser: iodo, una corriente caliente de ácido clorhídrico diluído en un gas inerte, peróxido de benzóilo, alquilos de metales alcalinos, alcoholatos, fenolatos, alcalis, silica y aún óxidos metálicos.

Síntesis en uno o dos pasos.

Las reacciones (10) y (11) pueden ser realizadas por separado (síntesis en dos pasos) o al mismo tiempo (síntesis en un solo paso). Siendo determinado por la necesidad de controlar las reacciones, particularmente las hidrógenolisis del trialquil-aluminio y la adición del trialquil-aluminio a la olefina.

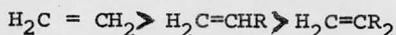
La reacción (10) se realiza mejor usando un exceso de aluminio. La reacción de tres fases requiere una agitación vigorosa con 50-300 atm de presión de hidrógeno seco y a una temperatura de 100°- 120°C durante varias horas.

La reacción (11) procede a temperaturas menores (60°- 80°C) de las que son requeridas para la reacción (10) y puesto que la olefina es muy soluble en fase líquida, algunas atmósfe-

ras de presión de acetileno libre de olefina son suficientes. Si la reacción (11) es conducida a muy altas temperaturas puede ocurrir la adición repetida de trialquil-aluminios.



En la medida de que la reacción (13) ocurra dependerá de la estructura de la olefina terminal y disminuye de acuerdo con la serie:



Así la reacción (13) es una reacción lateral importante a 90°- 120°C en la preparación de trietil-aluminio, es de menor importancia en la preparación de ntrialquil-aluminios superiores donde la reacción procede a 140°C y carece de importancia en la preparación de triisobutil-aluminio.

Ambas reacciones colaterales así como la hidrogenólisis de los trialquil-aluminios son minimizadas por la operación de dos pasos, esto es conduciendo las reacciones (10) y (11) por separado. Así la síntesis directa de dos pasos es necesaria para el trietil-aluminio y deseable para los trinalquil-aluminios superiores pero no para el triisobutil-aluminio. La desventaja de la síntesis en dos pasos es que dos moles de trialquil-aluminio tienen que ser incluidos en la reacción por tres moles de olefina. Así que el procedimiento es relativamente de poco va-

lor a menos de que los trialquil-aluminios sean preparados continuamente.

La síntesis de un solo paso requiere solamente de suficiente trialquil-aluminio inicialmente para la activación del metal (aunque se han ocupado algunos alcóxidos de dialquil-aluminio en lugar del trialquil-aluminio). La reacción normalmente se realiza en una autoclave de acero simple purgada y con agitación con nitrógeno seco, ya que surgen problemas con el acero inoxidable que también se oxida cuando el aluminio es activado por un atomizante.

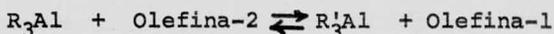
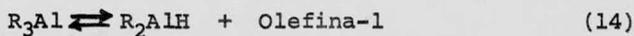
El proceso de un solo paso es adecuado particularmente para el triisobutil-aluminio, por ejemplo usando el proceso siguiente: un exceso de aluminio (4 Kg.) es introducido dentro de una autoclave junto con un agente activamente de organoaluminio, preferiblemente triisobutil-aluminio (10 Kg) con el cual el aluminio ha sido fundido y aún está en suspensión. La autoclave es entonces cargada con isobutileno líquido (12 Kg) e H_2 (200 atm) y es calentada rápidamente a $80^{\circ}C$, la temperatura sube lentamente hasta $100^{\circ}C$ y finalmente hasta $105^{\circ}C$ por una hora. Los gases son descargados y la autoclave es recargada con isobutileno e hidrógeno para la formación de triisobutil-aluminio, esta vez más lenta porque hay un menor exceso de aluminio.

Los trialquil-aluminios pueden reaccionar con olefinas en dos formas: 1) Por eliminación de olefina de uno de los gru-

pos alquilo del trialquil-aluminio con la formación de un nuevo grupo alquílico proveniente de la olefina (reacción de desplazamiento) ó 2) Por adición de un enlace carbón-aluminio a través del doble enlace de la olefina (reacción de crecimiento). El crecimiento es encontrado típicamente cuando los trinalquil-alumini_os reaccionan con etileno bajo condiciones suaves (100°C y 100 atm). El desplazamiento es encontrado con triisobutil-aluminio u otros trialquil-aluminios del tipo (RR'CH·CH₂)₃-Al donde R y R' son grupos alquilo. En muchos casos ambas reacciones ocurren a un tiempo. La reacción de desplazamiento es de importancia como una ruta de trialquil-aluminio para obtener otro, mientras que la reacción de crecimiento usada por sí misma o con desplazamiento provee un método importante y útil de oligomerización y polimerización.

3.1.2 Por desplazamiento de la reacción.

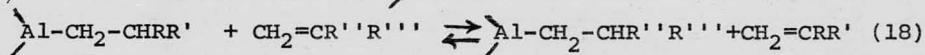
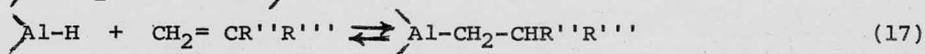
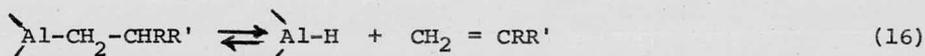
Una eliminación reversible (14) de una olefina de trialquil-aluminio permite la transalquilación completa (15) de un trialquil-aluminio por reacción con una olefina a 100°C aproximadamente.



Esta reacción es llamada de desplazamiento y representa una ruta importante para obtener trialquil-aluminios en el -

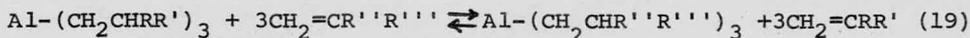
laboratorio y en gran escala también con materiales como triisobutil-aluminio.

Posición de equilibrio.- Ya que los trialquil-aluminios son capaces de coexistir en equilibrio en la eliminación de las olefinas con el hidruro de dialquil-aluminio y olefina, el desplazamiento de una olefina por la otra es posible. Considerando sólo uno de los tres grupos del átomo de aluminio el resultado total de la eliminación (16) y el de la adición sería (17) y el de desplazamiento sería (18).

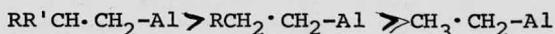


donde R, R', R'', R''' = H, alquilo o arilo.

Tres veces la misma sustitución constituye una transalquilación completa (19) del trialquil-aluminio.

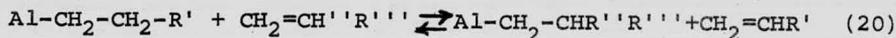


El equilibrio parcial (18) favorece el consumo de aquellos trialquil-aluminios los cuales eliminan más fácilmente olefina. De este modo la facilidad con que los compuestos de organoaluminio realizan el desplazamiento debe ser en la serie:



donde R' y R son grupos alquilo.

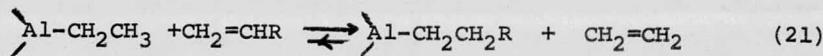
En general la constante de equilibrio, K, para la reacción (20)



donde R', R'' y R''' son grupos alquilo, tiene el valor de:

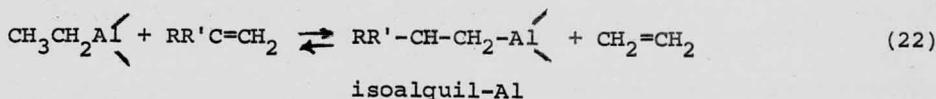
$$K = \frac{[\text{alquil-Al}] [\text{CH}_2=\text{CR}'\text{R}''']}{[\text{isoalquil-Al}] [\text{CH}_2=\text{CHR}]} \sim 40$$

El crecimiento simultáneo hace que una estimación directa de la constante de equilibrio sea prácticamente imposible, cuando se trata de etileno, pero la información cinética sugiere un valor aproximado de 40 para la constante de equilibrio de la reacción (21) donde R es un grupo alquilo.



$$K = \frac{[\text{etil-Al}] [\text{CH}_2=\text{CHR}]}{[\text{alquil-Al}] [\text{C}_2\text{H}_4]} \sim 40$$

de las constantes de equilibrio de las ecuaciones (20) y (21), puede ser inferido un valor para K aproximado de 10^3 para el equilibrio (22) donde R y R' son grupos alquilo.

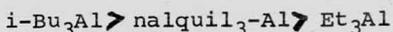


$$K = \frac{[\text{etil-Al}] [\text{CH}_2=\text{CRR}']}{[\text{isoalquil-Al}] [\text{C}_2\text{H}_4]}$$

El valor de K probable no varía mucho de un sustituyente alquilo a otro.

Cinética.- Los resultados cinéticos confirman que el paso determinante de la velocidad de reacción en el desplazamiento de la olefina es la descomposición del trialquil-aluminio a hidruro de dialquil-aluminio y olefina. También sugieren que las velocidades de desplazamiento son del primer orden en trialquil-aluminio.

Los datos en realidad son semicuantitativos porque a altas concentraciones la variación del disolvente y control de la temperatura son escasos. El orden de reactividad observado, es:



esto sugiere que el monómero es la olefina más reactiva eliminante de especies.

Catálisis de desplazamiento.- Una traza de níquel coloidal es un catalizador extremadamente activo para el desplazamiento, bajando la temperatura requerida en 100°aproximadamente. El cobalto y el platino también catalizan el desplazamiento mientras que el hierro, cobre, plata y oro no son efectivos, (en contraste con los compuestos de los primeros metales de transición especialmente titanio, zirconio, y vanadio que catalizan la reacción de crecimiento).

El níquel como catalizador es comunmente usado y regenerado in situ por la adición de trialquil-aluminio sobre acetil-

acetato de níquel, con este catalizador el desplazamiento puede ser realizado a temperaturas comprendidas entre 60°- 80°C. La vida media del catalizador de níquel es prolongada gradualmente (a muchas horas) si el catalizador es envenenado por un hidrocarburo acetilénico tal como el fenilacetileno en cantidades moderadas. Además la adición de acetileno suprime la migración de dobles enlaces olefinicos sobre el catalizador lo cual puede ser por otro lado un serio problema.

Desplazamiento de olefinas no terminales.- Los etilenos disustituídos son mucho menos reactivos que las olefinas terminales. Se ha encontrado que el desplazamiento de isobutileno - de el triisobutil-aluminio por olefinas internas tales como 6-trideceno ocurre a una buena velocidad con pocas reacciones laterales a temperaturas superiores de 135°- 150°C de las que son requeridas para las olefinas terminales. Algunos compuestos tales como el n-octil parece que también son formados cuando el triisobutil sufre un desplazamiento con octeno -2 a 145°. De acuerdo con algunas investigaciones, el níquel no cataliza la reacción de desplazamiento entre olefinas internas y el triisobutil-aluminio. Además el corrimiento de la posición del doble enlace en octenos es inducida por triisobutil-aluminio y catalizadores a partir de metales de transición a 110°C. Los mejores catalizadores son compuestos de titanio y zirconio por ejemplo: tetrabutoxido de titanio, tetracloruro de titanio, tetracloruro de zirconio y -

acetilacetonato de zirconio (IV).

Usos preparativos.- La reacción de olefinas terminales con triisobutil-aluminio, ofrece un proceso excelente para la obtención de trialquil-aluminios superiores. Cuando la olefina terminal es un etileno 1,1, disustituído no hay crecimiento de reacción significativo, de aquí que no hay necesidad de regular cuidadosamente el exceso de la olefina terminal o la temperatura. Por ejemplo cuando una mol de triisobutil-aluminio es refluída a 110°C-130°C con seis moles de 2-etil, hexeno-1, la producción de la cantidad teórica de isobutileno requiere de 3-5 hr. después de las cuales el exceso de 2-etil,hexeno-1 puede ser removido al vacío a -- temperaturas inferiores de 50°C para dejar un residuo de tris 2-etilhexilaluminio. El hidruro de diisobutil-aluminio es una buena materia prima. Con olefinas de punto de ebullición mayor, la reacción puede ser conducida ventajosamente bajo reflujo a 110°-130°C por la adición de cantidades limitadas de disolvente tal como benceno o por operar a presión reducida.

Otros etilenos 1,1-disustituídos (ej 2,4,4-trimetilpenteno-1; 2-butil-octeno-1 y 2-hexil-deceno-1) se han hecho reaccionar similarmente para dar trialquil-aluminios los cuales, como el triisobutil-aluminio se encuentran en equilibrio con cantidades apreciables del hidruro de dialquil-aluminio y olefina. Los trialquil-aluminios son obtenidos relativamente puros sólo después del tratamiento con un exceso de olefina a una temperatura moderada -

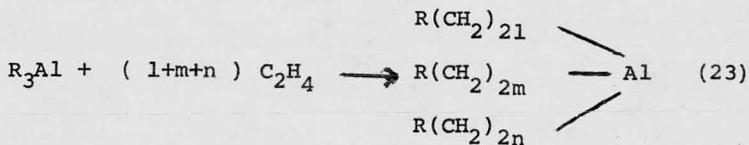
(aprox. 60°C) mientras que calentando a altas temperaturas - - (aprox. a 150°C) y a baja presión, se completa la eliminación - de olefinas y dan los correspondientes hidruros de dialquil-aluminios.

El desplazamiento de isobutileno de triisobutil-aluminio por los etilenos monosustituídos (más comúnmente, n-alquilos superiores) terminales requieren una mayor temperatura de 100°C aproximadamente, las condiciones deben ser cuidadosamente controladas para evitar la dimerización de la olefina. Es conveniente usar un poco de hidruro de butil-aluminio. En algunos procedimientos reportados el n-alqueno es añadido lentamente al hidruro de - diisobutil aluminio en disolvente a 120°C a una velocidad determinada por la velocidad de eliminación de isobutileno de tal manera que haya siempre algo de hidruro de dialquil-aluminio presente para reaccionar rápidamente con la olefina cuando ésta es añadida. En un segundo procedimiento una mol de n-alqueno es añadida a - hidruro de diisobutil-aluminio a 60°C, luego una mol de isobutileno es eliminada a 100°C por vacío.

3.1.3. Por crecimiento de la reacción.

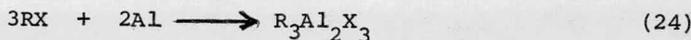
La inserción de etileno en el enlace carbón-aluminio de un trialquil-aluminio representa una ruta útil para obtener trialquil-aluminios de cadena lineal más larga. Sin embargo se obtiene como resultado una longitud de cadena con distribución de - - Poisson, de tal manera que la reacción (23) es de valor comer-

cial únicamente y se utiliza como una ruta para alcoholes y olefinas de cadenas largas lineales, normalmente no es de valor práctico para la preparación de trialquil-aluminios puros en el laboratorio.

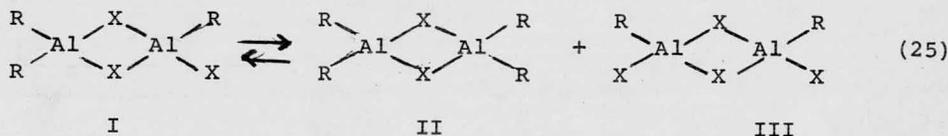


3.2 A partir de haluros de alquilo.

La formación de sesquihaluros de alquilo de aluminio por la reacción de aluminio metálico con haluro de alquilo sucede de acuerdo a la siguiente reacción:



este sesquihaluro puede ser una mezcla que está representada por las diferentes formas en equilibrio:



Sin embargo, para varios n-alquil-aluminios, la entalpía de combustión del sesquihaluro I, es significativamente menor que la media de los calores de combustión II y III. Sugiriendo que el equilibrio (25) favorece marcadamente al sesquihaluro I.

Cuando los dihalogenuros de dialquilo son bromuros o cloruros la reacción sobre el aluminio es altamente exotérmica, pero no siempre se inicia rápidamente, como los reactivos de Grignard. Ciertas aleaciones de aluminio con 4-8% de cobre probablemente reaccionen con mayor facilidad que el aluminio puro, pero dejan un residuo difícil de separar, cuando el aluminio ha reaccionado. Se ha probado que la adición al aluminio de un poco de haluro de aluminio el cual puede ser formado in situ por reacción de cloro o bromo, ayuda a la iniciación, se ha utilizado más el bromuro de aluminio que el cloruro de aluminio para iniciar la reacción.

Los haluros de alquil-aluminio preparados previamente ayudan a iniciar la reacción ya que la iniciación es lenta. Dado que la reacción es exotérmica, hay un riesgo de explosión cuando se realiza en un tubo sellado. La reacción puede ser realizada en un aparato abierto pero se prefiere el uso de una autoclave cuando los haluros de alquilo utilizados son muy volátiles.

La reacción entre el aluminio y el haluro de alquilo se desarrolla perfectamente para haluros de metilo y etilo pero no es recomendable para haluros de alquilo superiores debido a la eliminación de haluro de hidrógeno catalizada por el ácido de Lewis sobre el haluro de alquilo, este haluro de hidrógeno rompe el haluro de alquil-aluminio, el cual es aún un ácido de Lewis -

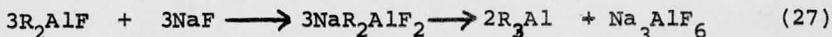
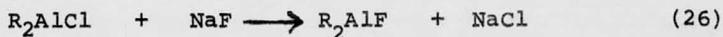
muy fuerte, de tal forma que el resultado total es la formación - autocatalítica de alcano, alqueno y polímeros, cloruro de aluminio y aún cloruro de hidrógeno.

A pesar de estas dificultades, hay resultados positivos en reacciones de haluros de propil, butil e isobutil con aluminio.

La descomposición autocatalítica probablemente se toma en cuenta para la divergencia de opiniones sobre si aquellos sesquicloruros de alquil-aluminio que poseen grupos alquilo con - - cuatro o más átomos de carbono pueden ser preparados en ausencia de éter. La activación del aluminio por un haluro de dialquil-aluminio o trialquil-aluminio, en lugar de un haluro de aluminio o sesquicloruro de alquil-aluminio puede ser un factor importante para el éxito de la reacción.

La conversión de sesquicloruros de aluminio a trialquilaluminios puede ser acompañada por desproporciónación o por reducción.¹³

Una desproporciónación más efectiva de cloruros de dialquil-aluminios a trialquil-aluminios puede ser lograda usando fluoruro de sodio finamente subdividido. Se utilizan dos moles de fluoruro de sodio, la primera para convertir el cloruro de dialquil-aluminio al correspondiente fluoruro, ecuación (26) y la segunda para la desproporciónación (27) del fluoruro de dialquil-aluminio.



Una temperatura de 150°- 200°es suficiente para la reacción en el caso de la preparación de tripropil-aluminio. El trialquil-aluminio puede ser destilado a baja presión normalmente a medida que ocurre la desproporcionación.

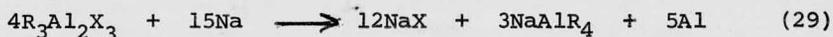
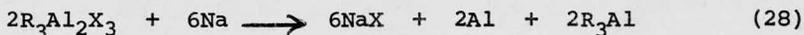
Reducción a trialquil-aluminio.

La preparación de trialquil-aluminios por el camino de sesquicloruros todavía se usa, aunque su importancia ha disminuido debido a la introducción de la síntesis directa.

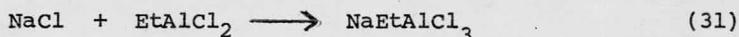
Se ha utilizado polvo de magnesio a 150°- 200°C para reducir el sesquihaluro de trimetil-aluminio. Sin embargo, el sodio es el que se emplea normalmente para la reducción. La reducción es altamente exotérmica pero requiere generalmente de varias horas a 140°- 150°C debido a que es heterogénea. Se han recomendado la adición del sodio requerido en dos porciones y la separación de los compuestos organoalumínicos por destilación en el paso intermedio y al final de la reacción. El uso de un disolvente facilita la reacción, por ejemplo con calentamiento y agitación continua en xileno por algunas horas. También han sido usadas para la reducción, amalgamas de sodio y otros metales.

Es importante usar un ligero exceso (pequeñas cantidades aproximadamente un 5%) de sodio sobre la cantidad estequiométrica

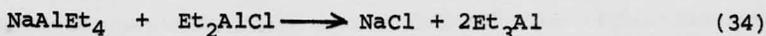
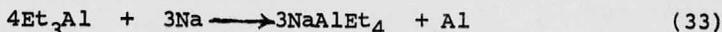
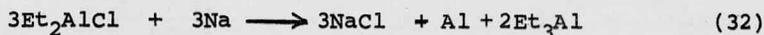
trica requerida por la ecuación (28). Si se emplearan mayores cantidades, la reducción ocurriría con la formación de tetraalquilaluminato (29).



Se ha considerado en detalle la reducción de sesquicloruros de etil-aluminio a 120°C por la adición lenta de una suspensión de sodio en n-decano. En el caso del dicloruro de etil-aluminio primero se reduce y después con cloruro de sodio se produce un precipitado el cual por adición de un exceso de dicloruro de etil-aluminio produce un complejo (30) y (31).

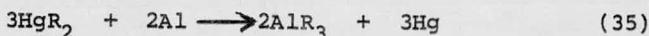


Este complejo también es rápidamente reducido por más sodio. Sin embargo, una reacción posterior (32) del cloruro de dietil-aluminio a trietil-aluminio es menos exotérmica y lenta, - así que la reducción parcial del sesquihaluro a cloruro de dietil-aluminio es posible usando menor cantidad del requerido para la ecuación (28). El tetraaluminato de sodio formado por una sobre-reducción (33) es reconvertido a trietil-aluminio por la reacción (34) con cloruro de dietil-aluminio.



El aluminio precipitado por reducciones de sesquihaluro de alquil-aluminio se encuentra finamente dividido y puede ser materia prima para producir más sesquihaluros de aluminio con haluros de alquilo.

3.3 A partir de compuestos de dialquil-mercurio.



Este método es ampliamente utilizado para la obtención de trialquil-aluminios de cadena larga no ramificada.

Normalmente es conveniente usar tiras, alambre o virutas de aluminio previamente activados con cloruro de mercurio. El uso de disolventes es deseable tomando en cuenta la alta exotermicidad de la reacción y la alta toxicidad de los vapores de dialquil-mercurio.

Una seria limitación sobre la preparación de compuestos secundarios y terciarios es menos accesible por la inestabilidad de los trialquil-aluminios a temperaturas de 80°- 100° usadas comúnmente para su preparación.

De aquí que el tripropil-aluminio de la reacción de -

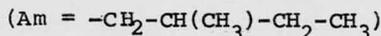
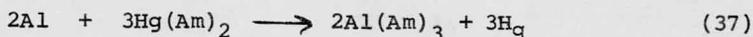
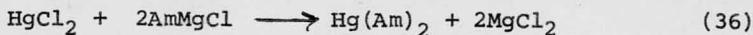
diisopropil-mercurio con aluminio arriba de 120°C contiene ambas especies npropil-aluminio y grupos isopropílicos que pueden ser separados por fraccionación. Los dialquilos de mercurio son sintetizados a partir de haluros de alquilo.

Similarmente, el tri-sec-butil-aluminio preparado de di-sec-butil-mercurio y aluminio, tiende a reacomodarse a trinbutil-aluminio a la temperatura de 110°- 130°C.

Sin embargo se pudo obtener ¹⁴ tris 2 metil, butil, aluminio a partir del ópticamente activo bis 2-metil, butil-mercurio a 110°C. Siguiendo el siguiente procedimiento. El (-)-2-metil, butano fue purificado por destilación fraccionada repetida de aceite residual a través de una columna Stedman de aproximadamente 70 platos teóricos.

El tratamiento de alcohol con cloruro de tionilo y piridina dio como resultado cloruro de (+)-2-metilbutano de 95% de pureza.

