

61  
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**

**"SINTESIS DE ACIDO PICROLONICO Y SU  
APLICACION EN ANALISIS ORGANICO".**

**T E S I S**

Que, para obtener el Título de:

**QUIMICO**

Presenta:

**ADRIAN ZAYAS CRUZ**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



**MEXICO, D. F.**

**1991.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

CAPITULO I	
INTRODUCCION.	1
CAPITULO II	
GENERALIDADES.	
2.1 PROPIEDADES FISICAS DE AMINAS.	3
2.2 PREPARACION.	4
2.2.1. REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS.	4
2.2.2. AMONOLISIS DE HALOGENUROS.	4
2.2.3. AMINACION REDUCTIVA.	5
2.2.4. DEGRADACION DE AMIDAS (HOFMANN)	6
2.3. REACCIONES.	7
2.3.1. BASICIDAD.	7
2.3.2. SALES DE AMONIO.	8
2.3.3. CONVERSION DE AMIDAS.	8
2.3.4. SUSTITUCION ANULAR.	8
2.3.5. REACCIONES CON ACIDO NITROSO.	9
2.4. ANALISIS DE AMINAS.	9
2.5. COMPUESTOS HETEROCICLICOS.	11
2.6. PROPIEDADES DEL ACIDO PICROLONICO.	12
2.6.1. PROPIEDADES FISICAS.	13
2.6.2. PROPIEDADES QUIMICAS.	13
2.6.3. DERIVADOS NITROSUBSTITUIDOS.	14
CAPITULO III	
INSTRUMENTACION ASOCIADA.	16
3.2. PROPIEDADES DE LA MEZCLA.	17
CAPITULO IV	
PARTE EXPERIMENTAL.	
4.1. OBTENCION DE FENIL METIL PIRAZOLONA.	19
4.2. OBTENCION DE ACIDO PICROLONICO.	20
4.3. PROPIEDADES DEL ACIDO PICROLONICO.	22
4.3.1. PRUEBAS DE CALIDAD.	22
4.4. AMINAS PRIMARIAS.	
4.4.1. METIL AMINA	25
4.4.2. ANILINA.	26

4. 4. 3. B-NAFTILAMINA.	27
4. 4. 4. P-FENILENDIAMINA.	27
4. 4. 5. O-FENILENDIAMINA.	28
4. 5. AMINAS SECUNDARIAS.	
4. 5. 1. DIMETIL AMINA.	29
4. 5. 2. N-METILANILINA.	29
4. 5. 3. DIBENCILAMINA.	30
4. 5. 4. DIFENILAMINA.	31
4. 5. 5. PIPERIDINA.	31
4. 6. AMINAS TERCIARIAS.	
4. 6. 1. TRIMETIL AMINA.	32
4. 6. 2. N, N DIMETIL ANILINA.	33
4. 6. 3. AMINO PIRINA.	33
4. 6. 4. 8-HIDROXIQUINOLINA.	34
4. 6. 5. QUINOLINA.	34
4. 7. COMPUESTOS HETEROCICLICOS.	
4. 7. 1. PIRIDINA.	35
4. 7. 2. PIPERIDINA.	36
4. 7. 3. 2-AMINO PIRIDINA.	36
4. 7. 4. PIRROLIDINA.	37
4. 7. 5. ACIDO NICOTINICO.	38
<b>CAPITULO V</b>	
<b>RESULTADOS.</b>	39
<b>CAPITULO VI</b>	
<b>OTRAS APLICACIONES</b>	41
6. 2. REACTIVOS.	42
6. 3. PRECIPITACION DE ALCALOIDES.	43
<b>CAPITULO VII</b>	
<b>CONCLUSIONES.</b>	44
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	46
<b>APENDICE I</b>	
I. 1. ULTRAVIOLETA.	49
I. 2. INFRARROJO	51
<b>APENDICE II</b>	
II. 1. SOLUBILIDAD DE PICROLONATO DE CALCIO	52

II. 2. DETERMINACION DE CALCIO EN AUSENCIA DE SUBSTANCIAS DE INTERFERENCIA.	54
II. 3. DETERMINACION DE CALCIO EN SOLUCIONES DESCONOCIDAS.	55
II. 4. DETERMINACION DE CALCIO EN PRESENCIA DE Na, K, NH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> , Mg, PO <sub>4</sub> .	56

## CAPITULO I

### 1. INTRODUCCION.

El objetivo de la presente tesis es efectuar un trabajo experimental de aportación a la investigación, en la identificación de aminas (ras, zas, gas) y compuestos heterocíclicos con nitrógeno como su heteroátomo, esta determinación cualitativa se lleva a cabo debido a las propiedades químicas de las aminas. El compuesto con el cual se puede caracterizar este tipo de grupos funcionales es el ACIDO PICROLONICO (3-metil-4nitro-1-pnitrofenil-5-pirazolona)<sup>1,2</sup> que produce precipitados con un punto de fusión ó descomposición definidos para cada uno de los derivados y de esta manera identificarlos.

En el capítulo (II) se presentan las propiedades físicas y químicas de las aminas, métodos de obtención, caracterización y derivados, así como los compuestos heterocíclicos. También, en este capítulo se hace una breve reseña sobre el ácido picrolónico.

En el capítulo (III) se muestra el equipo que se utilizó para realizar el análisis térmico diferencial, dentro del cual se encuentra el método *calorimetría diferencial de barrido* DSC, que es la técnica que mide la diferencia de energía recibida por una sustancia y un material de referencia

en función de la temperatura en donde la sustancia está sujeta a un programa de control térmico.

En el capítulo (IV) se dan a conocer las síntesis que se llevaron a cabo en el laboratorio, empezando con la síntesis de la fenil metil pirazolona, la cual fué obtenida por medio de una condensación con fenilhidrazina y acetoacetato de etilo.

Después de obtenerla se procedió a una nitración por la cual se produce el ácido picrolónico, posteriormente se presentan las reacciones de adición con las aminas respectivas y compuestos heterocíclicos, para cada uno de estos grupos se realizaron 5 derivados con compuestos representativos obteniéndose 20 derivados ó picrolonatos.

En el capítulo (V) se dan a conocer los resultados obtenidos de los correspondientes puntos de fusión ó descomposición, color y apariencia física.

En el capítulo (VI) se mencionan algunas de las otras aplicaciones del ácido picrolónico como la determinación de  $\text{Ca}^{(II)}$  y alcaloides.

Por último, se describen las conclusiones que se obtuvieron como resultado del trabajo experimental y bibliográfico desarrollado en la presente tesis.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES.

Las aminas son compuestos que presentan una basicidad apreciable, una amina tiene la fórmula general  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$  ó  $\text{R}_3\text{N}$ , donde R es un grupo alquilo ó arilo. Las aminas se clasifican en primarias, secundarias ó terciarias según el número de grupos que se unen al nitrógeno.



PRIMARIAS



SECUNDARIAS



TERCIARIAS

2.4

### 2.1. PROPIEDADES FISICAS.

Las aminas son compuestos polares y pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares, salvo las terciarias. Las aminas tienen puntos de ebullición más altos que los compuestos no polares de igual peso molecular, pero inferiores a los de alcoholes ó ácidos carboxílicos. Los tres tipos de aminas pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua. Las aminas menores son bastante solubles en agua y tienen solubilidad límite al tomar unos seis átomos de carbono. Son solubles en disolventes menos polares como éter, alcohol, benceno, etc. Las aminas aromáticas son, en general, muy tóxicas, ya que son absorbidas por la piel. Las aminas



aromáticas se oxidan fácilmente con aire, y con frecuencia se las encuentra coloreadas por productos de oxidación, aunque son incoloras cuando están puras.

## 2.2. PREPARACION.

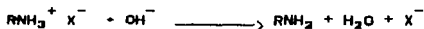
### 2.2.1. REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS

Es el método más útil para preparar aminas ya que genera el tipo más importante de aminas las aminas primarias aromáticas. Los nitrocompuestos pueden reducirse de dos maneras generales: a) por hidrogenación catalítica, usando hidrógeno molecular, ó b) por reducción química, habitualmente, con un metal y un ácido. La reducción química se efectúa agregando ácido clorhídrico a una mezcla del nitrocompuesto con un metal, en general estaño granulado. En la solución ácida, se obtiene la amina en forma de sal, de la que se libera por adición de base, sacándola de la mezcla mediante una codestilación con vapor.

### 2.2.2. AMONOLISIS DE HALOGENUROS.

Otro método de obtención es por medio de los compuestos halogenados se convierten en aminas por tratamiento con soluciones acuosas ó alcohólicas de amoniaco, esta reacción se realiza por el contacto de los reaccionantes a temperatura ambiente, ó bien por calentamiento bajo presión. La reacción ocurre por el desplazamiento del halógeno por  $\text{NH}_3$ , generando la sal de amina, de la cual puede liberarse por un

tratamiento con ion hidróxido.



La amonólisis de halogenuros pertenece al tipo de reacciones que se denominan por *sustitución nucleofílica*. El halogenuro es atacado por el amoniaco nucleofílico, del mismo modo como la hacen los iones hidróxido, alcóxido, cianuro, acetiluro y la molécula de agua.

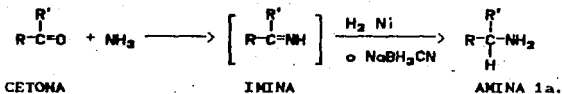
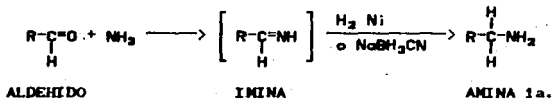


La amonólisis da los rendimientos más elevados con halogenuros primarios (predomina la sustitución) y es prácticamente inútil para los terciarios (predomina la eliminación). Los halogenuros de arilo solo pueden convertirse en aminas si el anillo contiene grupos  $NO_2$  u otros grupos que atraen electrones fuertemente en posiciones orto y para con respecto al halógeno, también se emplea una temperatura elevada ó un reactivo muy básico.

### 2.2.3. AMINACION REDUCTIVA.

Otro método es utilizando aldehidos y cetonas por reducción en presencia de amoniaco, esta reacción se lleva a

cabo por medio de un catalizador, ó usando cianoborohidruro de sodio  $\text{NaBH}_2\text{CN}$ . La reacción se lleva a cabo por medio de un intermediario una imina que contiene un doble enlace carbono-nitrogeno. La aminación reductiva se ha usado en una amplia variedad de aldehídos y cetonas, alifáticas y aromáticas. La aminación reductiva genera aminas conteniendo grupos alquilo secundario. Durante la reacción el aldehído ó cetona no solo puede reaccionar con amoniaco, sino también con la amina primaria recién formada, y por tanto, puede generar cierta cantidad de amina secundaria.



#### 2.2.4. DEGRADACION DE AMIDAS (HOFMANN)

Esta reacción genera un producto con un carbono menos que el reactivo. La reacción comprende la migración de un grupo desde el carbono carbonílico hacia el átomo de nitrógeno adyacente, queda representada una *transposición molecular*. el grupo unido al carbono carbonílico de la amida

- aparece enlazado al nitrógeno del producto. Los pasos a seguir son los sig:
- 1.- La halogenación de una amida, se puede aislar una N-haloamida. se trata con base, se convierte en la amina.
  - 2.- La separación de un ion hidrógeno por un ión hidróxido.
  - 3.- comprende la separación de un ión halogenuro que abandona un nitrógeno deficiente de electrones.
  - 4.- La transposición ocurre en este paso.
  - 5.- Este paso representa la hidrólisis de un isocianato para formar una amina y un ión carbonato.

## 2.3. REACCIONES

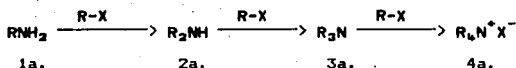
### 2.3.1. BASICIDAD.

Las aminas se pueden convertir en sus sales con ácidos minerales acuosos y se liberan hidróxidos acuosos, son más básicas que el agua y menos que el ión hidróxido. La constante de equilibrio para este proceso se llama constante de basicidad,  $K_b$ .

El nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, está en mejores condiciones para acomodar la carga positiva del ión. Una amina alifática es más básica que el amoníaco, porque los grupos alquilo liberadores de electrones tienden a dispersar la carga positiva del ión amonio sustituido estabilizándolo de una manera imposible para el ión amonio no sustituido. La baja basicidad de las aminas aromáticas se debe, por tanto al hecho de que la amina se estabiliza por resonancia.

### 2.3.2. SALES DE AMONIO.

Las aminas pueden reaccionar con los halogenuros de alquilo, produciéndose una amina de tipo superior. El halogenuro de alquilo sufre una sustitución nucleofílica, sirviendo como reactivo nucleofílico la amina, la reacción se describe como *alquilación de aminas*. Siendo la amina alifática ó aromática.



### 2.3.3. CONVERSION A AMIDAS.

Las aminas primarias y secundarias pueden reaccionar de manera similar con cloruros de ácidos para formar amidas sustituidas en la cual se reemplaza el grupo -Cl por el -NHR ó -NR<sub>2</sub>. Las aminas terciarias no dan amidas, porque no pueden perder un protón, luego de unirse a un carbono o azufre.

### 2.3.4. SUSTITUCION ANULAR.

Los grupos -NH<sub>2</sub>, -NHR y -NR<sub>2</sub> actúan como activadores poderosos y directores: orto, para, en la sustitución aromática electrofílica.

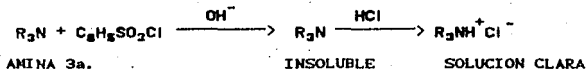
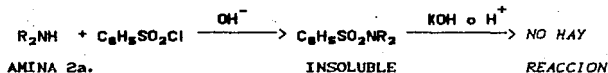
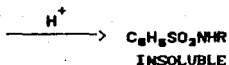
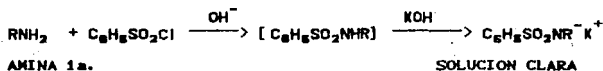
### 2.3.5. REACCIONES CON ACIDO NITROSO.

Las aminas generan un producto diferente al reaccionar con ácido nitroso **HONO**. Este reactivo inestable se genera en presencia de la amina por acción de un ácido mineral sobre nitrito de sodio. Las aminas primarias aromáticas reaccionan con ácido nitroso para dar sales de diazonio. Las aminas primarias alifáticas también reaccionan con ácido nitroso y dan sales de diazonio, pero por ser estas últimas muy inestables, se descomponen, para generar una mezcla compleja de productos orgánicos. Las aminas secundarias, alifáticas y aromáticas, reaccionan con ácido nitroso generando N-nitrosaminas. Las aminas terciarias aromáticas sufren sustitución en el anillo para dar sustancias con un grupo nitroso unido a un carbono.

### 2.4. ANALISIS DE AMINAS.

Una de las formas de poder identificar las aminas es por medio del *ensayo de Hinsberg* el cual consiste en lo siguiente: se agita la amina con cloruro de bencensulfonilo en presencia de hidróxido de potasio acuoso. Las aminas primarias y secundarias forman sulfonamidas sustituidas, mientras que las terciarias no. La sulfonamida monosustituidas de la amina primaria tiene un hidrógeno ácido unido al nitrógeno. La reacción con hidróxido de potasio convierte esta amida en una sal soluble, donde, si la amina presenta menos de ocho carbonos, es parcialmente soluble. La acidificación regenera

la amida insoluble. la sulfonamida disustituida de la amina secundaria no tiene un hidrógeno ácido, por lo que permanece insoluble en la mezcla de reacción alcalina. Si se trata la amina con cloruro de bencensulfonilo y un exceso de hidróxido de potasio la amina primaria da una solución clara de la cual se separa una materia insoluble, al ser acidulada. Una amina secundaria genera un compuesto insoluble que no es afectado por ácido y la amina terciaria da un producto insoluble que se disuelve al acidificar la mezcla.<sup>7</sup>



## 2.5. COMPUESTOS HETEROCICLICOS.

Los compuestos heterocíclicos son sustancias que contienen un anillo formado por más de un tipo de átomos. En este caso se estudiará con nitrógeno como su heteroátomo, estas aminas heterocíclicas pueden ser saturadas o no, alifáticas o aromáticas. El estudio de la piridina se clasifica como aromática por sus propiedades: es plana con ángulos de enlace de  $120^{\circ}$ , los cuatro enlaces carbono-carbono son de igual longitud, como lo son también las dos uniones carbono-nitrógeno. Resiste las adiciones y puede someterse a sustitución electrofílica. Su calor de combustión se revela con energía de resonancia de 23 Kcal/mol. La piridina se puede llegar a considerar como un híbrido de resonancia. En la piridina el átomo de nitrógeno y cada uno de los carbonos se encuentran unidos para formar un anillo y utilizan orbitales  $sp^2$  cada uno de estos átomos proporciona un electrón para la formación de la nube  $\pi$ . El tercer orbital  $sp^2$  de los carbonos se emplea para formar enlaces con los hidrógenos, mientras que el tercer orbital  $sp^2$  del nitrógeno solo contiene un par de electrones que quedan disponibles para ser compartidos con ácidos. Debido a la configuración electrónica, el nitrógeno confiere a la piridina una basicidad mucho mayor que al pirrol, y afecta la reactividad de un modo muy diferente.