El trabajo se realizó en base a las siguientes ecuaciones:



El (+)-bis-(2metil,butil)-mercurio fue obtenido con un 80% de rendimiento por la reacción (36). Una solución etérea de cloruro de

2-metil,butil-magnesio (a partir de 11.0 g de cloruro activo y cloruro de mercurio 12g) fueron refluídos por 1 hora luego de haber quitado el éter por destilación, la masa residual fue calentada en un baño de aceite a 120°por una hora. El producto fue destilado con un punto de ebullición de 135-7°C (30 mm de Hg).

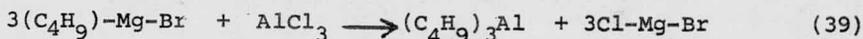
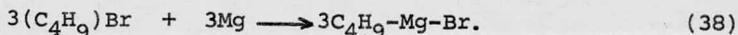
Como la reacción entre el aluminio metálico y el (+)-bis (2metil,butil)-mercurio es bastante exotérmica y vigorosa llevandose ocasionalmente a la descomposición del producto, se reguló por la adición proporcional de aluminio granulado dentro de (+)-bis (2metil-butil)-mercurio y la reacción se mantuvo de 100 a 110°C en baño de aceite. El rendimiento de tris-(2metil-butil)-aluminio fue del 56%,basado sobre el (+)-bis (2metil,butil)-mercurio usado. El punto de ebullición del producto es de 85°- 105°C - (.05 mm de Hg).

3.4 A partir de reactivos de Grignard.

La reacción de 3 moles de reactivo de Grignard con una mol de cloruro de aluminio anhidro da el correspondiente triorganaluminio en presencia de un hidrocarburo o en completa ausencia del disolvente y es particularmente útil para la preparación de compuestos de alquil-aluminio primarios (R_3Al ; R = etil hasta nonil). La formación del compuesto organomagnésiano puede ser combinada con la alquilación del cloruro de aluminio por tratamiento del magnesio directamente con una -

mezcla de haluro de alquilo y cloruro de aluminio, pero esto lleva el riesgo de una eliminación catalizada por el ácido de Lewis de haluro de hidrógeno o de haluro de alquilo.

Como una alternativa a la preparación directa de reactivos organomagnesianos libres de éter, el reactivo de Grignard puede ser añadido lentamente a tolueno hirviendo y mediante una continua agitación ¹⁵, entonces el precipitado del compuesto de Grignard en tolueno puede ser usado para la reacción. Esto se debe a que los compuestos de alquil-aluminio en soluciones etéreas forman compuestos más estables o sea los etearatos de alquil-aluminio.



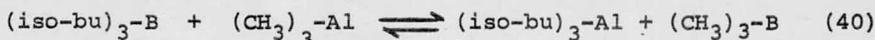
3.5 A partir de organolitio.

Los reactivos de organolitio pueden reaccionar similarmente a los reactivos de Grignard con cloruro de aluminio anhidro en hidrocarburos como disolventes para dar trialquil-aluminios libres de éter. El cloruro de aluminio añadido a etil, n-butil o terbutil litio en heptano, da el correspondiente trialquil-aluminio y un precipitado de cloruro de litio, el cual es separado por centrifugación con dificultad.

3.6 A partir de trialquil-boranos.

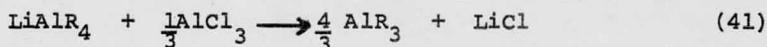
El intercambio de grupos alquilo entre boro y aluminio es fácil y ofrece una solución eficaz pero no importante para la preparación de trialquil-aluminios.

La preparación depende del desplazamiento progresivo - del equilibrio de intercambio por destilación del trialquil-borano más volátil. Por ejemplo el trimetilborano gaseoso puede ser destilado de una mezcla hirviendo de trimetil-aluminio y tributilborano, dejando tributil-aluminio.



3.7 A partir de tetraalquilaluminatos.

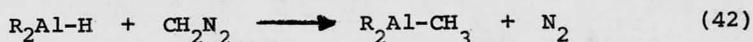
Los tetraalquilaluminatos de litio, preparados por adición de olefinas a hidruro de litio y aluminio son convertidos a trialquil-aluminios por tratamiento de $\frac{1}{3}$ de mol de cloruro de aluminio anhidro ó 1 mol de cloruro de dialquil-aluminio, o bien con haluros alcalinos y trialquil-aluminios.



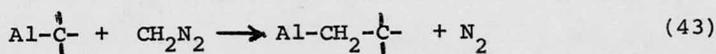
La electrólisis de organoaluminatos o reactivos de Grignard usando un ánodo de aluminio produce trialquil-aluminios y la acción de aluminio en bistetraalquil-aluminatos de magnesio se ha reportado que también produce trialquil-aluminios. ¹⁶

3.8 A partir de Diazometano.

Los hidruros de dialquil-aluminio reaccionan con diazometano para insertar un grupo metileno en el enlace aluminio-hidrógeno y producir nitrógeno.



Sin embargo el producto trialquil-aluminio inserta más grupos metileno dentro del enlace carbón-aluminio:



resultando así una mezcla de productos, el método es de poco valor práctico. Así el trietil-aluminio (0.144 moles) y (0.357 moles) de diazometano en hexano da un producto que por hidrólisis da una mezcla gaseosa de 52.8% de etano, 28.8% de propano, 14.1% de n-butano y 4.4% de n-pentano.

CAPITULO IV

ANALISIS DE COMPUESTOS ORGANOALUMINICOS

Por Cromatografía de Gases.

4.1 Método de descomposición de la muestra en dos fases por cromatografía gas-líquido para la determinación de grupos alquilo hasta butilo y grupos hidruro.¹⁷

Método alcoholólisis-hidrólisis.

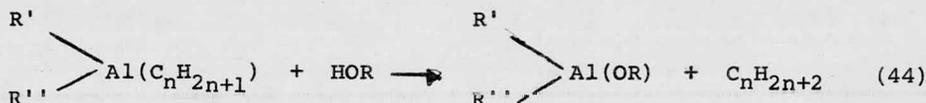
Por este método es posible la determinación de grupos metil, etil, propil, butil y grupos hidruro o cualquier combinación de estos. El método permite distinguir entre grupos nbutil e isobutil pero no entre grupos propil e isopropil.

La aproximación del método es del orden de $\pm 1.5\%$ de los resultados determinados.

Aunque el método no es rápido es un método de referencia confiable y recomendado, contra el cual la exactitud de los métodos más rápidos para determinar estos grupos puede ser comparada. Una ventaja específica del método es que pueden ser determinados diferentes grupos alquilo en la muestra.

Una muestra de peso conocido reacciona con un reactivo que da una alcoholólisis-hidrólisis en un sistema lleno con nitrógeno a -60°C . Los reactivos usados son ya sea una mezcla de solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene monoetilenglicol o hexanol puro seguido por ácido sulfúrico acuoso. La hidrólisis

y la alcoholólisis de grupos alquilo e hidruro es acompañada por la producción de gases como sigue: Un grupo alquilo de un compuesto organoaluminico produce el correspondiente hidrocarburo paraffinico de acuerdo a las siguientes reacciones:



Un grupo hidruro en un compuesto organoaluminico produce hidrógeno por la siguiente reacción:



donde R = H ó alquil.

El volumen del gas producido es medido por una bureta de gas.

La muestra del gas es entonces retirada del aparato y analizada por cromatografía de gases. Los datos obtenidos de la cantidad y composición del gas producido, son usados para calcular el contenido de alquilo e hidruro de la muestra.

El análisis del gas es realizado usando dos cromatógrafos de gases isotérmicos cada uno ajustado con una válvula de muestreo para el gas y con un circuito de muestra. Un cromatógrafo es

usado para determinar la concentración de hidrógeno, metano, etano y etileno y el otro para determinar la concentración de nitrógeno e hidrocarburos de número de carbonos igual a 3 y 4. La cantidad de cada componente presente está determinada de multiplicar el área de su pico por un factor de calibración obtenido de los resultados del análisis de las mezclas de gases estandar.

Condiciones de operación.

Cromatógrafo de gases ajustado con una válvula de muestreo de gas y circuito de muestra de 0.2ml de capacidad.

Columna: Tubo de cobre de 20 ft de longitud y 3/16 pulgadas de diámetro interior.

Empaque: 15% peso de β , β' oxidipropionitrilo sobre "Celita" (60-72 mesh).

Gas acarreador: Hidrógeno 60 ml/min a una presión de entrada de 10 psig y una presión de salida igual a la presión atmosférica.

Cromatógrafo de gases ajustado con una válvula muestreadora de gas y un circuito de 5 ml de capacidad.

Columna: Tubo de cobre de 2 ft de longitud y 3/16 pulgadas de diámetro interior.

Empaque: Silica-gel (Davidson 40-60 BS mesh).

Gas acarreador: Nitrógeno 60 ml/min; presión de entrada 3 psig, presión de salida igual a la presión atmosférica.

Desarrollo Experimental.

Algunas muestras de compuestos organoalumínicos destinados para el análisis ocasionalmente contienen un diluyente hidrocarburo. La muestra no debe contener más de 5% de hidrocarburo, pues algunos hidrocarburos líquidos disuelven cantidades apreciables del gas producido, causando recuperaciones bajas. Los hidrocarburos (diluyentes) los cuales hierven abajo de 180°C pueden ser eliminados de todos los tipos de compuestos organoalumínicos (incluyendo a los más volátiles) por destilación a presión reducida a 0.1mm de Hg a una temperatura máxima de 65°C.

Es necesario evitar el calentamiento de los materiales a más de 65°, pues a esta presión muchos de los compuestos organoalumínicos son apreciablemente volátiles. Además a temperaturas mayores de 65° puede ocurrir una descomposición de la muestra.

Cuando sea necesario se realizará el procedimiento de concentración de la muestra como sigue: Se purgará el interior del matraz de concentración de la muestra que contiene 1 ó 2 piezas de material poroso seco (para evitar la espuma durante la eliminación del disolvente), con nitrógeno por medio de un tubo de entrada. Retirándose el tubo de entrada , se tapaná y pesará el matraz. Se aplicará un purgado suave de nitrógeno a través de la rama lateral del matraz. Se tapaná el matraz y cerrará la llave de paso del brazo lateral y se volverá a pesar.

Se conecta el brazo lateral del matraz de concentración (con la llave de paso cerrada) a una bomba de vacío con una trampa fría sumergida en una mezcla de hielo seco e isopropanol mantenida a -60°C y al sistema de llaves. Se abre la llave de paso sobre el brazo lateral de concentración y entonces se sumerge en un vaso de precipitado con agua mantenido a una temperatura máxima de $55^{\circ}\text{-}60^{\circ}\text{C}$.

Se cierra la llave de paso sobre el matraz de concentración cuando el disolvente haya sido eliminado completamente y se quita el agua. Desconectando la línea de vacío del brazo lateral y uniendo la línea de nitrógeno será necesario aplicar una presión positiva de nitrógeno gradualmente abriendo la llave de paso para permitir al nitrógeno llenar el matraz. Entonces se cierra el matraz. Se le permite al matraz que alcance la temperatura ambiental y se abre la llave de paso momentáneamente para llenar con nitrógeno. Se seca el matraz con papel filtro y se vuelve a pesar. El grado de concentración logrado en la muestra es calculada del peso de la muestra en el tubo de concentración antes y después del paso de concentración.

Es importante que la contaminación de oxígeno sea evitada durante la transferencia de la muestra. Debe asegurarse de que no ocurra contaminación de oxígeno siguiendo estrictamente las instrucciones siguientes:

Debe usarse una pipeta de seguridad secada en estufa, -

purgada con nitrógeno inmediatamente antes de transferir la muestra.

Debe rodearse la salida de la pipeta con una pieza de vidrio T de tal manera que la pipeta pueda moverse arriba y abajo en la parte más larga de la pieza T. Conectándose la alimentación de nitrógeno a un brazo lateral de la pieza T.

Para pipetear la muestra se empuja la pipeta a través de la pieza T dentro del líquido. Se sumerge la punta de la pipeta ligeramente dentro de la muestra, retirándose y regresándose la muestra varias veces dentro de la pipeta. Esto asegura que la muestra tomada no está contaminada por oxígeno o humedad ocluida en la pared interna de la pipeta.

Para saber que la muestra retirada es representativa, se extrae la muestra dentro de la pipeta y se ajusta a la marca, se sube la punta de la pipeta y se lleva ligeramente arriba del líquido, después se sube ligeramente así como para producir una burbuja de nitrógeno en la punta de la pipeta. Se jala la pipeta a la mitad de la pieza T de modo de que quede dentro de la pieza T antes de quitarla del tubo de la muestra.

Rápidamente se transfiere la muestra a un matraz receptor en una manera similar. Se tapa el matraz.

El peso de un compuesto organoaluminico requerido para una determinación debe producir aproximadamente 70 ml del gas a

condiciones normales de temperatura y presión (TPN). Un peso apropiado de muestra pura puede ser calculada de la ecuación (46). Si la muestra contiene disolvente, entonces una cantidad más grande - proporcional en peso deberá ser tomada.

$$W = \frac{70 \times 1000}{22,400} \times \frac{M}{n} \quad (46)$$

donde W = peso (mg) de 100% de la muestra requerida para la determinación.

n = número de grupos alquilo por molécula del compuesto.

M = El peso molecular del compuesto.

La información sobre las cantidades de diferentes reactivos requeridos para la descomposición de algunos tipos de compuestos organoalumínicos y las condiciones necesarias para la descomposición se encuentran en la Tabla (III).

Tabla III. Reactivos para la descomposición de varios compuestos organoalumínicos.

Tipos de compuestos organometálicos a analizar	Reactivos empleados para Hidrólisis o hidrólisis-alcoholólisis
de butil-aluminio ^a	2.5ml del reactivo A añadido a la muestra a -60°C.
de propil-aluminio ^a	2.5ml del reactivo alcoholólisis-hidrólisis añadido a la muestra a -60°C.
de etil-aluminio ^a	1.5ml del reactivo C alcoholólisis añadido a la muestra a 160°C y - 1.5 ml del reactivo D hidrólisis

añadido después de calentar la muestra a +50° a 60°C.

de metil-aluminio^a

1.5ml del reactivo C alcoholísis añadidos a la muestra a -60°C y 1.5 ml del reactivo D hidrólisis añadidos después de calentamiento de 50° a 60°C.

^a- Incluyendo a compuestos trialquil-aluminios, alcóxidos de dialquil-Al, haluros de dialquil-Al e hidruros de dialquil-Al.

Para descomponer los compuestos de butil y propil-aluminio respectivamente, es necesario pipetear el volumen recomendado de los reactivos A ó B de alcoholísis -hidrólisis, respectivamente dentro del brazo lateral lleno de nitrógeno del matraz de reacción.

Debe conectarse la rama a la cabeza del matraz de reacción.

Es necesario purgar el interior del matraz de reacción previamente limpio y seco en la estufa (Deben eliminarse todas las trazas de aluminio residuales con ácido nítrico concentrado, posteriormente se lava con agua y se seca con acetona en la estufa a 120°C durante una hora), con nitrógeno usando un tubo de vidrio como entrada. Se quita la entrada y se aplica una purga de nitrógeno suave en el brazo lateral del matraz de reacción. Se debe dejar enfriar durante 10 min, entonces se cierra la llave de paso se tapa y se pesa exactamente. Se afloja el tapón, - se abre la llave de paso y se aplica una purga de nitrógeno sua-

ve. Se pipetea la muestra dentro del matraz de reacción observando las precauciones de transferencia de muestra descritas anteriormente. Se tapa el matraz se cierra la llave de paso y se vuelve a pesar. La muestra extraída para el análisis no debe contener sedimentos de zinc o de hierro porque interfieren en el análisis.

Debe eliminarse la línea de nitrógeno de la entrada e inmediatamente transferirse a la lateral del matraz de reacción. Se abre la llave de paso sobre el matraz de reacción y se remueve el tapón. Se fija el matraz de reacción a la cabeza del aparato y luego se cierra la llave de paso. Debe medirse el volumen de nitrógeno en la bureta del gas una vez igualadas las presiones por medio de la apertura de la llave que conecta a los dos sistemas, se registra la presión atmosférica y la temperatura ambiente (asegurándose de que la temperatura de la chaqueta de agua, rodee la bureta de gas y no difiera de más de 1°C de la temperatura ambiente; esto es, la temperatura del matraz de reacción) cuando las lecturas del gas hayan comenzado a tomarse.

Se une el matraz de reacción a la cabeza del aparato y se procede a la descomposición de la muestra tan pronto como sea posible para evitar la pérdida de la muestra dentro del tubo de reacción.

Después de conectar el matraz de reacción al aparato se

sumerje en un baño de isopropanol hielo seco durante 5 min. Se nivela el mercurio en la bureta del gas y el recipiente R1 cuando sea necesario.

Descomposición de compuestos butil-propil-aluminio.

Debe comenzarse la reacción goteando el reactivo apropiado a la muestra, agitando con precaución. Conforme se inicia la generación de gas, se nivela el mercurio de la bureta y el recipiente R1. Cuando la adición del reactivo es completa se quita el baño de enfriamiento y se le permite al matraz de reacción que se caliente un poco. Si la reacción comienza a ser vigorosa se controlará temporalmente sumergiendo el matraz de reacción dentro de la mezcla de enfriamiento. Cuando la reacción ha terminado se sumerge el matraz de reacción en un baño de agua y se calienta a ebullición y se mantiene hirviendo por 30 min, se nivela el mercurio de la bureta y el recipiente conforme el gas se vaya expandiendo. Se quita el baño de agua al final de 30 min y de nuevo se mantienen los niveles de mercurio constantes como el gas se comprima.

Cálculos:

Corrección a la producción de gas a temperatura y presión normales.

Volumen de gas (ml) corregido a TPN generado durante la reacción de hidrólisis o alcoholisis.

$$V = \frac{273}{760} \frac{(P_2 - P) (D + V_a)}{273 + t_2} - \frac{(P_1) (D + V_b)}{273 + T_1} \quad (47)$$

donde:

V = Volumen de gas (ml) generados a TPN.

D = Volumen (ml) del espacio muerto en el aparato, es decir, el volumen del recipiente de reacción combinado con el brazo lateral y la cabeza del recipiente de reacción. Debe determinarse D por el peso de la cantidad de mercurio el cual llena estos tres recipientes. Antes de la evolución del gas.

P_1 = Presión atmosférica (mm de Hg).

T_1 = Temperatura ambiente (°C).

V_b = Volumen de nitrógeno (ml) en la bureta del gas. Después de la producción de gas.

P_1 = Presión atmosférica (mm de Hg).

T_2 = Temperatura ambiente (°C).

V_a = Volumen (ml) de la mezcla de gases en la bureta del gas.

P = Corrección a la presión de vapor de saturación (mm de Hg) por efecto de los reactivos de glicol acuoso sobre el volumen del gas. Figura 3

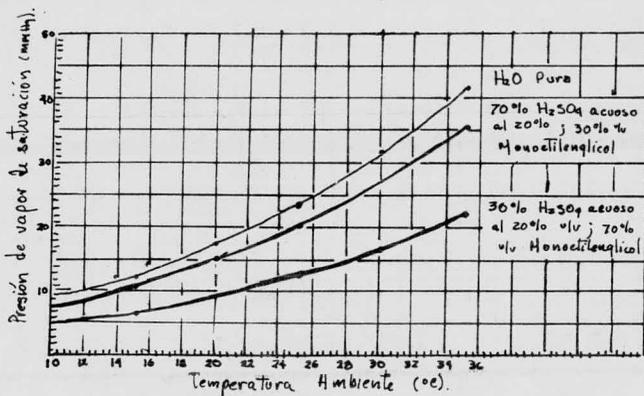


Fig. 3 Presión de vapor de saturación de reactivos de descomposición monoetilen-glicolicos acuosos entre - - 10° y 35°C.

Cálculo de la composición del gas generado.

La muestra de un gas para análisis de cromatografía de gases puede consistir de una mezcla de varios compuestos derivados de la descomposición de la muestra y que contenga nitrógeno como diluyente también.

Sea el análisis del gas cromatográfico de la muestra de gases diluidos en nitrógeno:

k% v/v del componente "A"

l% v/v del componente "B".

m% v/v del componente "C".

El resto es de nitrógeno. El análisis del gas generado durante la reacción es entonces:

$$\frac{k \times 100}{k+l+m+\dots} \% = a\% \text{ v/v del componente "A"} \quad (48)$$

$$\frac{l \times 100}{k+l+m..} \% = b\% \text{ v/v del componente "B"} \quad (49)$$

$$\frac{m \times 100}{k+l+m..} \% = c\% \text{ v/v del componente "C"}. \quad (50)$$

Cálculos de los contenidos de hidruros y alquilos de un compuesto organoaluminico:

$$\% \text{ de hidruro w/w en la muestra} = \frac{axV \times 1.008}{wx22,400} = \% \text{ w/w} \quad (51)$$

$$\% \text{ de alquilo w/w en la muestra} = \frac{bx\sqrt{V} \times M}{wx C} = \% \text{ w/w}. \quad (52)$$

donde:

a = % de hidrógeno v/v de gas generado en la reacción.

b = % de gas parafínico v/v generado en la reacción.

M = Peso molecular del grupo alquílico concernido, ej:

butil M = 57.11.

V = Volumen (ml) del gas generado corregido a TPN.

W = Peso (g) de la muestra empleada en la determinación.

c = Volumen (ml) por mol a TPN del gas parafínico concernido ej: butil c = 21,830.

Análisis del gas producido por cromatografía de gases.

Procedimiento de calibración.- Debe prepararse una serie de mezclas de gases de metano-etano y etano-hidrógeno cubriendo el intervalo de 0-100% usando la bomba para mezclado de gases. Se transfieren estas mezclas al cromatógrafo de gases usando los -

tubos de muestra.

Se analizan cada una de estas mezclas usando las condiciones descritas en la sección anterior. En el cromatógrafo primero la polaridad normal de entrada al registrador debe ser invertida hasta que el metano haya sido eluído.

Se obtienen las áreas de los picos a partir del producto, altura del pico por anchura del pico entre dos por el factor de atenuación o el factor de integración eléctrica.

Se preparan cualesquiera de las siguientes mezclas que sean requeridas empleando la bomba mezcladora de gases.

- i) 50% v/v de n-butano, propano.
- ii) 50% " de n-butano, isobutano.
- iii) 50% " de n-butano, buteno-1.
- iv) 50% " de n-butano, buteno-2.
- v) 50% " de n-butano, nitrógeno.

Se transfieren estas mezclas al cromatógrafo de gases usando los tubos muestra y se analizan.

Es necesario purgar el circuito de muestra y las dos líneas de introducción con muestra para remover todo el aire o muestras previas, después de llenarse el circuito de muestra. Se introduce la muestra en la columna de gas cromatográfica y se obtiene el cromatograma.

Cálculos de composición de un gas producido.