Las propiedades químicas de la piridina son las que



corresponden a su estructura. El anillo es capaz de someterse tanto a la sustitución electrofílica, como a la nucleofílica, lo cual es característico de anillos aromáticos.

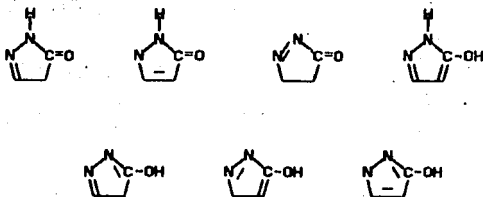
## 2.6. PROPIEDADES DEL ACIDO PICROLONICO.

Pirazolinonas son oxo derivados de pirazolonas, y así es nombrada en Chemical Abstracts. Aunque el método usual de nombrar en la literatura es pirazolona. Sin embargo un largo número de estructuras tautoméricas son posibles por las pirazolonas, la estructura asignada de estructura de anillo es como se muestra a continuación:



Los nombres más frecuentemente usados en la literatura son 5-pirazolona y 3-pirazolona.

El Químico Ludwig Knorr reportó la preparación de la primer pirazolona en 1883. Este compuesto fue el 3-metil-1-fenil-2-pirazol-5-ona preparado por la reacción de acetoacetato de etilo con fenilhidrazina. Después de haber descubierto las pirazol-5-onas Knorr propuso la 2-pirazol-5-ona, métodos de preparación y análisis. Aunque un gran número de estructuras son teóricamente posibles. Los isómeros posibles de la pirazol-5-onas son 7:



### 2.6.1. Propiedades físicas.

Muchas de las pirazolonas son sólidas, la solubilidad de las pirazolonas es variada como para hacer generalidades de valores. Las de bajo peso molecular son solubles en agua caliente y pocas de ellas son poco solubles en agua fría. Aunque todas son solubles en compuestos orgánicos polares y son muy solubles en éter y benceno. El espectro de ultravioleta puede ser determinado mientras haya considerable absorción por pirazolonas; estas absorciones son también complejas. El infrarrojo en algunos casos presentan bandas claras de grupo carbonilo  $\text{C}=\text{N}$ - y en otros la banda del carbonilo está perdida por la banda del hidroxilo presente.

### 2.6.2. Propiedades Químicas.

Se mencionan solo algunas de sus propiedades más importantes.

Las pirazolonas en general son ácidos débiles y

muchas pueden ser tituladas con bases fuertes. La 2-pirazol-5-ona son ácidos mas fuertes que la 3-pirazol-5-ona las cuales son muy débiles. Muchas pirazolonas son realmente solubles en bases. Los valores de pKb se encuentra entre el rango de 10.3 a 12.3 excepto por 4,4 disustituídos y 4 halógenos disustituídos. Ambas son sustituidas en el carbono No 4 por halógeno, grupo nitro y copulación con sales de diazonio. Las pirazolonas no tienen estabilidad aromática con C-4 sustituido aunque en muchos casos ellas pueden asumir una estructura aromática. El anillo puede destruirse por hidrólisis ácida ó básica y también por oxidación.

### 2.8.3. Derivados nitro sustituidos.

Pocas formas nitradas de 4-nitro-2-pirazol-5-ona son conocidas. El ácido picrolónico es de los más conocidos 4-nitro-3m e til-1-(4-nitrofenil)-2-pirazol-5-ona. Este compuesto es ampliamente usado para formar sales de compuestos básicos por aislamiento ó identificación. El átomo de hidrógeno en C-4 es ácido en el 4-nitro-2-pirazol-5-ona porque de los dos electrones de los grupos adyacentes. Este hidrógeno es fácilmente reemplazable por metales cuando se trata metales alcoxidos y reacciona con diazometano.

En este caso el ácido picrolónico puede ser llevada por una nitración doble. Se ha podido nitrar el 3-metil-2-pirazol-5-ona usando nítrico en acetona o eter por varios días. El ácido picrolónico condensa con sígo mismo para

formar 2 compuestos (2-pirazol-5-ona) conectado por un doble enlace en la posición 4' 4', con la eliminación de 2 moles de ácido nítrico. La condensación también ocurre con la presencia de fenilhidrazina pero es formada la doble nitración.

## CAPITULO III

### INSTRUMENTACION ASOCIADA.

Como se explicó anteriormente el método utilizado para determinar el punto de fusión ó descomposición de los derivados obtenidos fué por medio de análisis térmico, dentro de éste se encuentra el método llamado calorimetría diferencial de barrido, donde la sustancia está sujeta a un programa de control térmico. Para la calorimetría diferencial de barrido, la temperatura ambiente se controla con calentadores individuales y el cambio de energía que se produce se mide por la cantidad de energía eléctrica requerida para mantener la diferencia de temperatura entre muestra y referencia en cero. Los instrumentos operan frecuentemente en la región de  $-180^{\circ}$  a  $700^{\circ}\text{C}$ , con termopares de cromel-alumel. Para poder hacer uso de este aparato es necesario una calibración adecuada de termopares con materiales de historia térmica conocida (compuestos orgánico ó inorgánicos puros) dependiendo del tipo de estudio que se vaya a llevar a cabo usando las mismas condiciones de trabajo de calibración y en la muestra que se va estudiar. Para DSC es necesario calibrar metales puros (In, Zn, Sn, etc) con entalpías y puntos de fusión conocidos. El análisis térmico se ha aplicado como técnica de caracterización ó identificación, ha logrado convertirse en un método valioso para el control de calidad de materia prima, así como de la investigación y desarrollo de

nuevos productos.

Para efectuar cualquier medición en este tipo de aparato la sustancia debe presentar las siguientes características.

1) La muestra generalmente debe tener actividad térmica.

2) Los cambios deben ser más ó menos rápidos porque generalmente las velocidades de calentamiento ó enfriamiento usadas son de 1 a 20<sup>o</sup>C/min. Y si los cambios necesitan mucho más tiempo que estas velocidades no se podrá ver en el análisis térmico.

Las posiciones de los picos dependen de la velocidad de calentamiento.

### 3.2. PROPIEDADES DE LA MEZCLA.

Masá, entre mayor sea ésta se tendrán mayores problemas de gradientes térmicos, insensibilidad y grosor del pico.

Tamaño de partícula.- las cinéticas de descomposición de los sólidos dependen muchas de las veces del tamaño de partícula.

Los principales usos del análisis térmico es en caracterización de materiales, la gran mayoría de los compuestos tienen propiedades físicas ó químicas que son afectadas por la temperatura, como serían punto de fusión ó descomposición; estas propiedades se pueden usar para establecer un metodo analítico para su caracterización. Se

puede estudiar la estabilidad térmica de los materiales, esto es muy útil para muchas industrias como: polímeros, alimentos, pinturas. En general conocer la temperatura óptima nos permite tener un buen control de calidad de nuestro producto.

## CAPITULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL.

#### 4.1. OBTENCION DE FENIL METIL PIRAZOLONA.

El proceso de obtención del *ácido picrolónico* se realizó en dos etapas las cuales se mencionan a continuación:

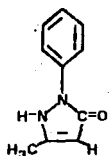
a) Se obtuvo como materia prima *fenil metil pirazolona*, su síntesis fué la siguiente:

Se agregaron 50 gs. de *fenilhidrazina* a 62.5 gs. de *acetoacetato de etilo (éster acetyl acético)*. se purificaron antes de ser utilizados por medio de una destilación. Se procedió a hacer un reflujo durante 4 hrs. primero se formó un aceite, que al enfriar se transforma en una masa dura de color amarillo. El procedimiento de recristalización se hizo de la siguiente manera: la materia impura se trató con agua caliente y con carbón activado el cual nos elimina las impurezas coloridas, se filtró en caliente y se dejó reposar en hielo obteniéndose unos cristales blancos con un punto de fusión de 127<sup>o</sup> centígrados.





continuamente, la adición debe ser lenta para no provocar una descomposición de la materia prima, al término de la adición se produce un precipitado de color rosa dejándolo reposar se vuelve una pasta de color rojo, que después de 24 hrs. produce un precipitado de color amarillo fuerte. Este precipitado es filtrado y tratado con agua hasta que se neutraliza la solución. Para poder obtener un ácido picrolónico bastante puro se procede a la cristalización, el método de purificación es el siguiente: El ácido se transforma en la sal de sodio amarilla moliéndolo bien con solución concentrada de carbonato de sodio, con lo que se produce efervescencia. Al cabo de algún tiempo se enjuaga y se cristaliza en alcohol diluido (1:3) la sal sódica pura se hidroliza calentando con HCl al 20% con lo que se separa el ácido picrolónico en forma de polvo amarillo muy fino que se enjuaga y se lava bien con agua.

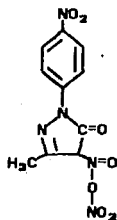


fenil metil  
pirazolona

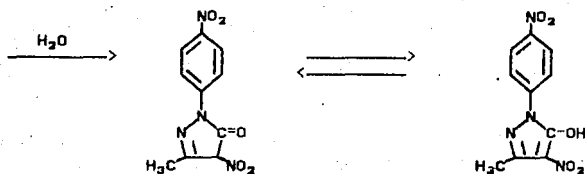
1.  $\text{HNO}_3$   $0^\circ\text{C}$

AGITACION

2. REPOSO 24 HRS.



ácido picrolónico



12,11,8

#### 4.3. PROPIEDADES DEL ACIDO PICROLONICO.

Sólido amarillo, altamente insoluble en agua, soluble en alcohol etílico, cloroformo, éter y soluciones de hidróxidos alcalinos. El rango de su punto de fusión fluctúa entre 115-117°C. A continuación se muestran las pruebas que debe pasar para tener un buen control de calidad de nuestro producto ya que de esto depende que las sales ó picrolonatos se obtengan de alta pureza.

punto de fusión (rango)	115-117°C
pruebas de calidad.	pasa prueba

##### 4.3.1. pruebas de calidad.

a) Disolver 25mg. en 10ml. de H<sub>2</sub>O caliente conteniendo 0.1ml de ácido acético glacial y filtrar la solución si es necesario.

b) Disolver 0.10g. de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 250 ml. de agua caliente 1ml. de (b) en un tubo cerca de  $60^\circ\text{C}$  y añadir 1ml. de (a), produciéndose un precipitado voluminoso, formado en 5 minutos ó más.

c) residuos de ignición.

Añadir 0.5ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1g. de muestra y llevarlo a ignición, no puede tener más que 0.0010 gs. de residuo.

Después de haber obtenido el ácido picrolónico para caracterizar nuestras amins se procedió a sintetizar los derivados respectivos. A continuación se enlistan cada una de las amins con las que se trabajó y sus propiedades físicas.

AMINAS PRIMARIAS				
NOMBRE	P.F	P.E	Kb	DENS.
METIL AMINA	-93.5	-6.3	$4.42 \cdot 10^{-4}$	0.699
ANILINA	-6.1	185	$4.6 \cdot 10^{-10}$	1.022
B-NAFTILAMINA	111-13	306	$2 \cdot 10^{-10}$	1.061
P-FENILENDIAMINA	146	267	PKb 6.08	
O-FENILENDIAMINA	103-4	256	$3.3 \cdot 10^{-10}$	

AMINA SECUNDARIA

NOMBRE	P.F	P.E	DENSIDAD	Kb
DIMETILAMINA	-96	7	0.680	$7.4 \times 10^{-4}$
N, METILANILINA			0.986	
DIBENCILAMINA	-26	268	1.028	
DIFENILAMINA	52.9	302	1.16	PKb 0.9
PIPERIDINA	-10.5	106.4	0.8622	$1.6 \times 10^{-3}$

AMINAS TERCIARIAS

NOMBRE	P.F	P.E	DENS	Kb
TRIMETILAMINA	-117.1	3.2-3.8	0.6709	$7.4 \times 10^{-5}$
N, NDIMETILANILINA	2.5	192-94	0.956	PKb 5.21
AMINO PIRINA	107-9			
8-HIDROQUINOLINA	76	267		PKb 4.91 Y 9.81
QUINOLINA	-15	237.7	1.090	$1 \times 10^{-9}$

COMPUESTOS HETEROCICLICOS				
NOMBRE	P.F	P.E	DENSIDAD	Kb
PIRIDINA		115-6	0.9780	5.19
PIPERIDINA	-7	18	0.8622	$1.6 \times 10^{-3}$
2-AMINOPIRIDINA	58.1	210.6		6.86
PIRROLIDINA		88.5-89	0.8520	$1.3 \times 10^{-3}$
AC. NICOTINICO	236.6		1.002	$1.4 \times 10^{-5}$

15,16,17

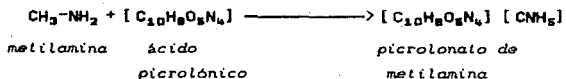
Con las 20 aminas antes mencionadas se trabajó para obtener los picrolonatos, las reacciones de adición son las siguientes:

#### 4.4. AMINAS PRIMARIAS

##### 4.4.1. METIL AMINA

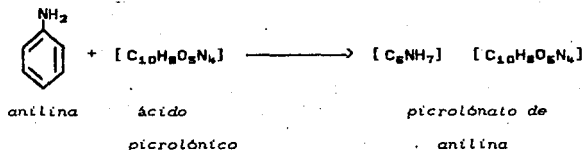
La reacción se llevó a cabo de la siguiente manera se disolvieron 200mg. de ácido picrlónico en ETOH, se disolvió 5 ml de la amina igualmente en el mismo disolvente, se sometió a un reflujo durante 1 hr. al término del tiempo establecido el volumen obtenido se sometió a la evaporación del disolvente obteniendose un precipitado se purificó de la siguiente manera: El sólido se trató con una mezcla de agua y alcohol 1:1 caliente hasta su disolución, se

eliminaron las impurezas coloridas con carbón activado y se filtro se siguió enjuagando el exceso de disolvente, se enfrió y precipitó un sólido al cual se le determinó su punto de fusión que fué de 231°C.



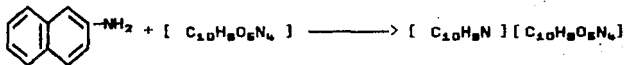
#### 4.4.2. ANILINA

Se preparó una desolución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico, también se mezclaron 5ml. de anilina con alcohol, se sometió a un reflujo de 1hr. después se evaporó el exceso de disolvente obteniéndose un precipitado que se purificó de la siguiente manera: El sólido se trato con una mezcla de agua: alcohol 1:1 caliente hasta su disolución total, se agrego carbón activado para eliminar impurezas coloridas se evaporó el exceso de disolvente y se enfrió, se indujo la cristalización obteniéndose un precipitado con un punto de descomposición de 239.3°C



#### 4.4.3. B-NAFTILAMINA

Se preparó la solución alcohólica de 200mg. de ácido y se preparó una solución de 200mg. de B-naftilamina con una mezcla de agua y alcohol, se sometió a un reflujo de 1hr., obteniéndose un precipitado. El sólido obtenido se purificó de la siguiente manera: Se trató con una mezcla 1:1 de agua y alcohol caliente hasta su disolución se enfrió y se le determinó su punto de fusión de 240°C.



B-naftilamina

ácido

picrolonato de

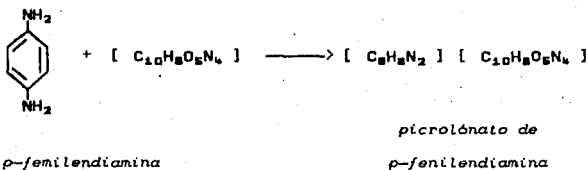
picrolónico

B-naftilamina

#### 4.4.4. p-FENILENDIAMINA

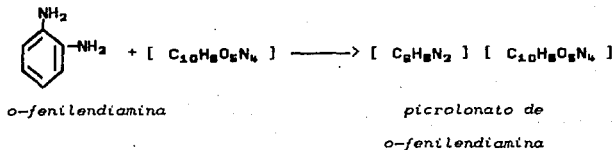
Se preparó utilizando una solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico y 200mg. de p-fenilendiamina en alcohol etílico, se reflujo 1hr. obteniéndose un precipitado el cual se purificó de la siguiente manera: El sólido se trató con una mezcla de agua -alcohol caliente hasta su disolución se agregó carbón activado para eliminar impurezas coloridas se enfrió y se obtuvo un precipitado con un punto de descomposición de 252°C.