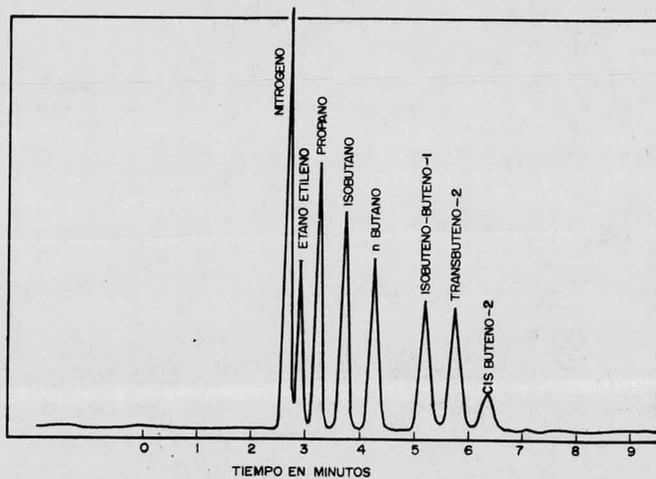


FIG. 4 CROMATOGRAMAS DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS DE NUMERO DE CARBONOS = 2,3 y 4

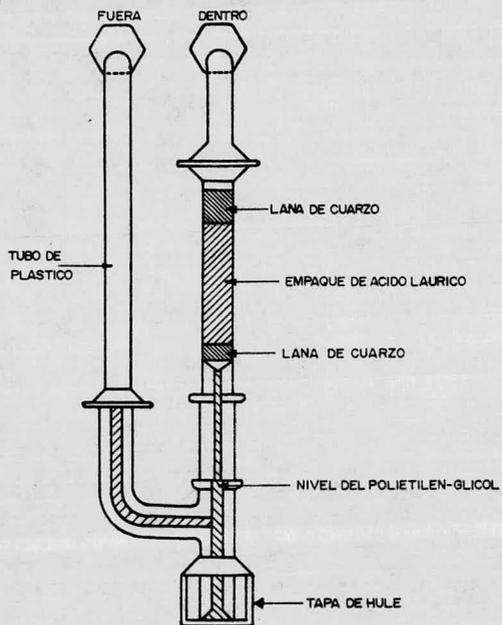


FIG. 5 PARA EL PROCEDIMIENTO DE DIJKSTRA Y DAHMEN. DETALLES DE LA COLUMNA DE DESCOMPOSICION DE LA MUESTRA CON ACIDO LAURICO

El nitrógeno y los hidrocarburos de número de carbono 3 y 4:

i) Se calcula la respuesta del nitrógeno, propano, isobutano, buteno-1 y buteno-2 relativos al n-butano a partir de la reacción:

$$\text{respuesta relativa} = \frac{\text{Area del pico del n-butano}}{\text{Area del pico del componente.}} \quad (53)$$

ii) Se multiplica el área del pico de cada componente por el factor respuesta relativa correspondiente para tener el área - correcta, Figura 4.

iii) Se calcula la concentración de cada componente de la siguiente relación:

$$\%v/v \text{concentración del componente} = (100 - [a+b+c+d] \times \frac{ACC}{ATCN + HC3 + C4})$$

donde:

ACC = area corregida del componente.

ATCN + HC3 y C4 = Area total corregida del nitrógeno más hidrocarburos de número de carbonos = 3 y 4.

a = concentración del metano % v/v

b = " hidrógeno "

c = " etano % "

d = " etileno % "

Valores de retención relativos.

Los valores de retención relativos a n-butano empleando las condiciones descritas anteriormente en el cromatógrafo primero son enlistados en la tabla siguiente:

Componente	Valores de retención relativos
Nitrógeno	0.00
Etano-etileno	0.15
Propano	0.35
Isobutano	0.65
n-butano	1.00
Isobutano-buteno-1	1.56
Trans buteno-2	1.86
Cis-buteno-2	2.29

Cálculo de la composición de compuestos en compuestos organoaluminicos.

Según se hayan obtenido los trialkil-aluminios pueden tener las contaminaciones siguientes:

Tipo de Contaminante	Principal constituyente AlR_3^a
Cptos hidruro	AlR_2H
Cptos alcoxi	$Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$
Cptos alkil diméricos	$Al(C_2H_5)_2C_4H_9$
Cptos alkil triméricos	$Al(C_2H_5)_2C_6H_9$
Posibles cptos haluro	$Al(C_2H_5)I$

Tabla (IV). Composición de varias preparaciones de aluminio
Donde a se refiere en este caso a R = etil.

a) Hidruro de dialquil-aluminio.- Cantidades pequeñas de este compuesto están en todos los tipos de los compuestos trial quílicos.

b) Alcóxidos de dialquil-aluminio.- Cantidades pequeñas de este compuesto están en los compuestos organoalumínicos por - - oxidación de grupos alquilo, por oxígeno atmosférico durante la - manufactura de los mismos.

c) Dímeros y trímeros de los compuestos de dialquil-a-
luminio.- Los grupos dímeros y algunas veces trímeros son produ-
cidos por reacciones de dimerización o trimerización las cuales -
ocurren durante la manufactura de los trialquil-aluminios. Sin -
embargo este último se presenta cuando son manufacturados a apar-
tir de otros compuestos organoalumínicos.

El método para calcular la composición del compuesto a partir de su contenido determinado en alquil, hidruro, alcóxido, dímero y trímero es ilustrado como sigue:

Análisis del trietil-aluminio puro.

Enlace-aluminio del grupo determinado	% peso
Etil	A
Hidruro	B
Etóxido	C
Butil	D
Hexil	E

entonces:

$$\% \text{ peso Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{H} = \frac{Bx(\text{peso molar de Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{H})}{(\text{peso atómico de H})} = \frac{B \cdot 86.1}{1.008}$$

$$\% \text{ peso Al(C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5) = \frac{Cx(\text{peso molar Al(C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5))}{(\text{peso del grupo (OC}_2\text{H}_5))} = \frac{Cx \cdot 30.15}{45.06}$$

$$\% \text{ peso Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9 = \frac{Dx(\text{peso molar Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9)}{(\text{peso del grupo C}_4\text{H}_9)} = \frac{Dx \cdot 142.2}{57.11}$$

$$\% \text{ peso Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_{13} = \frac{Ex(\text{peso molar de Al(C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_{13}))}{(\text{peso del grupo C}_6\text{H}_{13})} = \frac{Ex \cdot 170.25}{85.16}$$

entonces el porcentaje de grupos etilo en la muestra original unidos como hidruro, etóxido, dímero o trímero es el siguiente:

$$\frac{Bx \cdot 29.06}{1.008} + \frac{Cx \cdot 29.06}{45.06} + \frac{Dx \cdot 29.06}{57.11} + \frac{Ex \cdot 29.06}{85.16}$$

% peso de $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$ en la muestra original corregida es:

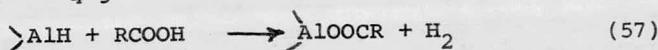
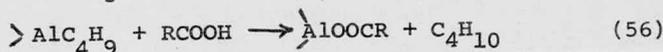
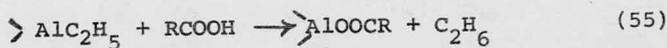
$$\left\{ A - \left(\frac{B}{1.008} + \frac{C}{45.06} + \frac{D}{57.11} + \frac{E}{85.11} \right) \cdot 2 \times 29.06 \right\} \cdot \frac{114.15}{3 \times 29.06} \quad (54)$$

donde el peso molecular del $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3 = 114.15$ y el peso del grupo etilo es 29.06 y A es el % en peso de grupos determinados en la muestra original de trietil-aluminio.

4.2 Método de Dijkstra y Dahmen basado en la descomposición de un solo paso de la muestra por cromatografía gas-lí-

quido para la determinación de grupos alquilo hasta butilo y grupos hidruro.

En este procedimiento descrito por Dijkstra y Dahmen - una solución diluída en hidrocarburo que contiene un peso conocido de muestra de organoaluminio, la cual es inyectada por medio - de una jeringa sobre una columna corta que contiene ácido láurico la cual está unida por la parte superior de la columna cromatográfica gas-líquido. Los enlaces etil, butil e hidruro del aluminio son descompuestos por el ácido láurico de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los gases olefinicos e hidrógeno son entonces arrastrados a través de la columna cromatográfica por un gas acarreador resueltos y estimados. Para determinar el volúmen total del gas producido, es añadido un compuesto marcador adecuado (n-pentano) a la muestra organoaluminica antes del análisis.

Este método describe un procedimiento para la determinación de la composición, la actividad y contenido del material activo de muestras puras de trietil-aluminio. El método también es útil para determinar la composición del trietil-aluminio en diluciones hasta 300 mmoles/l. Con algunas modificaciones senc-

llas el método es aplicable a otros compuestos de aluminio hasta triisobutil-aluminio.

Si el contenido alcoxil de muestra es superior a 0.2 moles/g entonces la actividad y el contenido del material activo debe ser corregido para el contenido de etoxilo.

La composición del material activo en una muestra de trietil-aluminio es dada en términos de hidruro de dietil-aluminio, trietil-aluminio y trin-butyl-aluminio y es expresado en porcentaje de peso molar. La actividad de una muestra de trietil-aluminio es la suma de las cantidades de moles de hidruro de dietil-aluminio, de trietil-aluminio y de trin-butyl-aluminio por gramo de muestra.

El contenido de material activo es la cantidad total de hidruro de dietil-aluminio, de trietil-aluminio y trin-butyl-aluminio expresado en porcentaje en peso del total de la muestra

Condiciones de Operación.

Cromatógrafo de gases con sección de descomposición. La sección de descomposición de la muestra consiste de un tubo de vidrio delgado que contiene 30% en peso de ácido láurico sostenido en un acarreador poroso (Sil-O-Cel, 50-80 mesh), la cual está conectada a uno de los extremos con la columna de gas cromatográfica y el otro extremo a un tapón de hule. Fig. 5. Un diagrama esquemático del aparato es mostrado en la Figura 6.

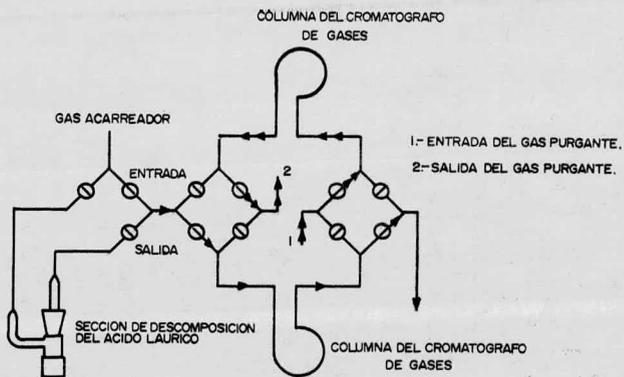


FIG. 6 CONECCIONES DE LA SECCION DE DESCOMPOSICION DEL ACIDO LAURICO Y COLUMNAS DE CROMATOGRAFO DE GASES EN EL PROCEDIMIENTO DE DIJKSTRA Y DAHMEN PARA EL ANALISIS DE COMPUESTOS ORGANOALUMINICOS.

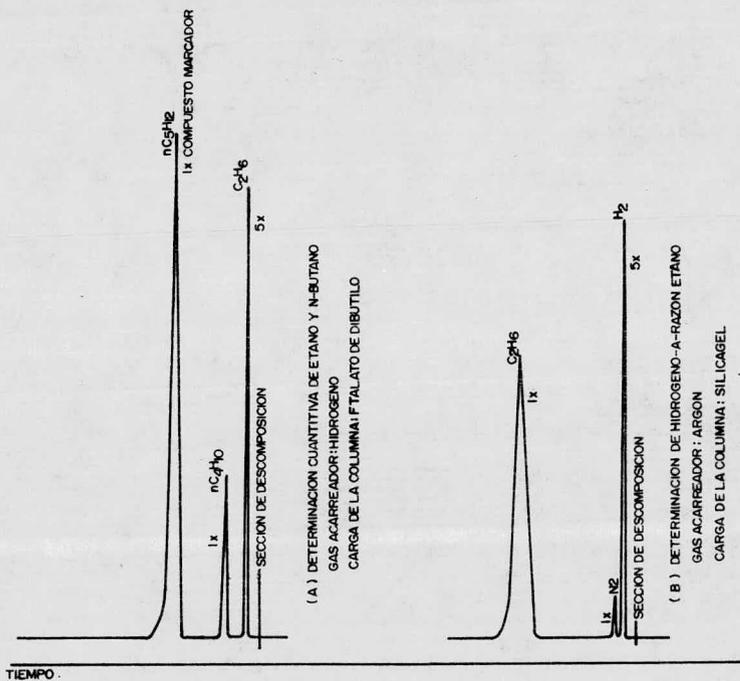


FIG. 7 CROMATOGRAMAS OBTENIDOS CON TRIETIL-AL₂ POR DIJKSTRA Y DAHMEN.

Columna: Tubo de cobre, de longitud de 1.80 m.

Empaque: 25% en peso de ftalato de dibutilo sobre Sil-
O-Cel de 50-80 mesh.

Gas acarreador: Hidrógeno.

Columna: Tubo de cobre de longitud de 0.90 m.

Empaque: Silica-gel Davidson 912.

Gas acarreador: Argón

Es necesario calcular los factores de calibración como se describe posteriormente.

Cálculo de los factores (relativos) de calibración de etano $f(e)$ y n-butano $f(b)$.

Determine las áreas específicas para nitrógeno y n-butano con hidrógeno como gas acarreador.

Calcule su razón:

$$\frac{\text{Area específica de nitrógeno}}{\text{Area específica de n-butano}} \times 100 \quad (58)$$

Si estas razones difieren por no más del 2% del valor de 51.5, los factores de calibración siguientes son usados:

$$f(e) = \frac{\text{Area específica de n-pentano}}{\text{Area específica de etano}} = 1.64 \quad (59)$$

$$f(b) = \frac{\text{Area específica de n-pentano}}{\text{Area específica de n-butano}} = 1.12 \quad (60)$$

Cálculo del factor de calibración (relativo) de hidrógeno f(h).

Determine las áreas específicas para etano e hidrógeno con argón como gas acarreador y calcule el factor de calibración f(h) de acuerdo con:

$$f(h) = \frac{\text{Area específica de etano en argón}}{\text{Area específica de hidrógeno en argón.}} \quad (61)$$

Desarrollo experimental

Para la determinación de la composición, actividad y contenido de material activo de trietil-aluminio puro, debe llenarse una botella seca de 10 ml con ciclohexano seco y libre de oxígeno y taparse con un recubrimiento de hule.

Se inserta una jeringa con una aguja seca, en el extremo superior, la cual está conectada a un suplemento de nitrógeno seco y libre de oxígeno a través de la tapa. El extremo final de la aguja llega al fondo de la botella. Se inserta una segunda aguja justamente a través de la tapa sirviendo como salida.

Es necesario purgar con nitrógeno por 10 min. Se remueven las agujas y se pesa el matraz. Rápidamente se inyecta a través de la tapa aproximadamente 0.3-0.5 ml de la muestra por medio de una jeringa la cual ha sido completamente secada con nitrógeno seco y libre de oxígeno. Antes de llenar la muestra se limpia la tapa y se vuelve a pesar.

Se pesan dentro de esta mezcla aproximadamente 0.4-0.6 ml de n-pentano(marcador interno) inyectado por medio de una jeringa. Se mezclan completamente y se procede en la misma manera que en los otros dos matraces.

Para la determinación de la composición del material activo de trietil-aluminio y sus disoluciones.

Cuando solo la composición del trietil-aluminio puro sea requerido, las diluciones tienen que ser preparadas como se describe posteriormente, omitiendo las pesadas y la adición de n-pentano. Para determinar la composición de las diluciones el procedimiento es similar y es como sigue: Se purga el matraz de 10 ml. Se introduce una muestra la cual contiene aproximadamente 3-4mmoles de trietil-aluminio por medio de una pipeta de seguridad la cual ha sido secada con nitrógeno libre de oxígeno y seco, antes de transferir la muestra. Se cierra la botella inmediatamente con un tapón de hule. Si es necesario se introduce ciclohexano libre de oxígeno en orden a obtener una dilución de 3-4mmoles/10ml.

Procedimiento para la determinación de etano-y n-butano

A la sección de descomposición se le introduce polietilenglicol hasta la parte inferior de la unión y se llena con ácido láurico sobre Sil-O-Cel. Use lubricante insoluble en hidrocarburo.

Se purga la sección de descomposición con el gas acarreador (sección de descomposición conectada). Cuando todo el aire ha sido desplazado y una línea de base es obtenida en el registrador, entonces se inyecta la cantidad requerida (0.02-0.05ml) de muestra dentro de la sección de descomposición por medio de una jeringa tomando en cuenta las siguientes precauciones: Se limpia la aguja y jeringa con acetona y se seca con nitrógeno. Se inserta la aguja dentro del matraz de la muestra y se llena lentamente. Se recomienda tomar y retirar varias veces la muestra antes de tomar la muestra definitiva. Se limpia la aguja en la parte externa con lana de algodón y se inserta en toda su longitud a través del tapón de hule. Se coloca la muestra rápidamente dentro del empacado del ácido láurico y se retira la aguja rápidamente.

Después de esperar 3 min, se deja que el gas - - - acarreador fluya a través de la sección de descomposición.

Se desarrolla el cromatograma y al mismo tiempo se registran junto con las posiciones de los accesorios del interruptor de atenuación, las unidades suplementarias de n-etano, n-butano y n-pentano la última solo para la determinación de la actividad. Los componentes emergen en la secuencia: etano (isobutano), n-butano y n-pentano. Para un modelo de cromatograma ver la figura 7.

Después de un análisis se inserta la columna purgada - con la ayuda del interruptor de la columna, reanudándose la carga de la sección de descomposición así se repite el procedimiento en la misma manera que para las otras dos diluciones de muestra en orden a obtener tres mediciones independientes.

La mayor exactitud se alcanza cuando las alturas de los picos de etano y n-pentano son mayores de 50% de la deflexión - total de la escala. Las posiciones del interruptor de atenuación normalmente son para el etano = 5, n-butano = 1 y n-pentano = 1.

Procedimiento para la determinación de la razón hidrógeno-etano.

Se procede como se indica en la sección anterior. En este caso el cromatograma es desarrollado hasta etano.

Los componentes emergen en la secuencia: hidrógeno, nitrógeno y etano. Ver figura 7 para un modelo de cromatograma.

Cálculo de la composición y actividad del trietil-aluminio puro.

Para las áreas registradas de los picos en hidrógeno, el peso de la muestra y del n-pentano, el número de mmoles etano y n-butano producidos por 1 g de muestra de trietil-aluminio son calculados por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\text{mmoles etano}}{\text{g muestra}} = \text{Me} = \frac{= f_e \times (I_e)_H \times A_e}{(I_p)_H \times A_p} \times \frac{W_p \times 1000}{W_s \times 72} \quad (62)$$

$$\frac{\text{mmoles n-butano}}{\text{g de muestra}} = M_b = \frac{f_b \times (I_b)_H \times A_b}{(I_p)_H \times A_p} \times \frac{W_p \times 1000}{W_s \times 72} \quad (63)$$

donde M_e = milimoles de etano producidas por 1 g de trietil-aluminio.

M_b = milimoles de n-butano producidas por 1 g de trietil-aluminio.

f_e = factor de calibración para etano.

f_b = factor de calibración para n-butano.

$(ie)_H$ = Area del pico de etano medida en H_2 , unidades - del contador.

A_c = Posición del interruptor atenuante para el pico del etano.

$(Ib)_H$ = Area del pico de n-butano, unidades del contador.

A_b = Posición atenuante del interruptor para el pico n-butano.

$(I_p)_H$ = Area del pico n-pentano medida en H_2 , unidades del contador.

(A_p) = Posición atenuante del interruptor para el pico del n-pentano.

W_p = Peso de n-pentano, g.

W_s = Peso de la muestra del trietil-aluminio, g.

72 = Peso molecular del n-pentano.

El número de mmoles de H₂ por gramo de muestra de trietil-aluminio son calculadas a partir de las áreas de los picos - del hidrógeno y etano medidas en argón y el número de mmoles de - etano producidas por 1 g de muestra se calcula como sigue:

$$\text{mmoles/hidrógeno/g muestra} = M_h = \frac{f_h \times (I_h)_A \times A_h \times M_e}{(I_e)_A \times A_e} \quad (64)$$

donde: M_h = mmoles de H₂ producidas por 1g de muestra.

M_e = mmoles de etano producidas por 1 g de muestra.

f_h = factor de calibración para H₂.

$(I_h)_A$ = área del pico de hidrógeno, en unidades del contador.

$(I_e)_A$ = Area del pico en etano en argón, unidades del contador.

A_h = Posición atenuante del interruptor para el pico - de hidrógeno.

A_e = Posición atenuante del interruptor para el pico - de etano.

El número de mmoles de gases producidos por 1 g de muestra (M_h , M_e , y M_b) son distribuidos sobre varios constituyentes, los cuales se asumen estén presentes en la siguiente manera:

Hidruro de dietil-aluminio = Et₂AlH

Trietil-aluminio = Et₃Al.

Trin-butyl-aluminio = Bu₃Al

Monoetoxil-dietil-Al = Et₂AlOC₂H₅.

El monoetoxil-dietil-aluminio, aunque es "inactivo", produce etano en su descomposición. Si el contenido de etoxil de la muestra es conocido, la cantidad total de etano puede ser corregida para esta contribución como sigue: $M_e - 2M_{OC_2H_5}$ donde $M_{OC_2H_5}$ es el número de multiequivalentes etoxil por gramo de muestra.

Para cada constituyente la cantidad por gramo de muestra es calculado primero en mmoles/g (M) y de esto y de su peso molecular, en mg/g (W) de acuerdo al siguiente esquema:

Tabla (V) Esquema de cálculos

Constituyente	mmoles/g de muestra	mg/g de muestra
Hidruro de dietil-aluminio	$M_H = M_{Et_2AlH}$	$M_{Et_2AlH} \times 86 = W_{Et_2AlH}$
triethyl-aluminio	$\frac{1}{3} (M_e - 2M_{OC_2H_5} - 2M_H)$ $= M_{Et_3Al}$	$M_{Et_3Al} \times 114 = W_{Et_3Al}$
Tributil-aluminio	$\frac{1}{3} M_B = M_{Bu_3Al}$ + Material act	$M_{Bu_3Al} \times 198 = W_{Bu_3Al} + W_{mat.act.}$
Material activo: Monoetoxil-dietil-aluminio	$M_{OC_2H_5} + M_{Et_2AlOC_2H_5}$ M recuperado	$M_{Et_2AlOC_2H_5} \times 130 = W_{Et_2AlOC_2H_5} + W_{recuperado.}$

Muestra total recuperada:

A partir de estos datos la composición del material activo puede ser calculada como sigue:

Composición de la parte activa:

$$\% \text{ mol Et}_2\text{AlH} = \frac{\text{MEt}_2\text{AlH} \times 100}{\text{M material activo}}$$

$$\% \text{ mol Et}_3\text{Al} = \frac{\text{MEt}_3\text{Al} \times 100}{\text{M material activo}}$$

$$\% \text{ mol Bu}_3\text{Al} = \frac{\text{MBu}_3\text{Al} \times 100}{\text{M material activo}}$$

$$\% \text{ W Et}_2\text{AlH} = \frac{\text{WEt}_2\text{AlH} \times 100}{\text{M material activo}}$$

$$\% \text{ W Et}_3\text{Al} = \frac{\text{WEt}_3\text{Al} \times 100}{\text{W material activo}}$$

Las actividades y contenido del material activo pueden ser calculados a partir de los datos obtenidos como sigue:

Actividad, mmoles/g = M material activo.

Contenido del material activo, % peso = $\frac{1}{10}$ W del material activo.

Si se desea, la actividad y el contenido de material activo pueden ser calculados directamente de las cantidades de gases producidos por 1 gramo de muestra siguiendo las ecuaciones siguientes:

$$\text{Actividad, mmoles/g} = \frac{1}{3} M_H + 3.8 (M_E - 2M_{\text{OC}_2\text{H}_5}) + 6.6 M_B \quad (65)$$

donde: MOC_2H_5 = miliequivalentes etoxil por 1 gramo de muestra.

Cálculo de la composición del material activo en el caso del trietil-aluminio y de las diluciones del mismo.

A partir de las áreas de los picos de etano, n-butano, medidas en hidrógeno y a partir de aquéllas de H_2 y etano medidas en argón, puede ser calculada la relación de n-butano a etano e hidrógeno a etano respectivamente, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{mmoles, nbutano/mmole etano} = \frac{f_b}{f_e} \times \frac{(\text{Ib})_{\text{H}} \times \text{Ab}}{(\text{Ie})_{\text{H}} \times \text{Ae}} = \text{B}$$

$$\text{mmoles hidrógeno/mmole etano} = f_h \times \frac{(\text{Ih})_{\text{A}} \times \text{A}_h}{(\text{Ie})_{\text{A}} \times \text{A}_e} = \text{H}$$

donde: f_b = factor de calibración para n-butano.

f_e = factor de calibración para etano, y de igual manera para todas las anotadas anteriormente.

A partir de la razón: hidrógeno:etano:n-butano = H:I:B, la composición de la parte activa de la muestra de trietil-aluminio se calcula:

$$\% \text{ mol de hidruro de dietil-aluminio} = \frac{3 \text{ H}}{\text{B} + \text{H} + \text{I}} \times 100 \quad (66)$$

$$\% \text{ mol de Et}_3\text{Al} = \frac{1 - 2\text{H}}{\text{B} + \text{H} + \text{I}} \times 100 \quad (67)$$

$$\% \text{ mol de trin-bu-Al} = \frac{\text{B}}{\text{B} + \text{H} + \text{I}} \times 100 \quad (68)$$



A partir de la composición del material activo en % mol de la composición en peso puede ser calculada multiplicando por los pesos moleculares y reduciendo los valores obtenidos a 100% del peso total.

El tiempo requerido para un análisis completo lleva aproximadamente a 4 hr.

4.3 Método rápido de control en una planta para análisis cromatográfico de soluciones diluídas en isopentano de etil-aluminio.

Este método es realizado para la determinación de grupos activos en soluciones de isopentano de catalizadores de alqu^{il} aluminio conteniendo hasta un 25% del catalizador. Los grupos de terminados incluyen etil, hidruro y alcóxico (ambos etóxico y butóxico).

Una pequeña muestra en solución del catalizador alqu^{il}ico de aluminio es cargada directamente a un aparato de cromatografía de gases donde es hidrolizado por el agua presente en el gas acarreador. Pudiendo ser estimados el etano producido, alcohol etílico, butílico e hidrógeno.

Condiciones de operación

Cromatógrafos de gases, instrumentos adecuados con detectores de conductividad térmica y flama de hidrógeno.

Columnas : Una columna de 20 ft de largo por 3/16 -

pulgadas de diámetro de malla molecular de 5A para hidrógeno, otra de 20 ft por 3/16 pulgadas de 20% de dimetilsulfolano sobre ladrillo molido de 60-80 mesh para etano y otra columna de 5 pies por 1/13 de pulgada de 20% de glicerol sobre cromosorb W de 80-100 mesh para alcoholes.

Gases acarreadores: Helio para etano y alcoholes (e - hidruros de sensibilidad reducida) y nitrógeno o argón para la de terminación de hidrógeno.

Desarrollo Experimental

Se coloca el aparato con una columna adecuada a 40°C - para la determinación de grupos etil e hidruro a 50-60°C para la determinación de grupos alcóxido. Se ajusta el saturador de agua para saturar el acarreador a temperatura ambiente. Después de que el aparato ha sido equilibrado, se muestrea la solución alquílica como sigue:

Se inserta una jeringa limpia, seca y enfriada, - a través de la tapa de hule sobre la botella muestra y se limpia la parte más baja de la jeringa con solución. Se extrae el émbolo hacia afuera rápidamente para eliminar las burbujas de gas. Es recomendable hacer varias purgas antes de tomar la muestra defi nitiva. Se retira la jeringa e inyecta la muestra dentro de croma tógrafo. La inyección debe ser realizada rápidamente y la jeringa retirada inmediatamente después de que el émbolo ha sido opri-

mido al máximo, tan rápido como sea posible, con el fin de evitar que las burbujas aparezcan en la jeringa antes de que la muestra sea inyectada.

En el caso en que los grupos hidruro o alcóxido sean también determinados se inyecta una muestra de 5 μ l de hidrógeno o una muestra de 1 μ l de 0.4% de alcohol etílico o butílico al .4% en n-heptano respectivamente como estandar de calibración.

Cálculos.

Se calculan los grupos etilo como porcentaje del disolvente isopentano como sigue:

$$\% \text{ etil} = \frac{100 \times \text{área del etano}}{\text{área del disolvente}}$$

Se calculan el etóxido y butóxido de las áreas observadas para la muestra y la solución estandar:

$$\% \text{ alcóxido} = \frac{0.4 \times \text{área desconocida}}{\text{área en el estandar}}$$

Se calcula el hidruro de las áreas observadas para la muestra y para el hidrógeno de 5 μ l.

$$\% \text{ Hidruro} = \frac{3.5 \times H_2 \text{ área desconocida}}{H_2 \text{ área en } 5\mu\text{l de muestra}}$$

La reproductibilidad de la determinación de etilo es aproximadamente \pm 5% del valor determinado.

4.4 Método de Stauffer Chemical Co. por cromatografía de gases por hidrólisis de la muestra.

La cantidad de gas producido o sea las moles de hidrocarburos son determinados por la hidrólisis de una muestra de peso conocido del componente organoaluminico con vapor de agua y en un sistema cerrado lleno con nitrógeno y midiendo el volumen del gas producido.

Condiciones de reacción.

Cromatógrafo de gases F&M Modelo 119C.

Columna: Tubo de cobre de 50 pies de largo, 1/4 de pulgada de diámetro externo, 3/16 pulgadas de diámetro interno, enrollado para fijar la chaqueta de vapor.

Empaque: 2,4 dimetilsulfolano sobre una malla de 35-80 cromosorb, 43:100 por peso.

Temperatura: 40°C (reflujo de cloruro de metileno).

Gas acarreador: Helio.

Presión Interna: Aproximadamente 30-35 psig.

El orden de elución de los gases producidos en la columna de dimetilsulfolano será el siguiente:

1)	Gases permanentes (H_2, O_2, N_2, CO)	4.3
2)	Metano	4.5
3)	Etano	5.1
4)	Etileno	5.5

5)	Propano	6.9
6)	Propileno	8.6
7)	Isobutano	8.9
8)	n-butano	11.2
9)	1-buteno	15.2
10)	Isobutileno	15.9

Los tiempos de retención de todos los compuestos de interés deben ser determinados periódicamente como una revisión en la columna de operación. Estos se obtienen por muestras cromatográficas de una mezcla de gases de una composición conocida que contenga todos los compuestos deseados. Una muestra equimolecular de etano, etileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, e isobutileno es satisfactoria para este propósito y puede ser obtenida comercialmente.

Desarrollo Experimental

El equipo está representado en la figura (9). Los bulbos de las buretas de 100 y 500 ml se fijan hasta que los niveles del líquido confinante estén justo hasta la llave de paso, - teniendo cuidado de que todo el gas sea eliminado de las buretas y que el líquido no permanezca en el sistema de tubos. Se cierran las buretas de tal manera que el tubo conectado horizontalmente - esté abierto.

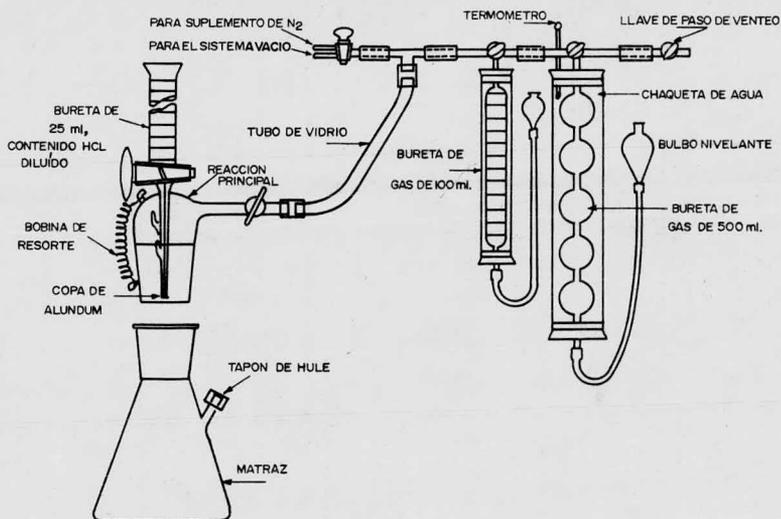


FIG. 9 ENSAMBLE DEL APARATO DE HIDROLISIS, METODO CROMATOGRAFICO HIDROLISIS-GAS DE STAUFFER.

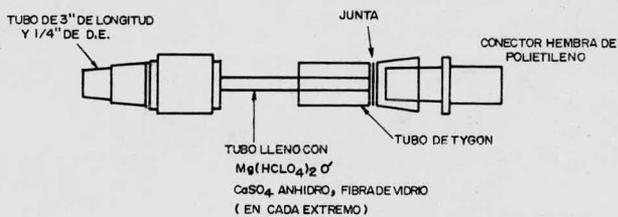


FIG. 10 TUBO CONECTOR SECANTE, METODO CROMATOGRAFICO HIDROLISIS-GAS DE STAUFFER

Es necesario tapar el tubo interior de muestra del matraz de reacción, humedeciendo la copa de alundum con unas cuantas gotas de agua destilada y teniendo cuidado de no dejar gotas de agua que puedan caer después en el matraz de reacción. - La copa humedecida debe de estar suspendida en la punta de la bureta. Se reemplaza la bureta en el matraz de reacción. La bureta debe de estar llena hasta el nivel de 10 ml o ligeramente arriba con HCl al 12%.

Alternativamente debe de estar evacuado el sistema de ensamble y purgado con nitrógeno 3 ó 4 veces para eliminar el aire. Finalmente el nitrógeno debe de introducirse al sistema a presión ligeramente superior a la atmosférica, entonces la llave de paso de venteo deberá estar abierta de tal manera que se ajuste la presión exactamente igual a la atmosférica.

Se inserta una aguja a una jeringa limpia y previamente purgada a través del sello de hule en el extremo superior de la botella o tubo de muestra, volteando el contenido de la muestra para que el extremo tapado esté hacia abajo y cuidadosamente se extrae una muestra de 0.5 ml dentro de una jeringa. Se jala hacia arriba el émbolo de la jeringa para que el líquido sea retirado de la aguja por una burbuja de nitrógeno la cual entra en la jeringa. Se retira la aguja, esperando hasta que el alquilo en la aguja deje de humear y se inserta el extremo de la misma dentro de un pequeño tapón de corcho y se pesa.

Debe bajarse el nivel del bulbo a la bureta de 500ml y abrirse la llave de paso conectada a esta bureta de gas y al sistema.

Se introduce la muestra dentro de un matraz de reacción a través de la tapa de hule, apuntando la aguja para que la muestra caiga al final del matraz. La jeringa debe drenarse por 1 - min más o menos, removiéndose y tapándose de nuevo con el mismo corcho y se pesa.

Se comienza la agitación magnética y se agita suavemente al alquilo reaccionante en el fondo del matraz. Comenzaran a subir unos humos blancos y un depósito blanco se formará en el fondo y las paredes del matraz de reacción. Se nivela el bulbo a la bureta del gas cuando sea necesario para cuidar el volumen del gas producido. Cuando la reacción es completa, que se evidencia por la desaparición de todo el alquilo líquido libre, se continúa agitando por 1 ó 2 min el matraz mientras que se quita el motor del agitador magnético de tal manera que la barra de agitación rompa tanta película sólida como sea posible. En caso de que cualquier estancamiento de líquido no fuera cubierto en este proceso se deja reaccionar hasta que desaparezca el líquido y - todo el contenido del sólido.

Si la hidrólisis pareciera cesar antes de que todo el líquido alquílico hubiera reaccionado, se añadirán unas gotas de solución de HCl a la copa de alundum, observándose después de es-

ta adición si la muestra ha dejado de reaccionar, ajustando el nivel del bulbo a la bureta del gas para mantener un vacío ligero en el sistema. Cuando la producción de los gases cesa, se deja salir más ácido clorhídrico hasta que la copa de alundum está casi llena. Se agita el matraz de reacción cuidadosamente hasta que algo del ácido está agitado dentro del reactor, se continúa la agitación y se repite hasta que suficiente ácido clorhídrico ha sido añadido para completar la descomposición. Finalmente se añaden un total de 10 ml de ácido clorhídrico. Se agita vigorosamente para que el ácido salpique arriba y a los lados del matraz para que el sólido sea humedecido y, disuelto por el ácido. Se enfría el matraz de reacción a temperatura ambiente por sumergir en un vaso de precipitado con agua a la misma temperatura como la que está rodeando a la bureta del gas de 50 ml.

Se abre la llave de paso de la bureta de gas de 100 ml. de tal manera que también esté conectada al sistema, con el nivel de su bulbo en una posición ligeramente inferior. Se nivela el bulbo en la bureta de 500 ml (al mismo tiempo que el bulbo de la bureta de 100 ml) a la marca de graduación abajo de la última del bulbo de 100 ml., esto es, completamente llena de gas. Finalmente, cuando el nivel del líquido confinante en la bureta de gas de 500 ml y el nivel de su bulbo están exactamente en la marca de graduación propia y además el nivel del líquido confinante en la bureta de gas pequeña y el nivel de su bulbo están ajusta

das a la presión atmosférica, debe registrarse el volumen del gas en la bureta pequeña y añadirse ésto al volumen del contenido en la bureta grande.

Cálculo del volumen del gas producido a Temperatura y presión normales.

$$(V - 10) \times \frac{273}{(273 + T)} \times \frac{(P_B - P_V)}{760} = V_C$$

donde:

V = Volumen del gas producido y medido a temperatura T°C y presión barométrica P_B, ml.

10 = Corrección para el volumen de ácido clorhídrico acuoso añadido, ml.

T = Temperatura de la chaqueta de agua de la bureta, °C.

P_B = Presión barométrica, mm de Hg.

P_V = Presión de vapor del agua sobre ácido clorhídrico acuoso - al 12%, mm de Hg.

V_C = Volumen del gas corregido a TPN, ml.

$$\frac{V_C}{22,400 \times W} = \text{mdes de gas/g de muestra}$$

donde:

W = peso de la muestra

22,400 = volumen molar de etano a TPN calculado de la ecuación de Van der Waals.

Cuando sea necesario calcular las moles de gas por mol de aluminio, el cálculo se haría de acuerdo a la siguiente reacción:

$$\frac{\text{Moles gas/q} \times 26.98 \times 100}{\% \text{ de aluminio}} = \text{moles gas/moles de aluminio (69)}$$

Cromatografía de gases para los gases producidos

La composición de los gases producidos, obtenida, como se describe en el método puede emplearse para este análisis considerando que los gases estén completamente mezclados.

Deben de revisarse todas las condiciones de operación, con una atenuación particular para el puente de voltaje y la velocidad de flujo, con el cromatógrafo de gases operado a equilibrio y el atenuador de pico adecuado. Se une el tubo secante al conector (figura 10) y el gas en el matraz de muestra dentro del sistema de entrada. El tubo secante evita que el vapor de agua se introduzca en el sistema de entrada a la columna cromatográfica evitando correcciones de presión de vapor innecesarias.

Cálculos.

Deben medirse exactamente las alturas de los picos de etano, isobutano, n-butano en mm. De las alturas de los picos y las curvas de calibración se obtienen la presión parcial de cada compuesto presente en la muestra del gas.

Preparación de curvas de calibración cromatográficas.-

Los gases disponibles más puros deben ser empleados en la preparación de las curvas de calibración. Aún cuando pueden utilizarse gases de grados de pureza inferiores, si sus valores de ensayo son exactamente conocidos.

Las curvas son preparadas primero uniendo un bulbo de gas conteniendo el gas calibrador al sistema interno del cromatógrafo de gases. El sistema interno es evacuado por medio de una bomba de vacío. Una presión parcial de gas de calibración es entonces admitida al sistema, la presión leída del manómetro y la muestra introducida volteando la válvula de la muestra. La altura del pico resultante es medida en mm de Hg. En general las curvas se aproximan a líneas rectas con tendencias a ser cóncavas hacia abajo. El atenuador de la señal de la celda de conductividad térmica debe de ser ajustado para dar un intervalo adecuado de escala completa para cada compuesto bajo las condiciones especificadas, los picos de etano son medidos a $1/300$ (gésimo) aproximadamente de la sensibilidad máxima. Los picos de isobutano y n-butano son medidos a aproximadamente $1/5$ (gésimo). Es necesario calibrar las presiones parciales de etano en el intervalo de 300-700 mm de Hg; para isobutano y n-butano en el intervalo de 0-25 mm de Hg. Estas curvas deben ser revisadas periódicamente.

En la preparación de las curvas para los constituyentes

de menor concentración es aconsejable preparar una mezcla diluída conocida de cada compuesto en un gas inerte, ejemplo 10% de isobutano ó n-butano en aire. Esto elimina la necesidad de medir exactamente a muy bajas presiones en el sistema de entrada. Al preparar estas mezclas, anexe un cilindro de gas puro al sistema de entrada por medio de una unión T localizada entre la barra de la válvula y la válvula de la muestra de gas unido a un tubo de muestra de gas que contiene algunos mililitros de mercurio en el punto de unión de la muestra y evacuándose el bulbo en el sistema de entrada.

Se cierra la válvula de barra a la presión deseada del gas de calibración.

Se cierra la llave de bulbo de muestra, ventilándose el sistema y removiéndose el bulbo de la muestra. Lentamente se ventila el bulbo de la muestra a la atmósfera hasta que esté a la presión atmosférica. Se agita el bulbo vigorosamente varias veces sobre un período de 20-30 min. Calculándose la composición de la mezcla por división de la presión parcial del gas entre la presión barométrica, ej:

$$\frac{\text{Presión parcial} \times 100}{\text{Presión barométrica}} = \% \text{ presión} = \text{volumen} = \% \text{ mol (70)}$$

(asumiendo el comportamiento de un gas ideal).

4.5 Determinación de otros grupos funcionales y -
elementos en compuestos organoaluminicos.

Determinación del aluminio.

El método describe un procedimiento por el cual una -- muestra de compuesto organoaluminico se descompone primeramente por la adición de un reactivo acuoso en orden a proveer un extracto acuoso en el cual el aluminio es recuperado cuantitativamente y entonces determinado complejométricamente con EDTA disódico. Este procedimiento da muy buenos resultados en la recuperación - del aluminio en todos los compuestos de organoaluminio, desde el más reactivo trietil-aluminio hasta los menos reactivos o sean - los de pesos moleculares mayores.

El método describe un procedimiento para la descomposi- ción de los compuestos organoaluminicos puros en la determinación de aluminio. Siendo también aplicable a la descomposición de - soluciones de hidrocarburos de estos compuestos.

Pueden realizarse recuperaciones completas de aluminio de compuestos que contienen grupos alquilo hasta octadecil, por este procedimiento.

Una cantidad disponible de organoaluminio puro o diluí- do es transferido dentro de un matraz de descomposición en un di- solvente adecuado (inerte). La solución es enfriada y descom- puesta por adición controlada de HCl 2N. La fase del disolven- te es entonces extraída varias veces con HCl 2 N para recuperar

cuantitativamente el aluminio, en la solución acuosa.

Es necesario purgar el matraz en donde se realizará la descomposición, con nitrógeno seco y libre de oxígeno por medio de la llave de paso. Se introducen 60 ml de isooctano seco, cerrando con el tapón y desconectando la línea de nitrógeno. Debe abrirse la llave de paso momentáneamente para desprender cualquier exceso de vapor de disolvente y pesar inmediatamente. Rápidamente se introduce una cantidad de muestra que contenga aproximadamente 250 mg de aluminio por medio de una pipeta de seguridad llena de nitrógeno. Las muestras sólidas deben ser calentadas hasta fundirlas antes de transferirlas con la pipeta previamente calentada en la estufa. Es conveniente no aplicar la purga de nitrógeno al matraz de descomposición durante la aplicación de la muestra porque algo de vapor de isooctano se perdería y causaría resultados erróneos. Al final se cierra el matraz y se vuelve a pesar inmediatamente.

Soluciones diluidas de hidrocarburos de compuestos organoalumínicos.

La muestra pesada debe ser introducida dentro del matraz de descomposición en la manera descrita anteriormente, o alternativamente un volumen conocido de la muestra puede ser adicionado dentro del matraz de descomposición por medio de una pipeta.

Los volúmenes adecuados para la descomposición de la -

muestra de soluciones en hidrocarburos de compuestos organoaluminicos son los siguientes:

Concentración de la solución diluída de organoaluminio en hidrocarburo en la muestra	Volumen de la muestra usado en la descomposición
m mol/l	ml
100	70
200	35
300	25
400	15

Desarrollo Experimental

Se conecta el embudo de separación que contenga 50 ml - de ácido clorhídrico 2N al matraz de descomposición, se llena el matraz Dewar con isopropanol y se ajusta a -50°C por adiciones de hielo seco. Se sumerge el matraz de descomposición en un baño de enfriamiento y se deja durante 5 minutos para que se enfríe. Debe abrirse la llave de paso del brazo lateral del matraz para permitir que los gases de descomposición escapen. Se añade una gota de ácido clorhídrico 2N. En algunos casos es necesario quitar el matraz de descomposición del recipiente Dewar momentáneamente para que la reacción se pueda iniciar. Una vez que la reacción ha comenzado, se sumerge el matraz de descomposición dentro del recipiente Dewar y se gira hasta que los gases se hayan

dejado de producir. La velocidad de adición del ácido puede ser acelerada usualmente después de que han sido añadidos 2 ml de ácido clorhídrico goteando. La descomposición completa de los compuestos puros es muy reactiva (hasta hexil) requiere de 10 a 15 minutos. En compuestos puros de pesos moleculares elevados la descomposición es menos reactiva y se puede hacer más rápido. Las soluciones diluídas de hidrocarburos de todos tipos de organoaluminios (menos de 400 m moles/l) pueden ser descompuestas rápidamente con seguridad.

Se retira el matraz de descomposición del baño de enfriamiento y se deja que alcance la temperatura ambiente. Si la -- reacción fuese muy violenta en un momento dado el matraz se sumerje nuevamente en el baño de enfriamiento. Se retira el embudo de separación del matraz de descomposición y se conecta a un adaptador de hule con llave de paso.

Se cierra la llave de paso del matraz de descomposición , se abre la llave de paso del adaptador y agitándose el matraz vigorosamente con movimientos rotatorios. Es aconsejable agitar las soluciones obtenidas por la descomposición de compuestos de pesos moleculares altos que son menos reactivos con un agitador mecánico por 30 min con el fin de asegurar una extracción completa del metal dentro de la fase acuosa.

Se cierra la llave de paso del adaptador y se invierte

el aparato. Se abre la llave de paso lateral y se libera la ca pa acuosa inferior a través del adaptador dentro de un matraz - volumétrico de 250 ml.

Se repite este procedimiento de extracción cuatro veces con 40ml de ácido clorhídrico 2N. Finalmente se diluye el extrac to combinado a la marca de 250 con ácido clorhídrico 2N. Esta so- lución puede ser usada para la determinación de aluminio por pro- cedimiento complejométrico.

Este es aplicable solo en ausencia de otros metales, los sulfatos y el ácido sulfúrico interfieren en la determinación y - deben de estar ausentes de la solución. La exactitud es mayor de $\pm 0.5\%$ para la determinación del contenido de aluminio.

Determinación complejométrica del aluminio.

Se toma un volumen de la solución de la cual se extra- jo al aluminio que contenga entre 30 y 60 mg de aluminio para - su determinación.