#### 4.4.5. O-FENILENDIAMINA

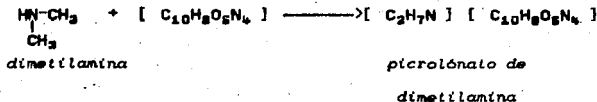
Se preparó una solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico, y una solución de 200mg. de *o*-fenilendiamina con etanol, se sometió a un reflujo de 1hr. obteniéndose un líquido, se evaporó el disolvente y precipitó un sólido que se purificó de la siguiente manera: Se trató con una mezcla de agua y alcohol caliente hasta su disolución, se agregó carbón activado y se filtró y se enfrió precipitando sólido con un punto de descomposición de 244°C.



#### 4.5. AMINAS SECUNDARIAS

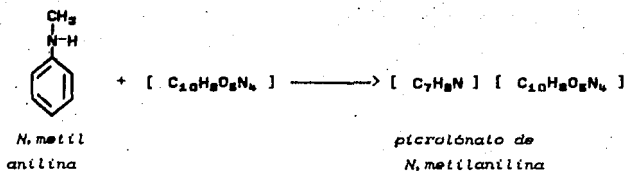
##### 4.5.1. DIMETILAMINA

Se utilizó la solución alcohólica de 200mg de ácido picrolónico, se preparó una solución alcohólica 5ml de dimetilamina, se sometió a reflujo de 1hr. obteniéndose un líquido, fue evaporado obteniéndose un precipitado, se purificó de la siguiente manera: Se trató con una mezcla agua alcohol caliente hasta su disolución y carbón activado se filtró, se enfrió y precipitó un sólido con un punto de fusión de 215°C.



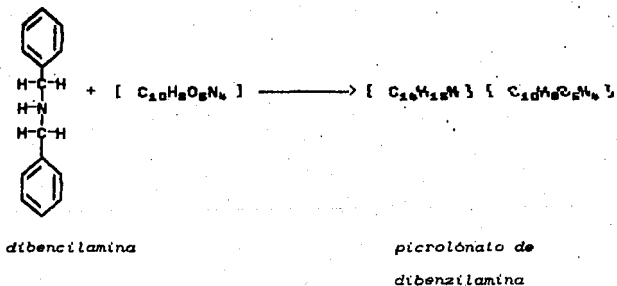
##### 4.5.2. N,METILANILINA

Se utilizó solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico y se preparó una solución alcohólica de 5ml. de N, metilanilina se sometió a reflujo de 1hr. obteniéndose un precipitado el cual se purificó de la siguiente manera: Se trató con solución de agua y alcohol caliente se agregó carbón activado se enfrió y cristalizó un precipitado con un punto de descomposición de 203°C.



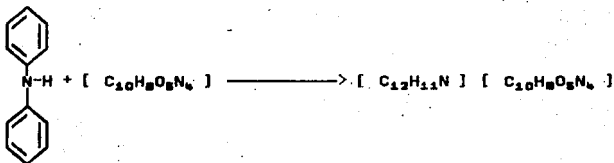
#### 4.8.3. DIBENCIL AMINA.

Se preparó la solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico, se preparó al igual la solución alcohólica de dibencilamina, se mezclaron y así se obtuvo un precipitado que se purificó de la siguiente manera: Se recristalizó en una mezcla de alcohol y agua caliente se agregó carbon activado se filtró y se dejó enfriar obteniéndose un precipitado con un punto de descomposición de 222.5°C .



#### 4.5.4. DIFENILAMINA.

Se preparó la solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con una solución alcohólica de 200mg de difenil amina se dejó reposar obteniéndose un precipitado que se purificó de la siguiente manera: Se recrystalizó en una mezcla caliente de alcohol-agua se agregó carbon activado, se enfrió y se obtuvo un precipitado con un punto de fusión de 198°C.



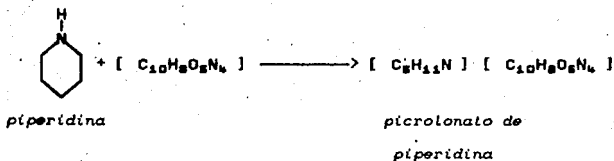
difenilamina

picrolonato de

difenilamina

#### 4.5.5. PIPERIDINA.

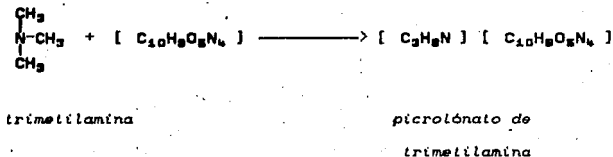
Se preparó una solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con una solución alcohólica que contenía 5ml. de piperidina se refluxó durante 1hr. cristalizando un sólido el cual se purificó recrystalizando con una mezcla de alcohol-agua caliente y agregando carbon activado, se enfrió y precipitó un sólido con un punto de descomposición de 244°C.



#### 4.6. AMINAS TERCIARIA

##### 4.6.1. TRIMETIL AMINA

Se preparó la solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico, y solución alcohólica de 5ml. de trimetilamina se sometió a un reflujo de 1hr. obteniéndose un precipitado el cual se purificó recristalizando en una mezcla de alcohol-agua agregando carbón activado se dejó enfriar y precipitó un sólido con un punto de fusión de 222.8°C.



#### 4.6.2. N,N-DIMETIL ANILINA

Se preparó la solución de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con una solución alcohólica de 5ml. de N,N-dimetilanilina se dejó reposar obteniéndose un precipitado que se purificó recristalizando con un mezcla de alcohol-agua enfriando obteniéndose un precipitado con un punto de descomposición de 168°C.

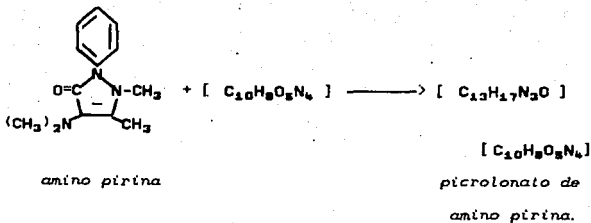


*n,ndimetilanilina*

*crotonato de  
N,N dimetilanilina*

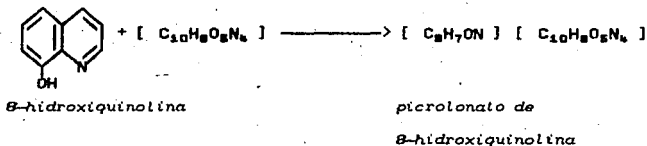
#### 4.6.3. AMINO PIRINA

Se preparó una solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con 200mg de aminopirina se refluxó durante 1hr. obteniéndose un precipitado que se purificó recristalizando con una mezcla de alcohol-agua agregando carbón activado, induciendo la cristalización se obtuvo un sólido con un punto de descomposición de 187°C.



#### 4.6.4. 8-HIDROXIQUINOLINA

Se preparó una solución de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con una solución de 200mg. de 8-hidroxiquinolina se reflujo durante 1hr. obteniéndose un precipitado el cual se recristalizó con una mezcla de alcohol-agua agregando carbón activado, se dejó enfriar y precipitó un sólido con un punto de descomposición de 245°C.



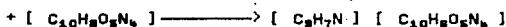
#### 4.6.5. QUINOLINA.