Nota para obtener un 100% de aluminio recuperado es - necesario que un 20% de exceso de EDTA disódico esté presente. Por esta razón se realiza una titulación prueba. Los datos ob- tenidos son usados para calcular el volumen de la solución de - EDTA disódico que deben ser añadidos a la titulación final.

Titulación Prueba

Se transfiere el volumen seleccionado de la solución que contenga entre 30 y 60 mg de aluminio a un matraz y se dilu-

ye a 100 ml con agua destilada. Se añade con una bureta un exceso de EDTA disódico 50% M sobre una cantidad de aluminio que se supone está presente en la alicuota (1 mg de aluminio = 0.74 ml de una solución 0.05 M de EDTA disódico).

A esta solución se añade una solución de hidróxido de sodio 10 M con una probeta de 25 ml hasta que la solución se vuelva ligeramente alcalina (rojo a un pedazo de papel congo-rojo). Debe de hacerse la prueba después de cada adición alcalina sucesiva. Se añade suficiente ácido clorhídrico 2N, para hacer la solución ligeramente ácida, entonces se añade una solución de NaOH 2N hasta que la solución esté ligeramente alcalina. Se añaden 5 ml de ácido monocloracético 2M, se agita y se añade una solución de acetato de sodio molar (el pH de la solución debe ser ahora de 3.5-3.6). Se pone dentro de un matraz y se calienta a punto de ebullición en un mechero, debe continuar hirviendo por 3 min y luego se enfría a temperatura ambiente.

Se añaden 1.5 ml de indicador Alizarín S y se retrotitula el exceso de EDTA con una solución estandar de nitrato de thorio 0.05 M hasta el punto rojo final.

Se calcula el volumen de solución de EDTA disódico que debe ser empleado en la titulación final como sigue:

$$T_{C2} = 1.2 \left(T_{C1} - \frac{T_{t1} \text{ ft}}{f_C} \right) \quad (71)$$

donde T_{C2} = volumen de solución de EDTA disódico empleado en la titulación final, ml; T_{C1} = volumen de solución EDTA disódico - empleado en la titulación prueba, ml; T_{t1} = volumen de la solución de nitrato de thorio usado en la retrotitulación; F_C = molaridad de la solución del EDTA disódico; f_t = molaridad de la solución de nitrato de thorio en la titulación final.

Titulación final

Se pipetea el mismo volumen de solución de aluminio empleado en la solución prueba dentro de un matraz de 500ml. Se añade el volumen calculado de solución EDTA disódico para proveer un exceso de 20% de este reactivo sobre el aluminio presente.

Se continua la titulación como se describe en la titulación prueba.

Contenido de aluminio:

$$\% \text{ de Al } \frac{\text{peso}}{\text{peso}} = \left(\frac{T_{C2} \times f_C - T_{t2} \times f_t}{10 \text{ peso}} \right) \times 26.97 \quad (72)$$

En el análisis de soluciones diluídas de hidrocarburo de compuestos organoaluminicos es a menudo conveniente emplear un volumen conocido de la muestra para la descomposición, más - que una muestra por peso. El resultado es entonces expresado en mmoles de compuesto organoaluminico por litro de muestra.

mmoles de organoaluminio por litro:

$$= \frac{(T_{C2} \times f_C - T_{t2} f_t) \times 100}{V} \quad (73)$$

donde T_{C2} = volumen de la solución de EDTA disódico añadidos al final de la titulación, ml; T_{t2} = volumen de la solución de nitrato de thorio añadidos en la titulación final; f_C = molaridad de la solución de nitrato de thorio; $Peso$ = del compuesto organoaluminico representado por el volumen del líquido de descomposición tomado para el análisis, g; V = volumen de compuesto organoaluminico representado por el volumen del líquido de descomposición acuosa tomado para el análisis, ml.

Nota: Interferencias generales: Los iones cloruro, - nitrato y clorato no interfieren; el calcio, bario y magnesio pueden tolerarse hasta una concentración de 40 mg por alicuota de titulación. El cobre, bismuto, manganeso, zinc, níquel y - fierro interfieren, así como ácido sulfúrico y iones sulfato los cuales pueden ser eliminados por una adición de cloruro de bario en exceso seguido de una filtración.

4.6 Método alternativo para la determinación del aluminio.

En este método los compuestos de organoaluminio son hidrolizados con ácidos sulfúrico acuoso. Un exceso de solución estandar de EDTA disódico es añadida y la solución es amortiguada

con ácido acético - acetato de amonio. El exceso de EDTA es calculado con una titulación a partir de una solución de sulfato de zinc estandar al punto final con ditizona. El contenido de aluminio de la solución a analizar puede ser calculada de la cantidad de EDTA disódico consumido.

Desarrollo experimental.

Se toma una muestra de 5ml por medio de un muestreador adecuado, arreglado por medio de una jeringa hipodérmica de 5ml con una aguja de 20 gauge, 3/4 de pulgada y se transfiere dentro de un tubo de ensayo cerrado y lleno de nitrógeno.

Se limpia y seca el tubo de ensayo. Se tapa por medio de una tapa perforada ajustada con un recubrimiento de hule. Se inserta una aguja hipodérmica con llave de paso a través de una de las aberturas en la tapa y se conecta al sistema nitrógeno-vacío. Alternativamente se evacúa y se llena con nitrógeno 2 ó 3 veces, finalmente se llena con nitrógeno bajo una presión de 0.5 libras. Se extrae la aguja hipodérmica, se lleva al tubo de ensayo y se transfiere una muestra de 5 ml por medio de una jeringa limpia y seca.

Con una pipeta se añaden 50 ml de ácido sulfúrico 1N a una botella de descomposición de 16 onzas. Se añaden 35 ml de n-heptano, enjuagando todas las partes de la botella.

Se tapa la botella con una tapa perforada fija con un

recubrimiento de hule. Se inserta la jeringa hipodérmica conectada al sistema de vacío a través de una de las entradas en la - tapa. Se evacúa hasta la presión de vapor del hidrocarburo (50 mm de Hg). Se quita la aguja y se pone la botella en una rejilla.

Se lubrica el émbolo de una jeringa limpia y seca de 2ml con grasa Sisco 300. Se instala una llave de paso y una aguja - limpia de 23 gauge, de .5 in. Se llena la jeringa con nitrógeno y se purga varias veces para eliminar el aire. Se coloca el tubo de ensayo con la tapa hacia arriba en un soporte de anillo. Se inserta la jeringa a través de la tapa. Se aflojan las pinzas y se voltea el tubo de ensayo para que el extremo de la tapa esté hacia abajo. Cuidadosamente se extrae una porción de 1.6 ml de muestra dentro de la jeringa y entonces se rota de nuevo el - tubo de ensayo para que el extremo de la tapa esté para arriba. Se jala el émbolo de la jeringa para guardar el máximo líquido - dentro de la aguja, se cierra la llave de paso.

Se retira la jeringa, y se espera hasta que el alquil en la aguja no humee más. Se inserta el extremo de la aguja dentro de un tapón de corcho limpio. Se pesa exactamente la jeringa y el contenido.

Se quita el corcho de la aguja. Algunas veces los alquilos residuales en la aguja pueden humear, cuando esto ocurre se deja hasta que el humo cese, se tapa y se pesa de nuevo. Final

mente se quita el corcho y se inserta la aguja a través de la tapa de la botella de descomposición. Se abre la llave de paso lentamente y se descarga el líquido dentro de la botella, cuando la jeringa está vacía se deja que permanezca por 1 min para que se drene. Se cierra la llave de paso y se quita la jeringa. Inmediatamente se reemplaza el corcho sobre la aguja y se pesa de nuevo.

Se agita la botella de descomposición vigorosamente hasta que todo el $\text{Al}(\text{OH})_3$ está disuelto. Se ventila la botella, se quita la protección, se abre y se transfiere el contenido cuantitativamente dentro de un matraz de 400 ml. Se enjuaga la botella con 10 ml de ácido sulfúrico 1N y luego con 2 ó 3 porciones de 10 ml de agua, añadiendo los lavados a un vaso de precipitado. Se cubre el vaso de precipitado con un vidrio de reloj, se pone sobre un baño de vapor o en una parrilla y se calienta hasta que el heptano se evapore. Se enfría la solución a temperatura ambiente, se transfiere a un matraz volumétrico de 250 ml, se afora a la marca y se mezcla con agua destilada.

Se pipetea una alícuota de 10 ml de esta solución dentro de un vaso de precipitado de 250 ml. Desde una bureta se añaden 40.0 ml de una solución estándar de EDTA. Con una pipeta graduada se añaden 10 ml de una solución buffer y 75 ml de alcohol, se añade 1 ml de solución de indicador ditizona. La solución de

be ser verde oscuro o azul brillante. Si es amarilla o verde -pálida se añade una gota y a su vez otra más de ácido acético -glacial con agitación hasta que la solución sea verde oscura o azul brillante. Se titula con sulfato de zinc hasta que la solución cambie a rojo.

Cálculos:

$$\frac{(\text{ml de EDTA } \times N) - (\text{ml ZnSO}_4 \times N)}{\text{g de muestra en una alicuota}} \times 2.698 = \% \text{ de aluminio (74)}$$

Se limpia la aguja, jeringa y llave de paso tan pronto como sea posible.

Métodos de titulaciones Conductimétrica, potenciométrica y complejométrica de la constante dieléctrica.

4.7 Titulación Conductimétrica.

Se han realizado estudios de titulaciones conductimétricas de soluciones de varios compuestos organoaluminicos en hidrocarburo con soluciones de isoquinolina y éter dietílico. El aparato usado está mostrado en la figura 11.

El hexano, ciclohexano o benceno, previamente destilados con una aleación de sodio-potasio para lograr un estado anhidro fueron introducidos dentro de la celda de titulación. El espacio de arriba del disolvente fue purgado con nitrógeno seco, libre de oxígeno a través de toda la titulación. La bureta contie

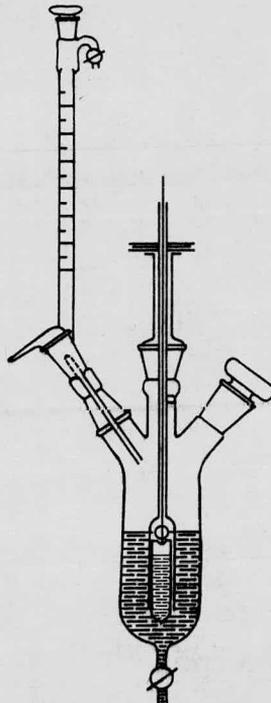


FIG. II APARATO PROPUESTO PARA LA TITULACION CONDUCTRIMETRICA DE COMPUESTOS ORGANOALUMINICOS.



FIG.12 CELDA DE MEDICION DE CONDUCTIVIDAD.

ne una solución estandar de isoquinolina ó éter dietílico en un hidrocarburo seco y es protegido con un tubo de silica-gel en el extremo superior de la bureta.

En la figura 12, se muestra la celda registradora de conductividad que consiste de dos tubos de vidrio concéntricos conectados por una pieza cruzada de vidrio. Un alambre elástico de plata se inserta contra la superficie interna del tubo y la superficie externa del tubo interno (0.1. gauge). Los dos extremos de plata llevan a través de la pieza cruzada de vidrio a afuera de la celda de conductividad. Durante la titulación la celda es agitada para mezclar la solución muestra y el titulante.

Las medidas de conductividad fueron realizadas usando un puente medidor Phillips P. R. 9,500 AC. Con este puente fue posible usar una celda medidora de conductividad con una constante de celda de $C = 6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ y resistencias entre 10^5 y 10^7 ohms que podían ser medidas con una exactitud de $\pm 0,5\%$. La temperatura de la celda de titulación y electrodos fue mantenida a temperatura constante dentro de $\pm 0.5^\circ\text{F}$ por medio de un termóstato adecuado.

En el primer experimento se describió la titulación de una muestra de trietil-aluminio altamente purificada con éter dietílico puro. En un segundo experimento el titulante éter dietílico fue reemplazado por una solución de isoquinolina en hidrocarburo. Las dos curvas de titulación son las siguientes:

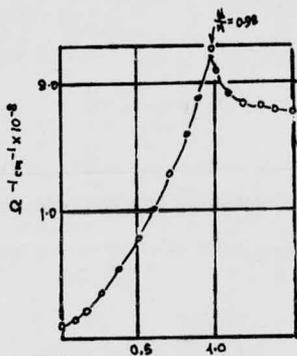


Fig. 13
Titulación Conductimétrica de trietil-Al (92% mol) con éter dietílico en benceno a 15°C

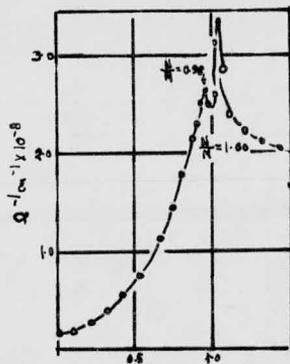


Fig. 14
Titulación Conductimétrica de una mezcla de 98% de trietil-Al + 2% de hidruro de dietil-Al con isoquinolina en benceno a 30°C

En estas dos curvas, la conductividad es graficada un función de la relación N/M (donde M son las moles de éter dietílico o moles de isoquinolina añadidos y N es el número total de moles de éter dietílico o isoquinolina que han reaccionado con el compuesto organoaluminico presente en la muestra titulada).

La curva de titulación obtenida usando eter dietílico como titulante, mostró una conductividad máxima a aproximadamente 2% antes de la relación mol $N/M = 1.0$, esto es a $N/M = 0.98$. Así la cantidad pesada de la muestra de trietil-aluminio contiene aproximadamente, 2% de un compuesto que no es tituable con éter dietílico.

En la curva obtenida de la titulación, la misma muestra de trietil-aluminio con isoquinolina, se ha visto que presenta dos conductividades máximas muy marcadas.

La primera conductividad máxima coincide con un sólo -

máximo obtenido, esto es $N/M = 0.98$ y coincide con una titulación completa de trietil-aluminio en la muestra para formar un complejo de isoquinolina-trietil-aluminio 1:1. El mínimo que ocurre entre los dos máximos obtenidos en la titulación de isoquinolina está exactamente en la relación mol $N/M = 1.0$. Este es el punto en que la solución se vuelve de amarilla a roja debido a la formación de un complejo isoquinolina-hidruro de dietil-aluminio 2:1 de color rojo.

Se concluyó sobre esta evidencia, que la muestra de trietil-aluminio consistía de una mezcla de trietil-aluminio 98% mol e hidruro de dietil-aluminio 2% mol. El éter dietílico como titulante determina solamente los compuestos de trialkil-aluminio no incluyendo a los hidruros y la titulación conductimétrica con éter dietílico o isoquinolina no determina los alcóxidos.

Procedimiento automático de titulación conductimétrica con isoquinolina.

Los mismos autores han descrito un procedimiento para un registro automático de curvas de titulación conductimétrica en la titulación de compuestos organoaluminio con solución de isoquinolina en ciclohexano.

La titulación de isoquinolina es realizada por medio de una bureta automática impulsada por un motor eléctrico de tal manera que produzca medidas iguales del titulante, la conducti-

punto final correspondiente a la formación total de este complejo 1:2 es dependiente de las condiciones de la titulación y no es un punto final confiable para la estimación de la cantidad de hidruro en la muestra. En el caso de los derivados de diisobutil-aluminio, por lo tanto, no es posible la titulación con isoquinolina para obtener una gráfica total del triisobutil-aluminio más el hidruro de diisobutil-aluminio.

Desarrollo Experimental

Se emplea ciclohexano (70 ml aproximadamente) en cantidad suficiente para cubrir los electrodos. Purgándose la celda continuamente con nitrógeno seco. Posteriormente se desconecta la alimentación de nitrógeno. Se sellan las aberturas de la celda con tapones pequeños de hule y se pesa. El volumen de la muestra seleccionado será determinado por el peso molecular del alquilo de aluminio de que se trate. En el caso de derivados etílicos se emplean 2ml de muestra y para los compuestos de butil-aluminio 4 ml son suficientes. De las muestras diluídas en hidrocarburos el análisis puede realizarse sobre bases volumétricas - por medio de una pipeta y entonces la actividad se reporta como peso/volumen.

Se conecta la celda al ensamble de titulación y los cables del conductímetro a los electrodos de la celda. Comenzándose la agitación magnética.

Se titula con isoquinolina, anotando periódicamente los

valores de la resistencia mostrados por el conductímetro. Cerca del punto final la solución de isoquinolina es añadida en alícuotas de 0.5 ml y la adición se hace gota a gota cuando se aproxima el punto final. Un buen mezclado es esencial en las cercanías del punto final y por esta razón es necesario una buena agitación entre cada adición de isoquinolina.

El punto final está determinado del análisis de la curva de titulación obtenida de graficar la conductividad (recíproco de la resistencia) de la solución en función del titulante.

Cálculos.

Pueden obtenerse dos tipos de curvas de titulación, dependiendo si contienen o no grupos hidruro.

El punto final "a" ml es determinado del punto en el cual la conductividad de la solución comienza a decaer.

El porcentaje de grupos activos alquilo en la muestra - puede ser calculado de:

$$\% \text{ de actividad} = \frac{a \times Q \times M \times 100}{W \times 1000 \times 129.15} \quad (75)$$

donde a = ml de la solución de isoquinolina usada.

Q = gramos de isoquinolina por litro de ciclohexano.

W = peso de la muestra

M = peso molecular del trialquil-aluminio.

Los alquilos de aluminio que contienen hidruros de di-

alquil-aluminio.

En el caso de las muestras de trialquil-aluminio que contienen hidruro de dialquil-aluminio como impurezas normalmente se presentan dos puntos de inflexión en las curvas de conductimetría por lo tanto, una porción de la curva representa la reacción con la fracción de trialquil-aluminio de la muestra y la segunda parte de la curva representa la reacción de isoquinolina con el hidruro. La curva de la muestra está representada en la figura 15. El volumen de isoquinolina requerido para producir la primera inflexión de la curva de titulación (b ml) representa la reacción con el trialquil-aluminio, el volumen adicional requerido para producir la segunda inflexión (c-b) representará la reacción de las impurezas de hidruro de dialquil-aluminio.

Los cálculos de la cantidad de trialquil-aluminio e hidruros presentes se siguen de acuerdo con:

$$\% \text{ de trialquil-aluminio} = \frac{b \times Q \times M \times 100}{W \times 1000 \times 129.15} \quad (76)$$

donde W = peso de la muestra

Q = peso de la isoquinolina por litro de ciclohexano.

M = peso molecular del trialquil-aluminio.

b = título de la isoquinolina al primer máximo de conductividad

(A) TRIETIL-AL PRESENTE
HIDRURO DE DIETIL-AL ÁUSENTE



(B) TRIETIL-AL E HIDRURO
DIETIL-AL PRESENTES

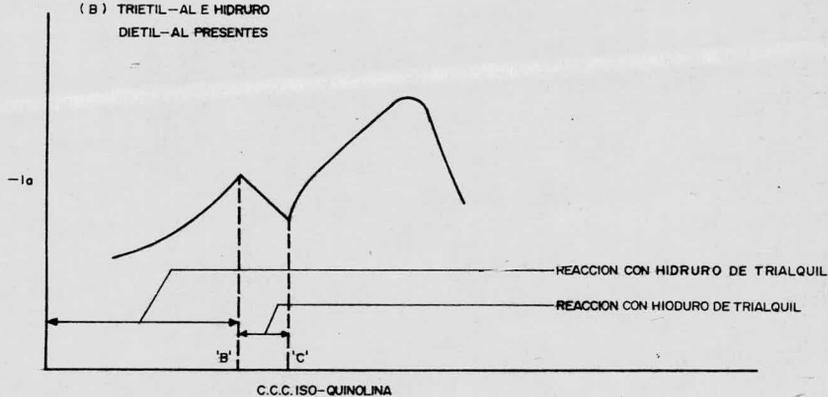


FIG. 13 CURVAS DE TITULACION OBTENIDAS EN LAS TITULACIONES DE ACTIVIDAD
CON ISOQUINOLINA DE TRIETIL-AL
(A) TRIETIL-AL PRESENTE E HIDRURO DE DIETIL-AL ÁUSENTE.
(B) TRIETIL-AL E HIDRURO DE DIETIL-AL PRESENTES.

$$\% \text{ de hidruro de dialquil-aluminio} = \frac{(c-b) \times Q \times M \times 100}{W \times 1000 \times 129.15}$$

donde Q = gramos de isoquinolina usada por 1 litro de ciclohexano

W = peso de la muestra

M = peso molecular del alquilo de aluminio (hidruro).

c-b = volumen de titulación entre los puntos de inflexión de la segunda curva.

Comparación del procedimiento de conductividad con el procedimiento de alcoholisis-hidrólisis.

Como se mencionó previamente, la titulación con isoquinolina nos permite estimar el contenido de las muestras de trialquil-aluminio e hidruro de dialquil-aluminio. La exactitud de este procedimiento fue probada al realizar titulaciones sobre varias mezclas puras de trietil-aluminio e hidruro de dietil-aluminio, las cuales habían sido analizadas por el procedimiento de alcoholisis-hidrólisis descrito anteriormente. Los resultados analíticos obtenidos por los dos procedimientos se muestran en las primeras cuatro columnas en la tabla (VI). En las últimas seis columnas los consumos de isoquinolina determinados (g de isoquinolina consumida por 100 g de muestra) de los dos constituyentes de la muestra son comparados con los consumos esperados de isoquinolina de hidruro de dietil-aluminio y trietil-aluminio contenidos -

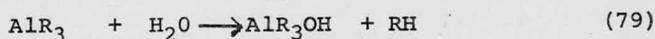
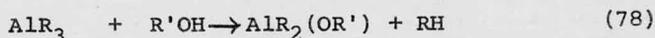
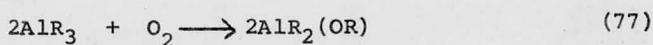
en las muestras, calculados de los datos de alcoholisis-hidrólisis.

Se ha visto que el método de isoquinolina da un alto contenido de hidruro y bajo contenido de trietil-aluminio, para muestras que contienen más del 10% de hidruro de dietil-aluminio. Cuando las mezclas contienen más del 10% de hidruro de dietil-aluminio el método de isoquinolina da un bajo contenido de hidruro (y alto contenido de trietil-aluminio). En cada análisis, sin embargo, el consumo total determinado de isoquinolina de los constituyentes de trialquil-aluminio está de acuerdo dentro de 2-8% del valor calculado de los datos de alcoholisis.

Estos resultados muestran que el procedimiento de titulación de isoquinolina no es adecuado para análisis exactos de mezclas de hidruros de dialquil-aluminio-trialquil-aluminio y tampoco distingue entre diferentes grupos alquilo y no da análisis muy exactos de los tipos de compuestos individuales presentes. Los procedimientos de alcoholisis-hidrólisis más prolongados deben efectuarse cuando se requiera un análisis exacto para estas mezclas de compuestos. El procedimiento de titulación de isoquinolina, sin embargo, da una rápida estimación y exacta del total de contenido de organoaluminicos de $AlR_3 + AlR_2H$, aún cuando la muestra contenga hasta 60% de hidruro de dialquil-aluminio. También el total del contenido de organoaluminio de catalizadores $-AlR_3 + AlR_2H$, en solución de hidrocarburo en diluciones del orden

de 50-100 moles/l, puede determinarse por el procedimiento de titulación de isoquinolina. El procedimiento es, por lo tanto, un método útil de control para probar cualquier disminución en un total del contenido de $AlR_3 + AlR_2H$ que ocurre durante el almacenamiento de las muestras diluídas en disolventes de estos compuestos.