Se preparó una solución de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con una solución que contenía 5ml. de

quinolina en alcohol. se reflujo durante 1hr. precipitando un solidó al cual se le purificó por medio de una recristalización de alcohol-agua agregando carbón activado y calentando, se dejó reposar hasta su precipitación y se le determinó el punto de descomposición de 235°C.



quinolina



picrolonato de  
quinolina

#### 4.7. COMPUESTOS HETEROCICLICOS.

##### 4.7.1. PIRIDINA.

Se preparó una solución de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con una solución que contenía 5ml. de piridina en alcohol, se reflujo durante 1hr. precipitando un solidó el cual se purificó recristalizando en alcohol-agua agregando carbon activado, se dejó reposar y se obtuvo un solidó con un punto de descomposición de 215°C.



piridina

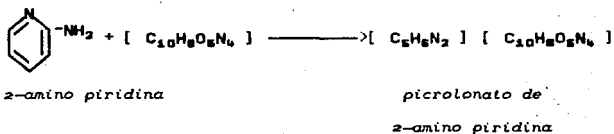


picrolonato de  
piridina



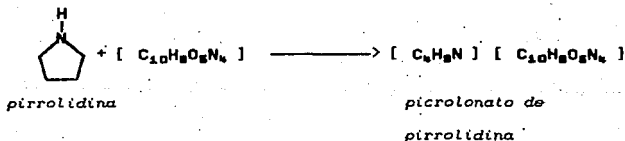


activado, se dejó enfriar y precipitó un sólido que se le determinó su punto de descomposición de 281<sup>o</sup>C.



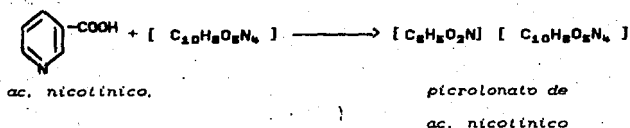
#### 4.7.4. PIRROLIDINA.

Se preparó una solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con una solución alcohólica de 5ml. de pirrolidina, se refluxó durante 1hr. cristalizando un sólido el cual se purificó recristalizando en una mezcla de alcohol-agua caliente agregando carbón activado se dejó enfriar y precipitó un sólido el cual tuvo un punto de descomposición de 259<sup>o</sup>C.



#### 4.7.5. ACIDO NICOTINICO.

Se preparó una solución alcohólica de 200mg. de ácido picrolónico y se mezcló con una solución alcohólica que contenía 200mg. de ácido nicotínico. se reflujo durante 1hr. cristalizando un sólido el cual se purificó recristalizando con una mezcla de alcohol-agua caliente agregando carbón activado, se enfrió y precipitó un sólido con un punto de descomposición de 232°C.



## CAPITULO V

### RESULTADOS.

A continuación se dan los resultados obtenidos despues de haber efectuado cada una de las síntesis de los derivados.

AMINAS PRIMARIAS			
NOMBRE	P. F. <sup>°C</sup>	P. D. <sup>°C</sup>	COLOR
METIL AMINA	231		amarillo-naranja.
ANILINA		239.3	c. amarillos.
B-NAFTILAMINA	240		c. grises.
P-FENILENDIAMINA		252	c. verdes.
O-FENILENDIAMINA		244	c. cafes.

AMINA SECUNDARIAS			
NOMBRE	P. F. <sup>°C</sup>	P. D. <sup>°C</sup>	COLOR
DI METILAMINA	215		s. cafe.
N. METILANILINA		203	c. amarillos.
DIBENZILAMINA		222.5	c. anaranjados.
DIFENILAMINA	198		c. verdes.
PIPERIDINA		244	s. amarillos.

AMINAS TERCIARIAS			
NOMBRE	P. F. (°C)	P. D. (°C)	COLOR
TRIMETILAMINA	222.8		s. amarillo.
N, NDIMETILANILINA		168	c. amarillo.
AMINO PIRINA		187	c. amarillo.
B-HIDROXIQUINOLINA		245	s. amarillo.
QUINOLINA		235	s. amarillo.

COMPUESTOS HETEROCICLICOS			
NOMBRE	P. F. (°C)	P. D. (°C)	COLOR
PIRIDINA		215	s. amarillo.
PIPERIDINA		244	s. amarillo.
α-AMINOPIRIDINA		281	s. amarillo.
PIRROLIDINA		259	c. cafes
AC. NICOTINICO		232	c. amarillo.

## CAPITULO VI

### OTRAS APLICACIONES.

Las aplicaciones del ácido picrolónico aparte de la identificación de aminas son: a) para la detección y estimación del calcio y torio y b) como precipitante de alcaloides.

El uso del ácido picrolónico para la determinación de calcio puede ser descrito por varios métodos, éstos pueden involucrar una separación de un precipitado de picrolonato de calcio,  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  del líquido. El picrolonato de calcio formado es subsecuentemente determinado por método directo ó indirecto. En el método directo es pesado o determinado colorimétricamente

En el método indirecto el peso de ácido picrolónico es determinado volumétricamente por titulación con azul de metileno. En el método directo un exceso de ácido picrolónico es añadido y el precipitado es separado después de 3 hrs. La filtración ó centrifugación puede involucrar dificultades cuando no están bien formados los cristales y también el lavado puede causar errores. En el método directo el calcio es precipitado con un relativo exceso de ácido picrolónico. El exceso del reactivo será determinado polarográficamente sin filtrar el precipitado. En este sentido los errores debidos a la incompleta separación por filtración ó por solución de parte de el precipitado son evitados. Otra

manera de completar la precipitación del calcio requiere un tiempo largo de espera, aunque únicamente un exceso de reactivo es usado en la precipitación.

## 6.2. reactivos:

Solución de cloruro de calcio: Una solución 0.1100M de cloruro de calcio es preparado por disolución de 14.7 mg. de  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en agua y diluyendo a 1 litro.

Solución de ácido picrolónico: Solución saturada cerca de una concentración de 0.01 M es preparada por calentamiento y una suficiente cantidad de ácido picrolónico recristalizado de ácido acético al 33 % con agua en un baño maria por 1 día y filtrando después enfriando a temperatura ambiente. Cuando la filtración fue hecha después de algunos días, no fue cambiada su concentración y fue determinada por titulación con hidróxido de sodio. La titulación fue hecha con 0.1 M de hidróxido de sodio libre de carbonato de sodio el cual fue añadido a la solución de ácido picrolónico de una micro bureta con fenoftaleína como indicadro. El punto final es agudo y el color amarillo de los iones picrolónatos no interfiere. Dos soluciones estandars fueron preparadas. La primera tenia una molaridad inicial de 0.01042. la cual tuvo que ser cambiada a 0.01035 M después de 14 días. El segundo tuvo una molaridad de 0.0100 la cual fue removida al mismo tiempo. Las soluciones fueron guardadas en un frasco de vidrio, algo de ácido picrolónico precipito por reacción con calcio disuelto de el frasco. Las otras soluciones de ácido

fueron preparadas por dilución.

### 6.3. Precipitación de alcaloides.

En la continua búsqueda de plantas que producen alcaloides, pruebas son realizadas las cuales son basadas en la habilidad de alcaloides para dar precipitados como sales de metales pesados o ácidos orgánicos.

El reactivo más comúnmente usado en reactivos Mayer's ( solución de potasio, mercurio, yodo ) Muchos alcaloides también dan precipitados con ácido picrolónico y ácido picrico.

Al aislar los alcaloides la ventaja es su carácter básico. Hasta aquí los alcaloides son tomados dentro de una solución acidificada. Aunque la comercial producción de un alcaloide es individual y frecuentemente toma muchos años descubrirlo.  
20, 21



## CAPITULO VII

### CONCLUSIONES.

I. Después de haber trabajado varios métodos de obtención del ácido picrolónico se encontró que el mejor resultado de este tipo de nitración se lleva a cabo al hacerlo a temperaturas cercanas a 0° centígrados, obteniéndose un producto más puro.

II. El ácido picrolónico forma derivados tanto con aminas 1as, como 2as y 3as y su reactividad se extiende a formar derivados con compuestos heterocíclicos con nitrógeno como su heteroóstromo, derivados que son insolubles en agua.

III. Debido a la reactividad del ácido picrolónico este compuesto forma derivados intramoleculares con las aminas, este enlace se lleva a cabo por medio del nitrógeno de los grupos nitro e hidrógeno de las aminas.

IV. El ácido picrolónico permite identificar a todo tipo de aminas, obteniéndose así un precipitado caracterizable, de tal manera que nos lleve a una buena identificación del compuesto que se éste trabajando.

V. Como se describió anteriormente la variedad de usos que presenta el compuesto nos permite identificar calcio  $Ca^{++}$  en muestras de 0.001 a 0.01 M. El método da buenos resultados en la presencia de concentraciones relativamente altas de  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^+$ ,  $SO_4^{=}$  Y  $PO_4^{=}$  en las soluciones.

VI. El trabajo presentado se llevó a cabo experimentalmente obteniéndose resultados favorables para la caracterización de aminas compuestos heterocíclicos con nitrógeno como heteroátomo, aumentando de esta forma los recursos para analizar este tipo de compuestos dentro de la identificación sistemática de compuestos orgánicos.

## BIBLIOGRAFIA

1. Merck Index 9th. Edicion An. Encyclopedia of Chemicals and drugs.
2. Dictionary of organic compounds. Volumen 4 SIR IAN Heilbron D. J. D. H.M. Bonbory Oxford University Press. 1953 pg.205-206
3. Quimica Organica Morrison R.T. y Boyd R.N. Segunda edicion en español 1985 fondo educativo interamericano.
4. Quimica Organica I principios fundamentales Finar I.L. Editorial Alhambra. Volumen I 3a. Edición 1975.
5. Quimica Organica Fessenden R.J. y Fessenden J.S. Grupo editorial Iberoamericano 2a. Impresión 1983.
6. Introduction to Organic Chemistry Streiwieser A. Heathcock C.H. Macmillan Publishing Co. Inc. N.Y. 1976.
7. Identificacion Sistemática de Compuestos Organicos. Shriner R.L., Fujon R.C. y Curtin D.Y. Editorial Limusa Mexico 1966.
8. The Chemistry of Hetrocyclic Compounds. Wiley R.H. Wiley P. New York 1964 Volume Twentieth. Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivates.
9. Instrumentación en termoanálisis y algunas de sus aplicaciones en la actualidad. Portilla M. 28 [3] May-Jun 1984 141-44 Sociedad Quimica de México.
10. Análisis termico principios y aplicaciones Portilla M. West A.P. 21 [6] Nov-Dic 1977 335-41

11. Productos Quimicos y Farmaceuticos Francisco Giral Volumen tercero pag. 1801-1807 Editorial Atlante S.A. México 1946.
12. Sur la preparation et quelques proprietes de l'acide picrolonique. Hugouneq MM.L. and Florence G. Bulletin societe chim. Biol. 1925 [7] 58-60.
13. British Pharmacopeia 1968 London
14. The United States Pharmacopeia The national Formulary 1985 Sixteenth Edition.
15. Handbook of tables for Organic Compound Identification 3rd. Edition Rappoport. Z.V. 1967
16. Agenda del Quimico Dr. Luis Blas Segunda Edicion Aguilar S.A. Madrid.
17. Lange's Handbook of Chemistry Dean. J.A. Eleventh Edition Mc. Graw Hill Book Company New York 1973.
18. Cohn, G. and Kolthof, J. Determination of calcium by precipitation with picrolonic acid and polarographic measurement of the residual picrolonic acid. Journal Biological Chemistry 147, 705-9 1943.
19. Bolliger, A. Volumetric microdetermination of picrolonic acid in organic picrolonates with methylene blue J.Proc.Roy.Soc. N.S. Wales 68, 197-8 1935.
20. Wash,C.C. picrolonates and calcium, Semimicro Volumetric determination with ethyl pyridium bromide Analyst 75 1950 621-6.
21. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Volume 16 Interscience Publishes New York 1972.

22. Picrolonic acid as a microchemical reagent for a group of cations. Benjamin B. Pubs. inst. invest. microchim. 7, 53-5 (1943).
23. Derivates of diethylamino compounds Nelson J.L. Felice M.K. and Vivian W. Journal American Chemical society 70 867-8 (1948).
24. Adducts of some nitrogen bases with nickel (II) picrolonates. Lorenzotti, A. Cingolani, A. Leonesi D. Bonati F. Gazz, Chim. Ital. 1984 114 (1-2) 31-3.

## A P E N D I C E I

A continuación se muestran los espectros de infrarrojo, ultravioleta y termogramas representativos de cada grupo de aminas y compuestos heterocíclicos. En primera instancia se dan los valores de longitud de onda a la cual absorben cada uno de los grupos representativos.

### I.1. ULTRAVIOLETA:

Los datos reportados en la revista Sadler fueron los siguientes:

#### ACIDO PICROLONICO

		A	B
	conc.g/l	0.122	0.122
Metanol	celda mm.	1	1
	$\lambda_m$	18200	13500
	Max. nm.	326	216

		A
	conc.g/l	0.098
Metanol	celda mm.	1
KOH.	$\lambda_m$	22900
	Max. nm.	347

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

		A	B
	conc.g/l	0.122	0.122
Metanol	celda mm.	1	1
HCl	<sup>a</sup> m.	21000	14000
	Max.nm.	309.5	216

El espectro ultravioleta fue determinado en las siguientes condiciones:

Disolvente: Etanol

Lambda Maxima: 344 nm.

**FENIL METIL PIRAZOLONA**

	conc. g/l	0.0190
Metanol	celda cm.	1
	Max. nm.	242.5

## I.2. INFRARROJO

Los datos presentados a continuación son los encontrados en la literatura para determinar a la longitud de onda en la cual es caracterizable cada grupo funcional:

Metilos	2960-2870	1460-1380
Metilenos	2925-2850	1470
-CH-	3020	

Enlace intramolecular de hidrogeno

3060-3500

Enlace intramolecular de Hidrogeno con C=O, NO<sub>2</sub>

3200-2500

Aromaticidad.