Los compuestos trialquil-aluminios son comunmente usados como catalizadores en procesos de polimerización de olefinas, empleándose se como soluciones diluídas en hidrocarburos que se preparan diluyendo los compuestos trialquílicos puros en hidrocarburos secos bajo condiciones de nitrógeno seco y libre de oxígeno. Si durante la dilución, el catalizador se contamina con oxígeno atmosférico o con agua o alcohol presentes en el hidrocarburo diluyente, entonces los trialquil-aluminios son parcialmente convertidos a hidróxidos de dialquil-aluminios.



Con el fin de controlar la calidad y la composición del catalizador es necesario evitar tal contaminación de trialquil-aluminio puro durante la dilución. Para revisar tal inactivación parcial de trialquil-aluminio o hidruro de dialquil-aluminio durante la dilución o durante el almacenamiento subsecuen-

te de la solución se requiere un método específico para la determinación de estos compuestos sin interferencia de cualquier impureza como alcóxidos o hidróxidos presentes. Tal información no debe ser obtenida únicamente por la determinación de aluminio, dado que también incluiría a las impurezas y permanecería inalterable, aún cuando los trialkil-aluminios hayan sido altamente contaminados por oxígeno, agua o alcoholes. El procedimiento de titulación de isoquinolina es adecuado para determinar AlR_3 y AlR_2H sin interferencia de las impurezas descritas anteriormente.

4.8 Titulación potenciométrica de compuestos organoalumínicos.

Procedimiento potenciométrico de Bonitz.

Bonitz también estudió las titulaciones potenciométricas de estos compuestos con una solución estandar de isoquinolina. El aparato de titulación y el procedimiento general usado en este trabajo son las mismas que aquellas descritas para la titulación conductimétrica. Se registraron algunos cambios de potencial entre los alambres descubiertos de plata y platino en un registrador amplificador de pH. En la figura 16 se muestra una curva obtenida por titulación potenciométrica con isoquinolina de trietil-aluminio que contiene una pequeña cantidad de hidruro de dietil-aluminio. En esta curva el potencial de la solución, en

Tabla (VI) Mezclas de trietil-Al e hidruro de dietil-Al. Comparación del consumo esperado y determinado de isoquinolina.

Composición de la muestra		Consumo de isoquinolina de la muestra (g de isoquinolina consumidos / 100 g de muestra)							
Basado en alcoholólisis - hidrólisis		Basado en la titulación con isoquinolina		Calculado de los resultados de alcoholólisis			Determinado por titulación con isoquinolina		
ALEt ₃ +ALEt ₂ Bu % peso (1)	ALEt ₂ H % peso (2)	ALEt ₃ + ALEt ₂ Bu ^a (3)	ALEt ₂ H % peso (4)	Consumidos por ALEt ₃ +ALEt ₂ Bu (5)	Consumidos por ALEt ₂ H (6)	Total (7)	Consumidos por ALEt ₃ + ALEt ₂ Bu (8)	Consumidos por ALEt ₂ H (9)	Total (10)
81.5 + 11.1=92.6	0.5	85.6	6.2	102.3	0.7	103.0	96.8	9.3	106.1
89.7 + 5.5=95.2	1.2	88.2	8.8	106.4	1.8	108.2	99.7	13.2	112.9
65.4 + 16.2=81.6	8.2	86.3	7.6	88.7	12.3	101.0	97.6	11.4	109.0
67.8 + 11.7=79.5	12.3	85.9	9.3	87.3	18.4	105.7	97.1	13.9	111.0
63.3 + 9.9=73.2	21.3	82.7	10.0	80.6	31.9	112.5	93.5	15.0	108.5
54.6 + 10.6=65.2	25.8	83.8	12.0	71.3	38.7	110.0	94.8	18.0	112.8
55.8 + 4.4=60.2	31.9	69.4	25.5	67.1	47.8	114.9	78.5	38.2	116.7
21.9 + 15.0=36.9	57.5	54.8	48.0	38.4	86.2	124.6	62.0	71.9	133.9

a) Calculado como ALEt₃ ya que el procedimiento de isoquinolina no difiere entre ALEt₃ y ALEt₂Bu

milivoltios es graficada en función de la relación N/M (donde N son las moles de isoquinolina añadidas y M son las moles totales de trietil-aluminio más hidruro de dietil-aluminio en la muestra).

En la figura 17 se muestra la curva obtenida por titulación potenciométrica del hidruro de dietil-aluminio. Se ha visto que en este compuesto no cambia el potencial y es realizado hasta que la relación N/M excede la unidad. Después de este punto el potencial comienza a aumentar (ejemplo la formación de complejos 1:1 isoquinolina-hidruro de dietil-aluminio) alcanzando el valor máximo en N/M de 2.00. Entre los valores de 1.00-2.00 de M/N la solución aumenta en color debido a la formación del complejo 1:2 hidruro de dietil-aluminio-isoquinolina.

El procedimiento de titulación potenciométrica de Graevskii.

Este procedimiento es muy similar al procedimiento descrito por Bonitz, excepto que el procedimiento recomienda el uso de quinolina como titulante en vez de isoquinolina.

La muestra es disuelta en ciclohexano y titulada potenciométricamente con una solución estandar de quinolina en ciclohexano, usando electrodos de plata y platino. Las titulaciones fueron hechas en una atmósfera de gas inerte. Un potenciómetro adecuado fue empleado para medir potenciales de electrodo en las titulaciones potenciométricas.

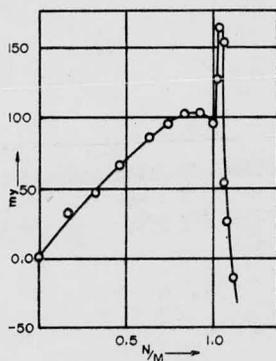


FIG.16 TITULACION POTENCIOMETRICA DE TRIETIL-AL (CONTENIENDO UNA PEQUEÑA CANTIDAD DE HIDRURO DE DIETIL-AL) CON ISOQUINOLINA EN CICLO-HEXANO A 20°C.

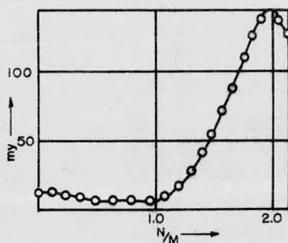


FIG.17 TITULACION POTENCIOMETRICA DE HIDRURO DE DIETIL-AL CON ISOQUINOLINA EN CICLOHEXANO A 20° C

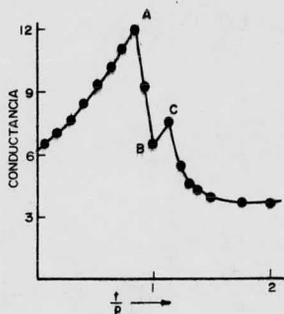


FIG.18 TITULACION CONDUCTIMETRICA CON QUINOLINA DE UNA MEZCLA QUE CONTIENE TRIETILAL, BROMURO DE DIETIL-AL, HIDRURO DE DIETIL-AL Y ETOXIDO DE DIETIL-AL.

Graevskii sugiere que en las titulaciones potenciométricas los cambios en potencial de electrodo en los puntos finales son considerablemente más distinguibles que los máximos de conductividad. Esto fue hecho especialmente para halogenuros de alquilo de aluminio. El crecimiento de conductividad de su valor original al primer máximo (figura 18) puede ser explicado por la formación de complejos menos conductores que conducen entre quinolina y trietil-aluminio o bromuro de dietil-aluminio. En este primer máximo $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ son completamente titulados. La disminución subsecuente en conductividad es debida a la formación de complejos que no conducen $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ -quinolina 1:1, el cual por un exceso de adición de quinolina es convertido en un complejo 1:2 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ -quinolina y la conductividad del sistema aumenta de nuevo. La posición del segundo máximo corresponde a una completa conversión de hidruro de dietil-aluminio en su complejo 1:2 quinolina. Una adición posterior de quinolina hace decaer la conductividad de la mezcla ya que la quinolina no es conductora.

Graevskii realizó una titulación potenciométrica de quinolina de una mezcla equimolecular de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (o sea, sesquicloruro de aluminio). Esta mezcla no puede ser estudiada conductimétricamente, debido a la formación de un precipitado cristalino con quinolina en ciclohexano como disolvente (probablemente el complejo dicloruro de etil-aluminio-quinolina

lina). La formación de este precipitado causó una notable baja en la corriente a través de la celda conductimétrica debida al incremento marcado en la resistencia entre los electrodos. Por otro lado, la curva potenciométrica (figura 19) mostró una inflexión muy marcada en el punto correspondiente a una razón mol de quinolina a aluminio igual a 0.5, indicando la formación de un complejo.

Procedimiento de titulación potenciométrica de Farina y colaboradores.

Bonitz mostró la posibilidad de seguir la reacción que ocurre cuando varios compuestos organoalumínicos son titulados con solución de isoquinolina midiendola diferencia de potencial entre los electrodos de platino y plata sumergidos en la misma solución. Experimentos mostrados por Farina mostraron que el cambio del potencial no es siempre detectable en el caso de compuestos organoalumínicos conteniendo grupos hidruro unidos al aluminio. También encontraron que algunas de las curvas de titulación obtenidas al realizar las titulaciones de compuestos organoalumínicos con isoquinolina bajo estas condiciones son inadecuadas para la detección exacta de titulación en los puntos finales.

Farina y colaboradores sugieren que las curvas de titulación superiores sean obtenidas si el sistema de electrodos de plata-platino propuesto por Bonitz es reemplazado por un sistema

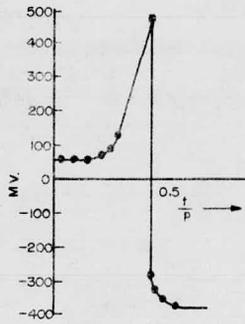


FIG. 19 TITULACION POTENCIOMETRICA CON QUINOLINA DE UNA MEZCLA EQUIMOLECULAR DE CLORURO DE DIETIL-AL Y DICLORURO DE DIETIL-AL (SESQUICLORURO DE ALUMINIO) MOSTRANDO FORMACION DE COMPLEJOS.

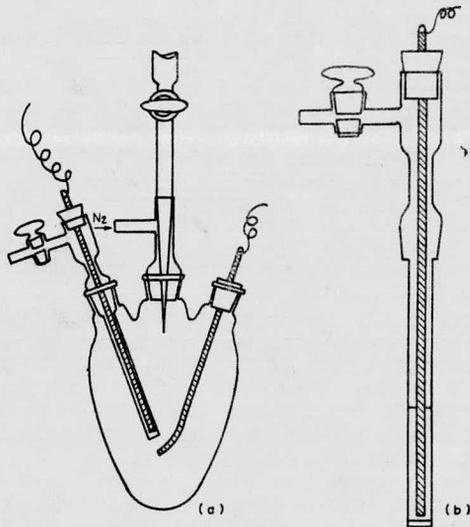


FIG. 20 (a) CELDA DE TITULACION PROPUESTA POR FARINA
(b) ELECTRODO DE REFERENCIA PROPUESTO POR FARINA

de electrodos que consisten de una varilla de aluminio como electrodo de titulaci3n y una varilla de aluminio sumergida en una soluci3n de trietil-aluminio como electrodo de referencia. El electrodo de referencia se pone en contacto con la soluci3n muestra de organoaluminio por medio de un disco poroso como se muestra en la figura 20 (b).

Farina prob3 este procedimiento con gran variedad de compuestos organoaluminicos de alta pureza. Los compuestos organoaluminicos fueron disueltos en benceno o heptano seco en una celda conectada al electrodo de referencia como se muestra en la figura 20(a). El electrodo de titulaci3n de varilla de aluminio fue sumergido en una soluci3n muestra y la titulaci3n se realiz3 con una soluci3n diluida anhidra de isoquinolina de una manera muy lenta. Farina encontr3 bajo estas condiciones, la presencia de inflexiones muy marcadas en el punto final durante la titulaci3n de trietil-aluminio puro, figura 21. La gota final hace que el potencial tenga una caida total que ocurre en el punto final y que de esta manera la titulaci3n sea apreciable (300-600mV/cm³). El procedimiento fue probado en un gran n3mero de compuestos puros hasta el isobutil-aluminio. Obtuvo rupturas de punto final muy marcadas, que correspondian a purezas de - - 99-99.6% con una reproducibilidad de $\pm 0.2 - \pm 0.4$ porciento de los resultados determinados.

Este trabajo enfatiz3 la importancia de asegurar que -

ambas muestras de disolvente y titulante estuviesen completamente anhidras ya que la actividad de los trialquil-aluminios disminuye a la razón de 1.1 mol por mol de agua presente . Además - mostró que los alcóxidos de dialquil-aluminio no son determinados por este procedimiento de titulación potenciométrica y que su presencia tampoco afecta al análisis de los trialquil-aluminios.

Procedimiento de titulación potenciométrica de Nebbia.

En sus estudios de los complejos con isoquinolina Bonitz mostró que la titulación de compuestos organoaluminicos pueden - ser realizados ya sea potenciométricamente o conductimétricamente; para titulaciones potenciométricas Bonitz usa una celda con electrodos de plata-platino y emplea un agitador electromagnético en la muestra en una atmósfera inerte.

Farina y colaboradores no obtienen un cambio de potencial particularmente alto usando el sistema de Bonitz; por dicha razón usaron el electrodo de referencia de aluminio-trietil-aluminio, dando un aumento a cambios considerables en el potencial, pero el restablecimiento del potencial después de cada adición de reactivo fue relativamente lento.

Nebbia y Pagani volvieron a examinar la celda de plata-platino diseñada por Bonitz. Ellos usaron en vez de electrodo de plata un electrodo que tiene una gran superficie escudada y de gran protección especial. Con este electrodo es posible obte-

ner diferencias en el potencial de 250-400 mV en titulaciones con isoquinolina. También se alcanza inmediatamente un potencial estable siguiendo cada adición de reactivo.

Nebbia y Pagani establecieron que la isoquinolina distribuida por los manufactureros no siempre está pura y que en lugar de un cuidadoso secado y destilación fraccionada subsecuente, la pureza de la isoquinolina es determinada por titulación con ácido perclórico normal en ácido acético glacial usando indicador cristal de violeta (o potenciométricamente) y se encontró que era diferente de la isoquinolina teórica y difería de parte en parte de isoquinolina. Por esta razón Nebbia y -compañeros trataron de encontrar bases terciarias en vez de isoquinolina para la titulación de compuestos organoaluminicos.

Los resultados que ellos obtuvieron usando una solución de trietil-amina en benceno fueron muy satisfactorios, aunque - las diferencias del potencial fueron menores que aquéllas obtenidas con la isoquinolina (100-150 mV). Además, la naturaleza higroscópica de las soluciones de trietil-amina y la volatilidad de la base causó problemas.

Por esta razón los experimentos fueron realizados con derivados de piridina (omitiendo la piridina por su gran dificultad para secarla). Los experimentos fueron hechos con α , β y γ metil piridinas, 2etil piridina, 2,5 metil,etil piridina, 2,4,6 trimetil piridina y 2,6 lutidina . Todas estas bases de

punto de ebullición alto dieron excelentes resultados particularmente la piridina di y trisustituída, las cuales podían ser purificadas fácilmente por fraccionamiento cuidadoso y sus soluciones en benceno podían guardarse anhidras y estables por largos períodos de tiempo, sin cambio en la titulación, además estas bases podrían ser normalizadas fácilmente y con un grado de precisión excelente por titulación con ácido perclórico en solución de ácido acético.

Las titulaciones fueron realizadas usando diferentes bases de piridinas en muestras de trimetil-aluminio, trietil-aluminio, triisobutil-aluminio dietilmonocloro-aluminio y monoetildicloro-aluminio. Los complejos organoalumínicos-base formados fueron en la razón mol 1:1.

Para estos experimentos Nebbia Y Pagani emplearon un aparato de titulación automática. Las titulaciones fueron realizadas en ausencia de aire. El matraz de reacción tenía 5 entradas esmeriladas. Los dos electrodos equipados con juntas esmeriladas fueron introducidas dentro de las entradas y una corriente de argón fue introducida dentro de la tercera. Durante toda la titulación el gas estuvo conectado y servía de agitación de la solución. La cuarta entrada esmerilada fue usada para introducir el reactivo de titulación por medio de una bureta graduada en divisiones de 0.05 ml. La cual fue preservada de la hu-

medad atmosférica. La muestra a analizar fue introducida a través de la quinta entrada esmerilada.

Antes de la introducción de la muestra, los electrodos mostraron un potencial inestable; esto era debido a la estática del electrodo generada por la fricción durante el proceso del limpiado de la celda. Sin embargo, tan pronto como la muestra fue introducida dentro del disolvente de titulación, la aguja del potenciómetro inmediatamente se estabilizaba y la titulación podía ser completada en 5 min, con un cambio en el potencial de 250-400 mV en el punto final de la reacción. (similar a la obtenida en la de isoquinolina).

Todo el reactivo y disolventes estaban completamente anhidros. Las titulaciones fueron realizadas con soluciones de alquil-aluminio de 10-30% en heptano o en benceno. Se necesitaron aproximadamente de 5-10ml de muestra en la titulación y ésta fue realizada con una solución de 0.5 N de bases terciarias. Los errores más grandes obtenidos en las dos titulaciones repetidas fueron \pm 0.1-0.2%. Para estandarizar la base hubo necesidad de titularla con una solución de ácido acético glacial y ácido perclórico 0.1N. El punto final fue detectado potenciométricamente o usando un indicador de cristales violeta.

Algunos ejemplos de titulaciones de compuestos organoaluminicos con algunas bases de piridina se muestran en la figura (22).

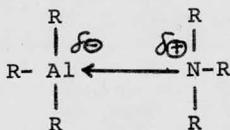
Se puede apreciar que curvas excelentes de titulación fueron obtenidas y que los cambios en potencial involucrados son apreciables.

4.9 Titulaciones complejométricas de la constante dieléctrica de compuestos organoaluminicos.

Procedimiento de Hoffmann y Tornau.

Estos investigadores señalaron que debido a la tendencia de los compuestos trialquil-aluminio a aceptar un solo par de electrones, formarían los compuestos bien definidos "donador-aceptor" los cuales tendrían un gran momento dipolar. Una producción considerable de calor también acompañaría la formación de estos compuestos.

En estos compuestos "donador-aceptor", el donador (ej. una amina terciaria) provee ambos electrones que unen a la molécula aceptor (trialquil-aluminio) perturbando así la simetría de la carga. El donador se vuelve cargado parcialmente positivo y el aceptor cargado parcialmente negativo.



Esto trae como consecuencia el cambio de distribución de cargas haciendo a la molécula asimétrica, produciendo un gran momento

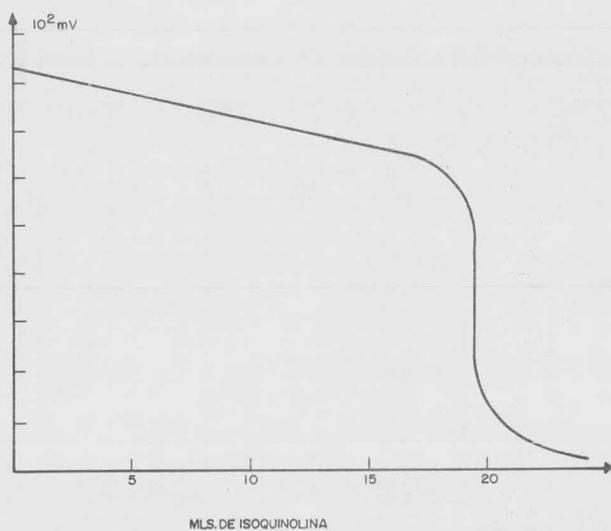
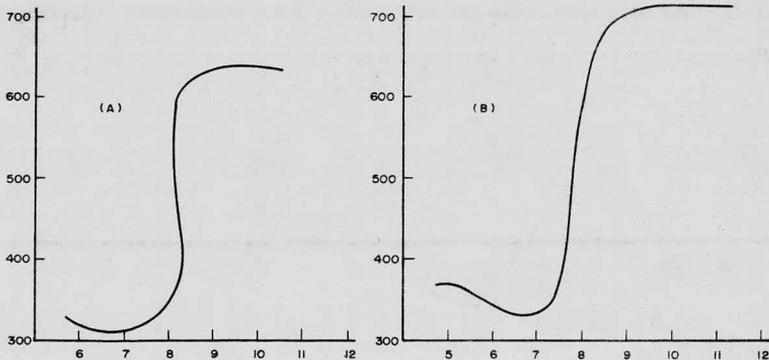


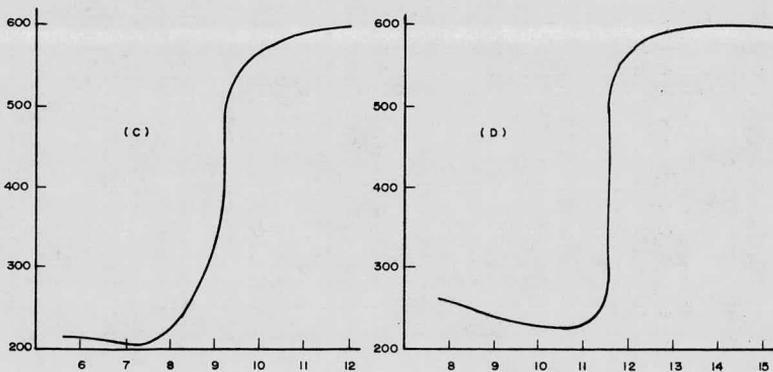
FIG. 21 TITULACION POTENCIOMETRICA DE 0,646 g. DE TRIETIL-AL ALTAMENTE PURIFICADO CON ISOQUINOLINA ESTANDAR (0,285 molar).



mEq. AÑADIDOS DE BASE TITLANTE.

FIG. 22 TITULACION POTENCIOMETRICA DE COMPUESTOS ORGANODALUMINICOS POR EL PROCEDIMIENTO DE NEBBIA Y PAGANI.

- (A) TITULACION DE TRIETIL-AL CON 2,4,6-TRIMETIL-PIRIDINA.
 (B) TITULACION DE CLORURO DE DIETIL-AL CON 2,5-METIL-ETIL PIRIDINA.
 (C) TITULACION DE TRIETIL-AL CON 2-ETIL-PIRIDINA.
 (D) TITULACION DE CLORURO DE DIETIL-AL CON α -PICOLINA



mEq. AÑADIDOS DE BASE TITLANTE.

dipolar del orden de 4-6 Debye.

Los complejos DA formados entre un compuesto de trietilaluminio y una molécula donadora son destruidos por contacto con el oxígeno en agua para formar compuestos menos polares. Así en la figura 23 se puede observar un efecto sobre un momento dipolar realizado por pasar oxígeno dentro de una solución en ciclohexano de complejos donador-aceptor trietilaluminio y trietilamina. Se ha visto que la formación del etóxido de dietilaluminio es acompañada por una rápida disminución en la constante dieléctrica.

Consideraciones de este tipo llevaron a Hoffmann y Ternau al desarrollo de sus técnicas de titulaciones de constante dieléctrica para la estimación de compuestos organoaluminicos los cuales forman complejos DA de un alto momento dipolar con moléculas donador adecuadas.

La titulación de esta constante dieléctrica fue realizada en el aparato mostrado en la figura 24. Que consiste de un recipiente de titulación ajustado con termostato y con un agitador magnético conteniendo aproximadamente 50 ml de disolvente seco y un peso conocido de la muestra organoaluminica con nitrógeno o argón puros. La celda de medición de la constante dieléctrica consiste de un condensador de inmersión de plata - oro recubierto de teflón de exactamente 7pF de capacidad efectiva usado en -

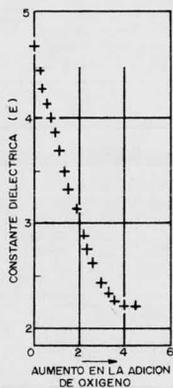


FIG. 23 DISMINUCIÓN EN LA CONSTANTE DIELECTRICA ACOMPAÑADA DE LA DESTRUCCION DEL COMPLEJO DE TRIETIL-AL-TRIETIL A MINA POR EL PASO DE OXIGENO (EN HEXANO A 25°C)

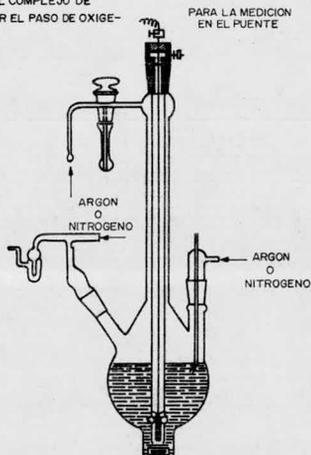


FIG. 24 MATRAZ DE TITULACION DE LA CONSTANTE DIELECTRICA PROPUESTO POR HOFFMANN Y TORNAU.

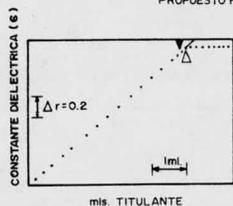


FIG. 25 TITULACION DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE 5.71 g. (28.8 mmoles) DE TRIBUTIL-AL PURO EN 50 g. DE CICLOHEXANO CON TRIETILAMINA A 25°C. ARRIBA DEL PUNTO FINAL (V) 3.97 ml (28.4 mmoles) DE DONADOR FUERON CONSUMIDOS (98.7% DE PUREZA)

conjunción con un Decámetro. Con este aparato es posible medir las constantes dieléctricas en el intervalo de 1-7 Debye. La solución titulante donador es añadida a la solución de la muestra organoaluminica a una velocidad uniforme por medio de una bureta de pistón impulsada por un motor. La bureta está sincronizada con un registrador de motor adecuado el cual grafica automáticamente una curva del volumen de solución de titulante donador añadida a la muestra, contra la constante dieléctrica.

En la figura 25 se muestra la curva de titulación de la constante dieléctrica de trin-butyl-aluminio. Al parecer la constante dieléctrica de la solución muestra se incrementa notablemente hasta que toda la muestra organoaluminica es complejada con el donador. De este punto final en adelante hay solo una ligera variación en el cambio de la constante dieléctrica.

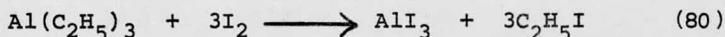
Hoffmann y Tornau aplicaron su procedimiento al análisis de una mezcla de hidruro de diisobutil-aluminio (aprox 93% mol) y triisobutil-aluminio (aprox 7% mol). Empleándose el din-butyl-éter como titulante donador en este caso. Se nota en la figura - 26 que la inflexión es obtenida y que corresponde a 9.4% en peso del triisobutil-aluminio de la muestra. En el caso de efectuar una adición en exceso de éter, la pendiente de la curva disminuye; de hecho la titulación continua más allá de la adición teórica del éter equivalente para completar la reacción de hidru

ro de diisobutil-aluminio de la muestra. Esto se debe a que el etearato del hidruro de diisobutil-aluminio es formado cuantitativamente solamente en presencia de un gran exceso de éter. Solamente el componente de triisobutil-aluminio de esta mezcla está determinado, por la titulación de la constante dieléctrica con éter di-n-butílico.

4.10 Método iodométrico para el análisis de compuestos organoaluminicos.

Anteriormente se han descrito varios métodos gasométricos para la determinación de grupos alquilo unidos al aluminio hasta butilo y grupos hidruro en compuestos organoaluminicos puros y sus soluciones en hidrocarburos. Estos métodos, aunque son capaces de dar excelentes resultados sobre la composición detallada de la muestra, son, sin embargo, frecuentemente muy complejos y largos para su uso en el control de una planta. Para los propósitos de control en una planta se requiere frecuentemente analizar soluciones por métodos relativamente simples, rápidos y sensibles.

Bartkiewics y Robinson han mostrado que una solución de hexano de trietil-aluminio consume iodo de acuerdo a la siguiente ecuación:



Esta reacción forma la base de un método rápido y sensible para el análisis de compuestos organoalumínicos.

El tolueno se escogió como disolvente para un reactivo de iodo debido a su estado inerte hacia los compuestos organoalumínicos y a la alta solubilidad del iodo en dicho disolvente. Una solución de 0.4N de iodo en tolueno anhidro fue usada a través de todo el experimento descrito. Los primeros experimentos de iodación fueron realizados con soluciones al 5% de una solución de cloruro de dietil-aluminio disuelta en tolueno anhidro. Algunos volúmenes diferentes de esta solución fueron pipeteados dentro de los matraces de reacción purgados con nitrógeno. La muestra fue transferida por medio de una pipeta de seguridad purgada con nitrógeno. Un volumen fijo de (50 ml) de reactivo de iodo 0.4N se añadió entonces a cada mezcla de reacción, se dejó reaccionar por 5 min, añadiéndose ácido acético acuoso a la mezcla de reacción, y el exceso de iodo fue determinado por titulación con solución de tiosulfato de sodio.

Los consumos de iodo fueron graficados en función del volumen de solución de cloruro de dietil-aluminio utilizado, - figura 27 (procedimiento A). Se vio que los consumos de iodo de varias muestras no son directamente proporcionales al volumen de la muestra tomada como se esperaría si ocurriera una iodación cuantitativa en el compuesto organoalumínico. Una línea dibuja-

da hacia los puntos experimentales interseca la muestra en el eje del volumen en un valor positivo, indicando que a bajos consumos de iodo se obtienen en estas determinaciones.

Se creyó que los bajos consumos de iodo que eran obtenidos en estos experimentos eran causados por la presencia en el iodo reactivo de una pequeña cantidad de impureza la cual, como el iodo reaccionaba con los grupos alquilo del cloruro de dietil-aluminio.

Se ha visto figura 27 (procedimiento B) que altos consumos de iodo son obtenidos cuando el orden del mezclado de la solución de cloruro de dietil-aluminio y iodo es invertida, esto es cuando el iodo es pipeteado dentro del matraz de reacción primero y entonces la solución de la muestra es añadida. Estas condiciones son presumiblemente menos favorables para la ocurrencia de la reacción. Sin embargo, las impurezas presentes en el reactivo de iodo afectan los consumos de iodo. El efecto de las impurezas presentes en el reactivo de iodo sobre la determinación fue eliminado usando un procedimiento de titulación doble. Este procedimiento de corrección, descrito posteriormente, es independiente de la identidad química de la impureza en el iodo.

Los consumos de iodo (denotados por I_1g y I_2g) de dos volúmenes diferentes (V_1ml y V_2ml) de la solución muestra son determinados. El mismo volumen de reactivo de iodo es usado -

en cada determinación, y por lo tanto, la misma cantidad de impureza es introducida dentro de la mezcla de reacción en cada determinación. El consumo correcto de iodo de $(V_1 - V_2)$ ml de solución muestra es, así, igual a $(I_1 - I_2)$ g de iodo.

Estequometría de la iodación de compuestos organoaluminicos.

La estequometría de las reacciones que ocurren durante la iodación de soluciones de isoctano de especies relativamente puras de varios compuestos organoaluminicos han sido (grupos etil, propil, butil y alcóxido) determinados en estas muestras - por el primer procedimiento.

Los grupos alquilo superiores al butilo fueron determinados por un procedimiento en el cual una solución en tolueno del compuesto organoaluminico es descompuesto a -60°C por la adición de una solución diluída de ácido acético glacial en tolueno. Entonces es añadida una solución de hidróxido de sodio. Las parafinas líquidas producidas por la hidrólisis de grupos alquilo superiores son entonces determinadas en la fase separada del tolueno por cromatografía gas-líquido.

Después de haber hecho el análisis del consumo de iodo en cada compuesto se vió que cada grupo alquilo consume 1 mol de iodo en los compuestos de trialquil-aluminio, se observó lo mismo para cloruros de dialquil-aluminio, pero se notó que en los -

compuestos de tipo alcóxido variaba consumiendo 0.625 moles de iodo por cada grupo alquilo.

La reproducibilidad del método en la determinación de iodo consumido fue llevada a cabo mediante un análisis estadístico. Las cantidades de iodo consumidas fueron determinadas usando seis volúmenes diferentes de muestra de soluciones diluídas de tres compuestos organoaluminicos típicos.

Análisis de soluciones de compuestos organoaluminicos en hidrocarburos.

El contenido de catalizador en soluciones diluídas de varios compuestos trialquílicos en hidrocarburos fue determinada iodométricamente y también por el procedimiento de titulación conductimétrica con isoquinolina. El contenido de aluminio de estas muestras también fue determinado. Se ha visto que hay un acuerdo razonablemente bueno entre los métodos de isoquinolina y iodométrico, además que el método iodométrico se aplica a soluciones de concentraciones tan bajas del orden de 20 mmoles/l de catalizador.

Las preparaciones comerciales de trialquil-aluminio usualmente contienen pequeñas cantidades de alcóxido de dialquil-aluminio como impureza la cual es producida por la contaminación con oxígeno durante su síntesis. El método de la isoquinolina determina solamente el contenido de trialquil-aluminio "activo"

de la muestra ; la determinación del aluminio incluye ambos - - trialquil-aluminio "activo" y alcóxido de dialquil-aluminio "inactivo" (como impureza). La presencia de pequeñas cantidades de alcóxido de dialquil-aluminio en compuestos de trialquil-aluminio causa una pequeña interferencia en la determinación iodométrica del último. El número de iodo determinado de una solución conocida que contiene 180 mmoles de compuesto de trialquil-aluminio por litro y 20 mmoles de alcóxido de dialquil-aluminio por litro, (es decir un contenido de organoaluminio que contiene 10% de derivado alcóxido) indica un contenido de trialquil-aluminio de - 187 mmoles/l, es decir, aproximadamente el 4% superior de la cantidad añadida del compuesto de trialquil-aluminio. La pequeña cantidad de alcóxido de dialquil-aluminio usualmente presente en compuestos de trialquil-aluminio no interferiría apreciablemente la determinación iodométrica de éstos últimos.

Una determinación frecuentemente se realiza en 30 min.

Desarrollo Experimental.

Si la muestra contiene más del 20% de compuesto organoaluminico es necesario diluirla antes del análisis. En este caso se diluye con isooctano de la siguiente manera: se pipetea 20 ml de isooctano seco dentro de un matraz volumétrico de 100 ml con una entrada de nitrógeno por medio de un brazo lateral con el fin de mantener el sistema bajo una atmósfera inerte. Se abre

la llave de paso y se aplica una purga de nitrógeno suave. Se transfiere suficiente muestra dentro del matraz volumétrico por medio de una pipeta de seguridad para dar una concentración - - aproximada del 20% o menos de compuesto organoaluminico en la - solución diluída. Se afora hasta 100 ml con isooctano seco con una pipeta, se tapa el matraz y se cierra la llave de paso. Se - desconecta el nitrógeno del brazo lateral y se mezcla el contenido completamente y se efectúa el análisis de la muestra de la siguiente manera:

Por medio de una pipeta ajustada con un bulbo de succión de hule se transfieren 50 ml del mismo lote de iodo dentro de dos matraces de reacción de 250 ml secados en horno y equipados con agitadores de vidrio. Se aplica una purga suave de nitrógeno para desplazar el aire de los matraces. Los agitadores se ajustan a la velocidad de 1 rev/seg aproximadamente. Se transfiere un - volumen diferente de solución dentro de cada matraz por medio de una pipeta de seguridad. Se sostiene la punta de la pipeta a aproximadamente 1/4 pulgada arriba del iodo durante el desprendimiento de la muestra. Se observan las precauciones descritas en el método 1, para prevenir la contaminación por oxígeno y agua de - la muestra durante la operación de transferencia. Se tapa el matraz de reacción inmediatamente después de que se desprende la muestra. Manteniéndose la purga de nitrógeno suave durante la

reacción subsecuente.

Es necesario efectuar el análisis por duplicado, empleándose volúmenes diferentes de muestras en el caso de una solución de 200 mmoles/l de varios tipos de compuestos organoaluminicos, mostrándose los volúmenes en la tabla (VII). En caso de que se tengan soluciones de concentraciones diferentes de 200 mmoles/l los volúmenes empleados serán diferentes.

Volúmenes de muestra empleados para el análisis de una solución de 200 mmoles/l de varios compuestos organoaluminicos

Compuesto organoaluminico analizado	Peso molecular del cpto organoaluminico	Conc. del cpto organoaluminico en la solución prueba % peso	Volúmenes de muestra requeridos (a)	
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	72	1.4	6	12
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	114	2.3	6	12
$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	156	3.1	6	12
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	198	4.0	6	12

Tabla (VII)

(a) Las siguientes relaciones son usadas para calcular los volúmenes de la muestra requeridos:

1 mol de compuesto trialkil-aluminio equivale a 6 X 126.9 g de iodo.

Después de 20 min de reacción entre el iodo con el compuesto organoaluminico se quitan las líneas de entrada de nitró-

geno, añadiéndose 40 ml de ácido acético 2N al contenido de cada matraz de reacción. Se aumenta la velocidad del agitador hasta que las fases acuosa y del tolueno están completamente mezcladas. Se titulan las mezclas agitadas con una solución de tiosulfato de sodio 0.25N. Se continua la titulación hasta que la solución se vuelve de color café pálido. Se comienza a gotear el titulante y se para el agitador en cada adición del titulante. Se continúa la titulación de una manera muy lenta hasta que el color rosa (iodo) desaparezca completamente de la fase del tolueno. En el punto final la fase del tolueno se vuelve de color amarillo pálido. Se registra el volumen de tiosulfato de sodio usado en cada titulación.

Cálculos.

Consumo de iodo (g de iodo consumidos por litro de muestra)

$$= \frac{(T_1 - T_2) \times f \times 126.9 \times 1000}{(V_2 - V_1) \times 1000}$$

Compuestos de trialquil-aluminio (moles de compuesto - de trialquil-aluminio por litro de muestra).

$$= \frac{(T_1 - T_2) \times f \times 1000}{(V_2 - V_1) \times 6}$$

donde V_1 = volumen de la solución de la muestra (vol menor) ml.

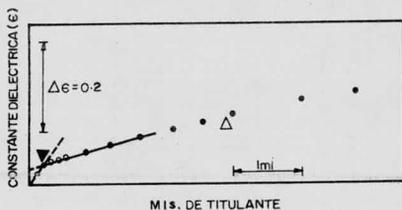


FIG. 26 TITULACION DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE 2.48 g. DE HIDRURO DE DIISOBUTIL-AL (▲ 93% MOL. APROX.) QUE CONTIENE TRIISOBUTIL-AL (7% MOL. APROX.) EN 61 g. DE CICLO HEXANO CON DIN-BUTIL ÉTER A 25° C. ARRIBA DE PUNTO FINAL DE TRIISOBUTIL-AL (—) 0.2 ml DE TITULANTE DONADOR (1.18 MOLES) DE ÉTER FUERON CONSUMIDOS. ESTO ES EQUIVALENTE A 0.23 g. DE TRIISOBUTIL-AL (9.4 % PESO).

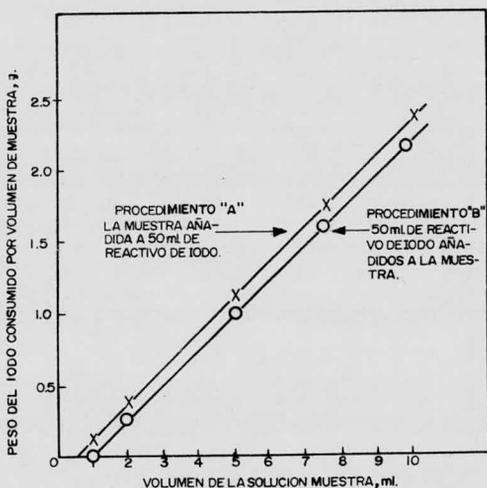


FIG. 27 CONSUMO DE IODO DE SOLUCIONES DE CLORURO DE DIETIL-AL

V_2 = volumen de la solución muestra tomada (vol mayor)
ml.

T_1 = Retrotitulación del tiosulfato de sodio obtenida -
con el volumen más pequeño de muestra.

T_2 = Retrotitulación de tiosulfato de sodio obtenida con
el volumen mayor de muestra.

f = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

4.11 Análisis por espectroscopía de Infrarojo y Re-
sonancia magnética nuclear, de compuestos organoaluminicos.

Espectroscopía Infrarojo.

Los compuestos inorgánicos frecuentemente muestran ban-
das de absorción vibracional las cuales son características de los
grupos sustituyentes en estos compuestos. Generalmente estas fre-
cuencias características no son frecuencias de grupo en el senti-
do de que solamente el grupo en cuestión contribuye a la vibra-
ción. En compuestos de alta simetría los modos de vibración -
real frecuentemente incorporan movimientos de varios átomos ade-
más de aquellos dentro del grupo mismo. En este sentido las fre-
cuencias que caracterizan a la molécula no son frecuencias de
grupo puras, sino, agrupaciones típicas que frecuentemente son
asociadas con absorciones en una región característica del espec-
tro. Ellas son por lo tanto, útiles para predecir una determina-
da estructura aunque el análisis no sea completo; debe tenerse

cuidado en cualquier intento de interpretación en variaciones de frecuencias características en términos de variaciones en el enlace, ej: iónico-covalente, σ , π , etc.¹⁸

Se procederá a enlistar los datos de acuerdo a las vibraciones metal-ligante y las vibraciones correspondientes a los ligantes por sí mismos.

En los compuestos trialkil-alumínicos más ligeros, se ha observado una agrupación en forma de dímeros (ej: trimetil-aluminio y trietil-aluminio) en los estudios de espectroscopía de Infrarojo y Raman.¹⁹ Esto es debido a que un átomo de aluminio tiene carga positiva considerable y atrae a la nube electrónica de los carbonos unidos al aluminio. La presencia de más de un sustituyente aísla esencialmente al carbono del aluminio y los átomos de carbono más distantes no son suficientemente negativos para formar un tipo de enlace significativo.

Los espectros de infrarojo y raman de los tipos de AlR_3 asociados muestran diferencias características originales según su estado molecular. La región clave que indica una asociación es la región entre $700-400\text{ cm}^{-1}$, en ella se muestra por ejemplo que el triisobutil-aluminio no está asociado dada la presencia de una sola banda de absorción principal debida a la vibración Al-C en el infrarojo.

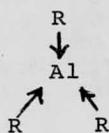
Por otro lado, el trimetil-aluminio conocido debe estar

fuertemente asociado porque muestra un espectro típico y complejo en la región correspondiente a las vibraciones Al-C.

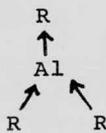
La banda de absorción principal Al-C para el triisobutilaluminio está de acuerdo con una estructura planar trigonal AlR_3^{20} y una simetría D_{3h} . En contraste con los trin-alquil-aluminios a los cuales han sido asignadas estructuras diméricas con uniones puente.

Como ejemplo aquí se muestran las formas de vibración de la molécula de triisobutil-aluminio para el enlace Al-C. Tomando al grupo isobutil como R se esperarían 6 vibraciones fundamentales para la molécula $Al-R_3$ ya que $3(n) - 6$ para moléculas no lineales es igual al número de vibraciones fundamentales. Si $n=4$ entonces $3(4)-6 = 6$ vibraciones fundamentales las cuales se pueden clasificar como sigue: ²¹

Vibraciones de elongación



I



II



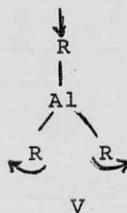
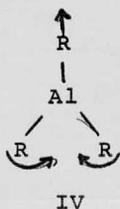
III

I = Simétrica $\nu_1(A'_1)$

II y III = Asimétricas, degeneradas $\nu_2, \nu_3(E')$.

De estas formas de vibración son activas al IR la II y la III o sea las que producen un momento dipolar en su vibración que aparecerá en la región de $700-400 \text{ cm}^{-1}$. Mientras que la simétrica o sea I, será inactiva al IR.

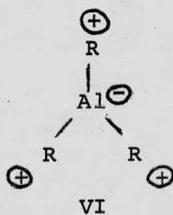
Vibraciones de deformación en el plano



degeneradas

$$\delta_d(E')$$

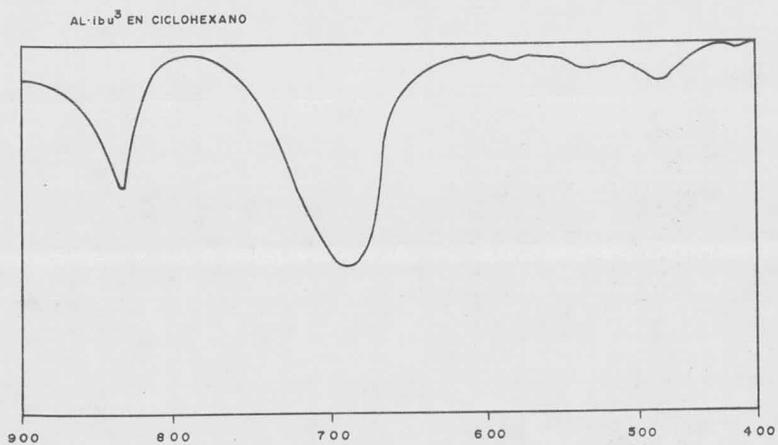
Vibraciones de deformación fuera del plano



$$\Pi(A_2')$$

Las vibraciones de deformación generalmente necesitan menor energía y ocurren a longitud de onda mayores (número de onda menor) que las vibraciones de elongación y son también me-

FIG. 28



nos intensas que las de elongación.

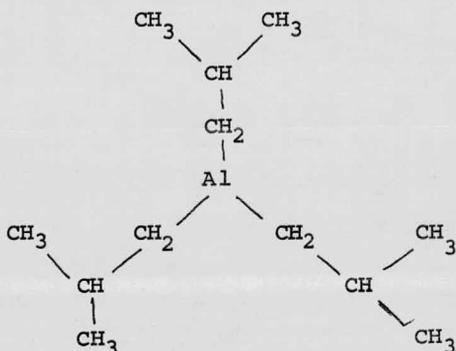
Espectro del Al-R_3 (R = isobutil) examinando la región de las vibraciones Al-C^{22} está representado por la figura 28.

De una manera similar se esperará resultados para los isómeros de triisobutil-aluminio; se podrá esperar una ligera diferencia para el trinbutil-aluminio ya que no está ramificado y posiblemente presentaría una asociación modificando así su espectro en la región de $700\text{-}400\text{cm}^{-1}$ que podría aparecer en poco más complicado comparado con el del iso o terbutil-aluminio, porque las dos vibraciones de elongación en un monómero AlR_3 se transformarían al menos en 8 en un dímero. Las demás bandas características correspondientes a los compuestos orgánicos (ej: vibración >C-H , $\text{-CH}_2\text{-H}$) se verificarán en otras regiones del espectro dependiendo de su naturaleza.

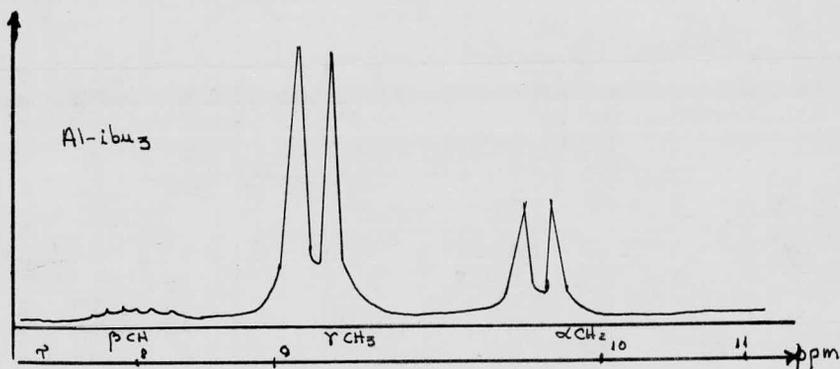
Resonancia magnética nuclear.

De la misma manera en que se asegura en el IR que los compuestos diméricos Al_2R_6 difieren de los compuestos monoméricos AlR_3 , en resonancia magnética nuclear se asegura lo mismo²⁰. Por ejemplo un grupo αCH_2 o un grupo CH_3 que está junto a un enlace de asociación no debe ser equivalente con aquellos grupos que no lo están. El dímero del trimetil-aluminio debe exhibir 2 señales con intensidades relativas de 1 y 2, debidas a dos clases de protones diferentes, los terminales y los de la unión

puente. Los grupos alquilo en posiciones exteriores son más apantallantes que los grupos alquilo en la posición del puente porque los últimos cederían su par electrónico uniendo a dos átomos de Al aceptores. Por otro lado, si se enfría una solución de triisobutil-aluminio, se esperaría una sola señal correspondiente a los protones αCH_2 confirmando así que el compuesto es monomérico. En la molécula:



se pueden esperar 3 señales diferentes de su espectro de RMN que corresponderían a 3 clases de protones diferentes: αCH_2 , βCH y γCH_3 ya que los sustituyentes son iguales, estos protones son equivalentes con respecto a los demás sustituyentes, es decir, los protones αCH_2 de un sustituyente son equivalentes a los protones αCH_2 de otro sustituyente, por lo tanto, se esperarían 3 señales con posiciones diferentes. Del espectro de RMN que esta representado en la fig. 29 se puede observar de derecha a izquierda la aparición



de un doblete debido a los protones αCH_2 , ambos picos aproximadamente con la misma intensidad. Este desdoblamiento o multiplicidad es debido al desplazamiento de las señales causada por el acoplamiento espín-espín de los protones vecinos. La intensidad de cada doblete debe integrar para 6 protones equivalentes o sea 2 de cada sustituyente. Es precisamente un doblete por el acoplamiento de un protón vecino. La absorción del protón secundario es desplazada ligeramente a campo bajo, mientras que por otro lado, la absorción es desplazada a campo alto, por lo tanto la señal se multiplica en igual intensidad.

La siguiente señal del espectro es debida a γCH_3 que será un doblete 18:18 porque un protón del CH_3 es equivalente a los otros dos del mismo sustituyente y estos a su vez son equivalentes con los otros 4 metilos restantes de los otros dos susti-

tuyentes , por lo tanto el total de protones en la molécula responsables de esta señal son 18 y será un doblete porque tienen a un vecino que causará un acoplamiento spin-spin.

La tercera señal debida a los protones β -CH-, los cuales poseen dos clases de protones vecinos diferentes: los γ CH₃ y los α CH₂, implica una multiplicidad con constantes de acoplamiento ($J_{\gamma\beta}$ y $J_{\alpha\beta}$) muy parecidas, dentro de esta misma señal, por lo tanto, se esperaría un heptaplete (6 + 1 picos) en el espectro.

De la misma manera se analizan los sustituyentes para los demás isómeros del triisobutil-aluminio. Esperando que el espectro de RMN para el trin-butil-aluminio sea ligeramente diferente debida a una asociación. Para el triterbutil-aluminio se esperaría en espectro sencillísimo dado que todos los protones son equivalentes apareciendo una sola banda que integraría para 27 protones.

CAPITULO V

La resonancia magnética nuclear es una clase de espectroscopía de absorción en la cual el núcleo con espín diferente de cero, sujeto a un fuerte campo magnético (H) realiza una absorción neta de una energía aplicada a radiofrecuencias, la cual produce transiciones de los niveles más bajos a los más altos de energía. Estos niveles de energía corresponden a diferentes alineamientos del vector espín nuclear con respecto al campo aplicado H, y la aplicación de la radio frecuencia más débil oscilando a ángulos rectos a el campo aplicado causa transiciones entre los niveles espín nucleares. Cuando los núcleos están presentes en una vecindad de ellos son apantallados de la fuerza completa del campo aplicado. La diferencia entre el campo aplicado H_0 y el campo experimentado en el núcleo es una función de la vecindad del núcleo y puede ser usada para distinguir entre diferentes vecindades. El desplazamiento químico es un parámetro usado para expresar esta diferencia y está definida como δ ,

$$\delta = (H_{obs} - H_{ref}) / H_{ref} \times 10^6$$

donde: H_{obs} = a la fuerza del campo aplicado observado para la vecindad en cuestión y H_{ref} = a la fuerza del campo en cualquier vecindad normal adecuada al mismo núcleo; δ está expresada como

partes por millón (ppm) del campo aplicado. La referencia normal de uso común incluye al tetrametilsilano (TMS) para núcleos ^1H , borato de metilo para núcleo de ^{11}B , ácido fosfórico para un núcleo de ^{31}P , CFCl_3 para un núcleo ^{19}F , etc.

La resonancia magnética nuclear es una de las ayudas - más poderosas en el estudio de reacciones de redistribución. Dos vecindades que no son muy detectables diferentes a otras técnicas tales como espectroscopía vibracional, puede dar origen a diferentes desplazamientos químicos en espectros de resonancia magnética nuclear.

La detección general de la redistribución es simple en moléculas que toman parte en la reacción y que contienen un núcleo disponible para técnicas de RMN debido a que los productos mezclados darán señales de diferentes desplazamientos químicos - a partir de su materia prima.

La RMN ha sido usada extensivamente en estudios cinéticos y termodinámicos de redistribución. La escala del tiempo - de RMN es relevante para estos propósitos. Para un estudio termodinámico, es deseable que la reacción sea suficientemente lenta para que la diferencia en el desplazamiento químico entre especies intercambiantes (Δ es expresada en hertz) sea mucho mayor que - $1/\tau$, donde τ es el promedio del intercambio de tiempo transcurrido del núcleo (seg) entre diferentes vecindades, $\Delta \gg 1/\tau$.

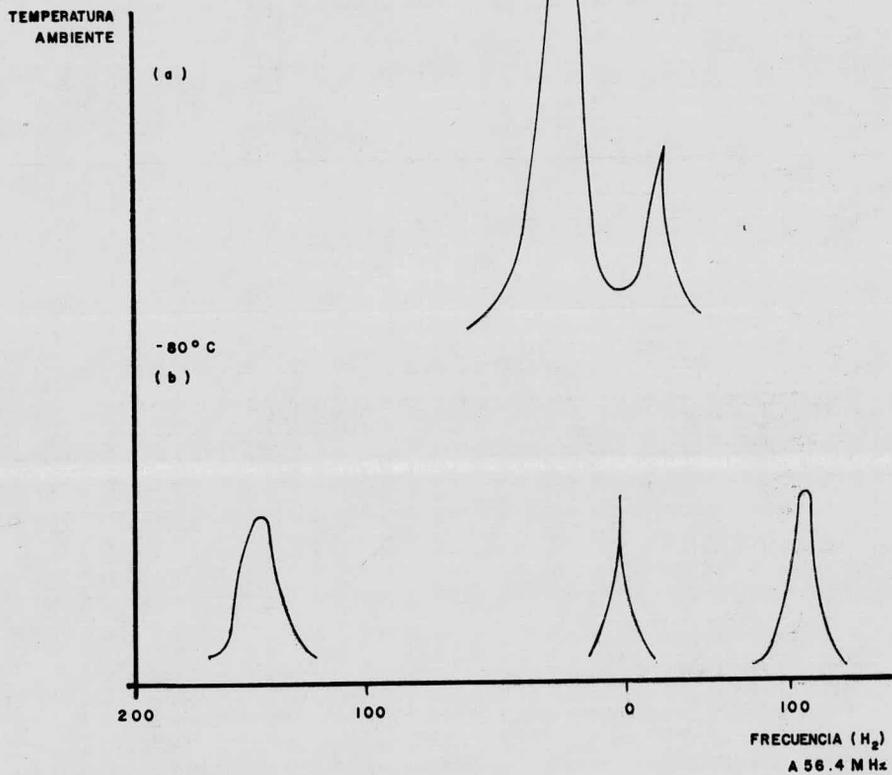


FIG. 30 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UN ESPECTRO RMN DE ^1H DE TLm_3 EN TOLUENO (a) $\Delta \ll 1/\tau$; (b) $\Delta \gg 1/\tau$. EL ACOPLAMIENTO $^{203}\text{Tl}-^1\text{H}$ ESTA REPRESENTADO EN (b), PERO EN (a) LA REACCION ES SUFICIENTEMENTE MAS RAPIDA PARA DESAPARECERLA

En esta situación limitante, el área de la señal observada es -
proporcional a la concentración del núcleo haciendo que la señal
y afeas de los picos puedan ser usadas para determinar las const-
tantes de equilibrio. Esta situación es adecuada también para -
un trabajo cinético en el cual el área de la señal es usada como
medida de concentración y el área del pico cambia lentamente
con el tiempo. La relación entre concentración y tiempo da en-
tonces la forma cinética de la reacción. La contribución espe-
cial de RMN a cinéticas de redistribución, sin embargo, está en
la situación de velocidad en donde la diferencia del desplazamien-
to químico entre especies intercambiantes, Δ , es aproximadamente
la misma o mucho menor que $1/\tau$:

$$\Delta \approx \frac{1}{\tau}$$

$$\Delta \ll \frac{1}{\tau}$$

Cuando tal escala de tiempo se aplica a la reacción de redistri-
bución en cuestión, no se observan señales individuales agudas -
debidas a las vecindades intercambiantes. Por el contrario, el -
núcleo en resonancia experimenta un promedio de la vecindad (el
promedio de aquellos entre los cuales se está intercambiando). Se
ha hecho uso considerable de la situación de velocidad relaciona-
da y algo especial en que, Δ , la separación entre los picos de
un multiplete debido a un acoplamiento espín-espín, es $\ll \frac{1}{\tau}$.
El caso simple de un doblete es representado en la figura 30.

Para el caso del compuesto trimetil-talio en tolueno, el núcleo 1_{H} en los grupos metilos son acoplados con el núcleo del talio - con espín de $\frac{1}{2}$, y así aparece como un doblete en la figura 30b, donde $\Delta \gg \frac{1}{\tau}$. La escala de tiempo útil aquí es cuando $\Delta \ll \frac{1}{\tau}$ y el intercambio de grupos metilo sobre el talio es rápido 30a. Los componentes del doblete están ahora promediados. El uso de esta coalescencia de señales es el mismo si la separación es una diferencia en desplazamiento químico debida a un acoplamiento espín. Las señales mostraran formas características; con el intervalo más amplio para los mismos donde $\Delta \approx \frac{1}{\tau}$ a una línea notoria en el promedio de las señales esperadas en el límite de un intercambio - muy rápido, $\Delta \ll \frac{1}{\tau}$. Los valores de τ pueden ser obtenidos - de los datos de una forma de línea y pueden ser usados para más parámetros cinéticos convencionales, constantes de velocidad, y energías de activación. Donde la escala del tiempo de la reacción a ser estudiada es inconvenientemente rápida o lenta para mediciones deseadas; es en principio posible cambiar su velocidad por calentamiento o enfriamiento, catalizadores, inhibidores, etc. Muchos aparatos de RMN llevan acoplados sistemas para variación de la temperatura y aunque se logra un control estricto de la temperatura las mediciones de temperatura exactas no son posibles en todos los tiempos. Esto sería probablemente un factor principal en la variabilidad de los resultados de diferentes laboratorios aún usando el mismo sistema. Es difícil leer ambos,

temperatura exactamente y controlarla dentro de $\pm 1^\circ$, la cual - está considerada como una situación muy pobre para trabajos cinéticos. Un segundo factor estandar frecuente usado es la temperatura dependiente del espectro de una muestra de etilenglicol estandar la cual es medida antes y después de la muestra cinética en cuestión.

La resonancia magnética nuclear no ha sido superada como una técnica simple para demostrar la existencia de la redistribución.

Con respecto a la cromatografía de gases.- Esta técnica no ha sido muy usada en trabajos de redistribución, pero tiene un gran potencial para la separación de productos mezclados, particularmente cuando hay poca diferencia en sus puntos de ebullición. El principio es que los materiales son separados no solamente por sus diferencias en volatilidad sino también por la diferencia en su absorción. La mezcla a ser separada es puesta junto con un gas acarreador y pasada a través de una fase estacionaria consistiendo de cualquier líquido no volátil adecuado sobre una columna sólida como soporte. La detección del gas efluyente depende de la diferencia en propiedades físicas entre el gas - acarreador y el gas efluyente, ejemplo conductividad térmica, - densidad del gas temperatura de la flama de quemado de la salida de gases. El orden de los tiempos de retención está determi-

nado por características de absorción y calibración del tipo de columna en particular para cada componente de la mezcla a ser separada. El método también permite calcular la concentración a partir del área del pico; de esta manera puede ser usada para una estimación cuantitativa de los componentes mezclados. El procedimiento puede ser rápido y cuantitativo, con el inconveniente de que no es adecuado para reacciones de redistribuciones rápidas dadas las condiciones actuales de los equipos. El método podría ser aplicado al intercambio de sistemas, donde los tiempos de vida de intercambio fueran considerablemente menores que los tiempos de retención, pero tales desarrollos no se han logrado aún.

El método de resonancia magnética nuclear es aplicado solamente si las reacciones de intercambio son lo suficientemente lentas para que las resonancias individuales del componente sean resueltas una de otra, esto es, si la vida media de los compuestos de aluminio que realizan el intercambio son mayores que el recíproco de la diferencia (en ciclos por segundo) entre desplazamientos químicos respectivos. Cuando la distribución - - se realiza rápidamente se recomienda usar un disolvente polar por ejemplo: éter, para que la reacción proceda en una manera más lenta. Cuando se pretende examinar los dos componentes a la vez, y cada uno posee un espectro más o menos complicado es mejor

analizar el curso de la reacción solamente en base a la absorción de un solo componente.

El material necesario para la reacción es el siguiente:

(n-butil)₃-aluminio

(isobutil)₃-aluminio

(terbutil)₃-aluminio

Todos estos compuestos deberán estar lo más puro posibles antes de proceder a efectuar la reacción.

Si se usan disolventes inertes (ej: n-hexano, n-pentano, etc.) deberán ser grado reactivo y secados con aleación de Na y/o LiAlH₄ y destilados posteriormente, antes de ser empleados.

La relación de las proporciones de las muestras empleadas son indicadas en la forma siguiente:

Triisobutil-aluminio + Trin-butil-aluminio

100	0
75	25
50	50
25	75
0	100

Los tiempos indicados para cada conjunto de concentraciones anteriores serían:

t (seg)

0
1
2
3
5
7
11
60

La temperatura se podrá variar en la forma siguiente:

T (°C)

25
30
35
40
45
50

De esta manera se estudiarán tres sistemas diferentes:

Triisobutil-aluminio + triterbutil-aluminio (2)

Trin-butil-aluminio + triterbutil-aluminio (3)

Con las mismas condiciones descritas anteriormente.

Condiciones de operación.

Aparato: Espectrómetro de Resonancia magnética nuclear de alta resolución, con un sistema de acoplado que regule la temperatura.

Velocidad de barrido: 0.5 ppm/min; se variará según las necesidades.

En el primer sistema para la primera mezcla podrá esperarse que en su espectro, las bandas iniciales del compuesto trii-

sobutil-aluminio correspondientes a los carbonos CH-vayan desapareciendo y comiencen a aparecer señales correspondientes a metilenos conforme transcurra el tiempo. Al final se podrá esperar un aspecto el cual indique la proporción final de cada componente con su estructura correspondiente. Posiblemente se presentara una ligera dimerización que se identificará por sus bandas características.

Para los sistemas con triterbutil-aluminio, la reacción será más sencilla desde el punto de vista identificación, dado que las bandas en su espectro cambiaría con respecto a una sola señal.

De los resultados obtenidos en la realización del trabajo anteriormente descrito, o sea tres concentraciones iniciales, concentraciones finales y concentraciones para diferentes tiempos, se podrán probar los modelos de cinética de reacción más sencillos si los datos no se ajustan a este modelo, entonces se procederá a probar con los más complicados (ordenes de reacción superiores) de tal manera que si en este tipo de modelos tampoco se ajustan los datos se podrá asegurar que este tipo de reacción no sigue ningún modelo descrito en la literatura para ciné-

tica de reacción, por lo tanto, el paso siguiente será deducir una expresión de velocidad de reacción y el orden de la misma y si ésta se emplea para cualquier concentración inicial diferente, con un conjunto de concentraciones a tiempos diferentes de tal manera que resulte una cantidad repetitiva o constante - para cada concentración inicial (constante de velocidad de reacción) de ese conjunto, la expresión será válida para ese conjunto. Esta expresión tendrá una validez general si se cumple de igual manera que para el sistema (1), para los demás sistemas o sea el (2) y el (3).

Una vez obtenida la expresión de velocidad de reacción ya sea porque siga modelos establecidos o porque siga el modelo propuesto, se podrá derivar una serie de información subsecuente, tal como la energía de activación, propiedades termodinámicas y de esta manera se podrá caracterizar la cinética de redistribución que siguen los trialquil-aluminios en donde alquil=butil, terbutil e isobutil, aceptando el mecanismo propuesto.

La cinética seguida en un cromatógrafo de gases, requiere de un buen gas acarreador para que haya una buena resolución en la mezcla y se puedan identificar perfectamente los compuestos.

El material utilizado es el mismo como en la técnica anterior.

Las condiciones de operación.

Aparato: Cromatógrafo de gases.

Columna: Empaque con teflón 6.

Gas acarreador: Argón

Se partirá de la información individual de los cromatogramas correspondientes a cada reactivo y la cinética se seguirá con respecto a la desaparición de uno solo de ellos.

Los resultados se analizarán de igual forma que la descrita anteriormente.

Estas dos técnicas han sido escogidas para realizar el estudio cinético debido a que son las más factibles para los tipos de compuestos a tratar por sus características moleculares - apropiadas para las mismas.

Aunque son suficientes por sí mismas para dar una información adecuada, en este trabajo se recomienda su uso como si fueran complementarias dadas las ventajas y limitaciones de cada una para obtener una información más precisa.

En una manera general se podrían establecer las ventajas de la cromatografía de gases sobre la resonancia magnética nuclear y viceversa:

a) Ventajas de la CG sobre RMN

Dado que la cromatografía de gases es una técnica de separación sensible, se pueden usar cantidades pequeñas de com-

puestos relativamente puros y/o impuros.

Los sistemas no acuosos son ideales para CG.

El método es simple para la identificación de los diferentes componentes.

b) Ventajas de RMN sobre CG.

Las reacciones que por este método se pueden estudiar - pueden ser lábiles.

Dado el punto anterior, se pueden detectar intermedios.

CONCLUSIONES

En la realización del estudio monográfico de los compuestos trialquil-aluminios se advierte una amplia información termodinámica y cinética para los compuestos trimetil-aluminio y trietil-aluminio, sin embargo, esta cantidad de información no se puede extrapolar para el tipo de compuestos a los cuales se desea estudiar, por razones intrínsecas de cada compuesto, por lo tanto se propone un proyecto de investigación.

En la práctica es mucho más fácil estudiar las reacciones de trimetil-aluminio que las de trialquil-aluminio superiores por RMN, dado que los compuestos de metil-aluminio muestran resonancias con notables singuletes y así permite distinguir entre cada uno de los compuestos Me_3Al , Me_2AlX , MeAlX_2 por ejemplo. Los enlaces carbón - aluminio son polares en el sentido de que $\text{C}^- \text{---} \text{Al}^+$, de tal manera que los protones en el carbón unido al átomo de aluminio son apantallados de un campo magnético aplicado más fuertemente que en el correspondiente hidrocarburo (en el cual el átomo de aluminio es reemplazado por un grupo metilo). El apantallamiento creciente corresponde a un desplazamiento a alto campo a aproximadamente 1.5 ppm. Así las resonancias del metileno en compuestos de etil-aluminio aparecen a 0.5 ppm a campo más alto de las resonancias del metilo, y la absorción resultan-

te de los protones del metileno es mucho más compleja que un simple cuadruplete. Consecuentemente, es más fácil analizar mezclas de compuestos de etil-aluminio. Se ha visto que en compuestos de n-propil-aluminio e isobutil-aluminio es menos difícil, por lo tanto, se ha intentado extender el estudio a compuestos isómeros del sustituyente n-butil-Al y tales compuestos representan la extensión lógica del proyecto descrito en este trabajo y es necesaria dado que hay razones para creer que las reacciones resultarán más difíciles conforme se intercambien grupos alquilo superiores y más ramificados. Surge entonces la necesidad de investigación sobre la cinética de redistribución particular entre los trialquil-aluminios (donde alquil=n-butil, isobutil y terbutil).

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. C. Lockhart
Redistribution Reactions
Academic Press, New York and London
1970
- 2.- T. Mole
Organometallic Reactions
Vol. I, Reactions of organoaluminium compounds.
Wiley Interscience, New York, London, Sydney,
Toronto
1970.
- 3.- H. A. Skinner and N. B. Smith., J. Chem. Soc.
2324 (1954)
- 4.- H. A. Skinner and N. B. Smith., J. Chem. Soc.
3930 (1954).
- 5.- J. C. Lockhart, Chem Rev., 65, 131 (1965)
- 6.- G. Calingaert and H. A. Beatty, J Amer Chem Soc.,
61, 2748 (1939).
- 7.- T. Mole, Exchange Reactions, International Atomic
Energy Agency, Vienna pp 327 (1965)
- 8.- T. Mole and E. A. Jeffery
Organoaluminium Compounds
Elsevier, New York, London.
pp 93, (1972).
- 9.- S. Pawlenko, Chem Ber., 100, 3591-3598 (1967).
- 10.- J. B. Farmer and K. Wade
MTP International Review of Science, Inorganic
Chemistry.
Vol IV, Organoaluminium Compounds
pp 106. 1972.

- 11.- R. Koster and P. Binger
Advances in Inorganic Chemistry and Radio-chemistry
Vol. 7 pp. 263,
Academic Press,
New York, (1965).
- 12.- Ibid 8 pp. 85
- 13.- A. V. Grosse and J. M. Mavity, J Org Chem.,
5,106, (1940)
- 14.- S. Murahashi, S. Nazakura and S. Takeuchi,
Bull Chem Soc Japan., 33, 658 (1960).
- 15.- K. Ziegler
In organometallic chemistry
H. H. Zeiss ACS Monograph No. 147 pp 197
Reinhold, New York.
1960.
- 16.- Ibid 11 pp
- 17.- T. R. Crompton
Analysis of organoaluminium and organozinc cpds.
Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New
York,
First Edition
1968.
- 18.- Spectroscopic Properties of Inorganic and -
Organometallic Compounds.
Vol I pp 134
The Chemical Society
(1967).
- 19.- E. G. Hoffman, Trans Faraday., 58, 642 (1962).
- 20.- Ibid 8 pp 103.
- 21.- K. Nakamoto
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
cpds.
pp. 96 (1970).

- 22.- E. G. Hoffmann, Bull Soc Chim France., 1467
(1963).
- 23.- K.S. Pitzer and H. S. Gutowsky, J Amer Chem
Soc., 68, 2204 (1946).
- 24.- G. E. Coates
Organometallic Compounds
Methuen, London
Third Edition (1969).
- 25.- N. Hagihara, M. Kumada and R. Okawara
Handbook of Organometallic Compounds
W. A. Benjamin Inc (1968).
- 26.- Howard Purnell
New Developments in gas chromatography
Vol I pp 240-261
John Wiley & Sons
N. York London S.T. 1973.