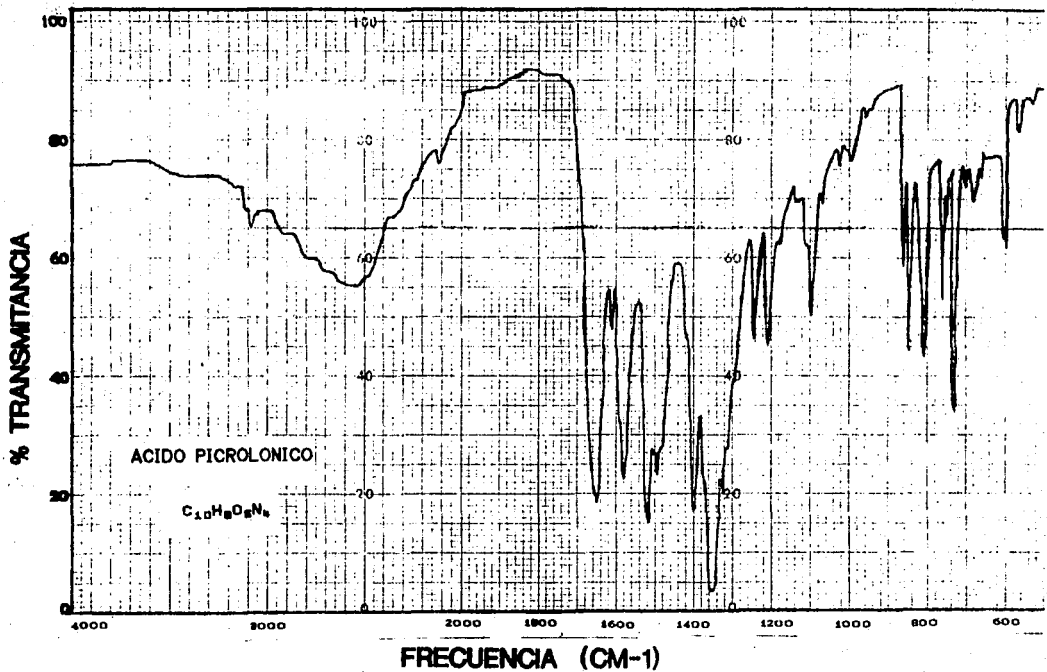
3030, 2000-1600, 1600, 1500

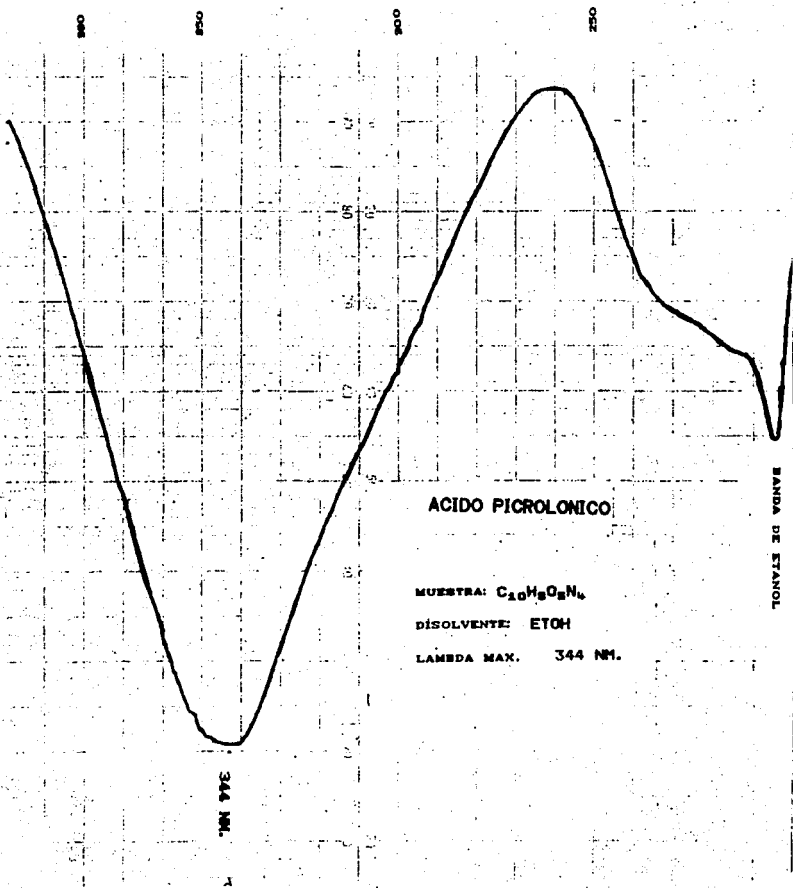
Monosustituído	770-730, 710-690
Disustituído	770-735
meta	810-750, 710-690
para	840-810

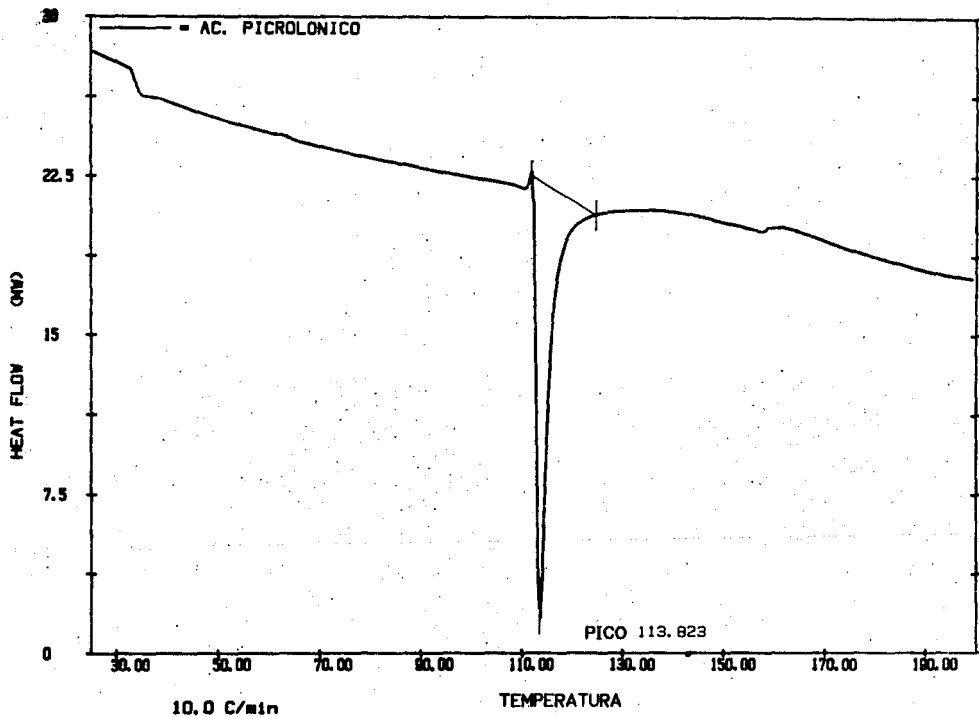
Aminas.

-NH <sub>2</sub>	1640-1560,	900-650
-NH-	1580-1490	
p-Amina	3500, 3400	
s-Amina	R-NH-R	3350-3310
	Ar-NH-R	3450
	Pirroles	3490

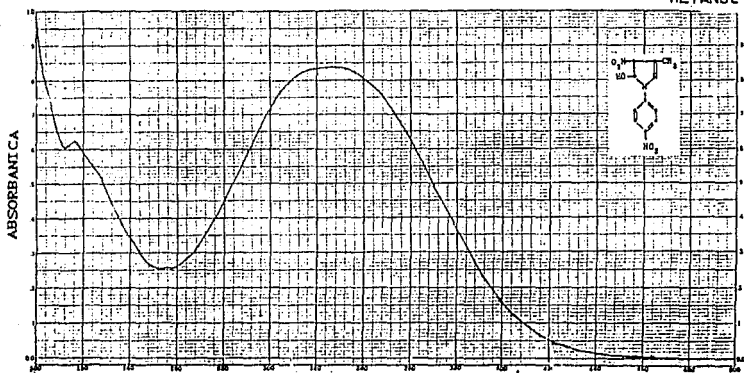




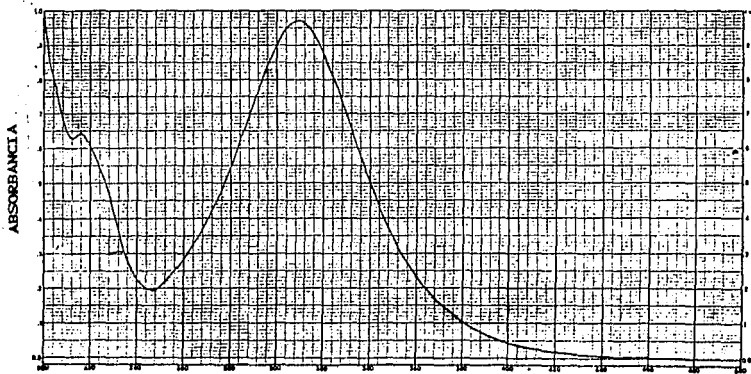


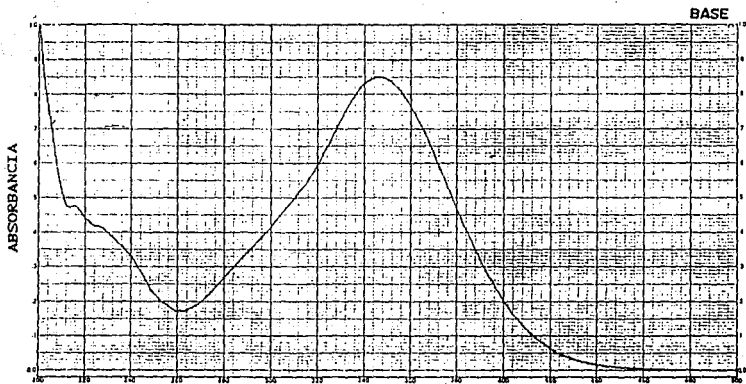


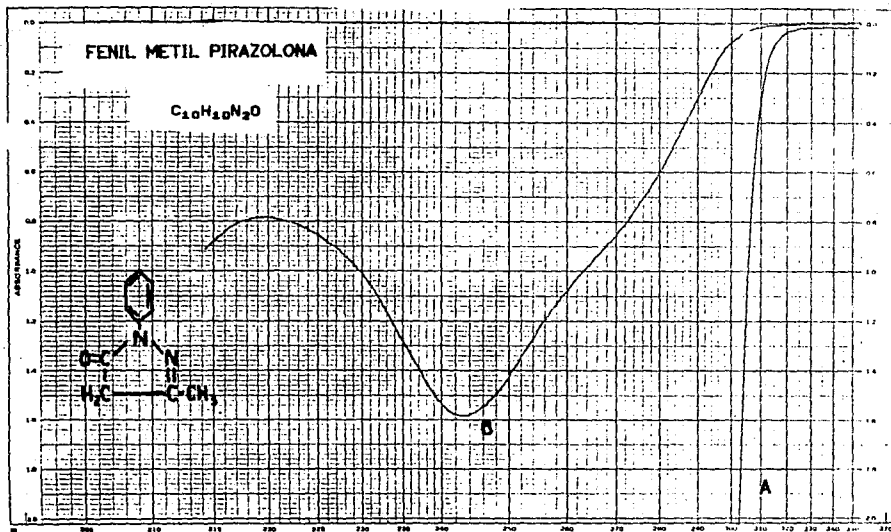
METANOL

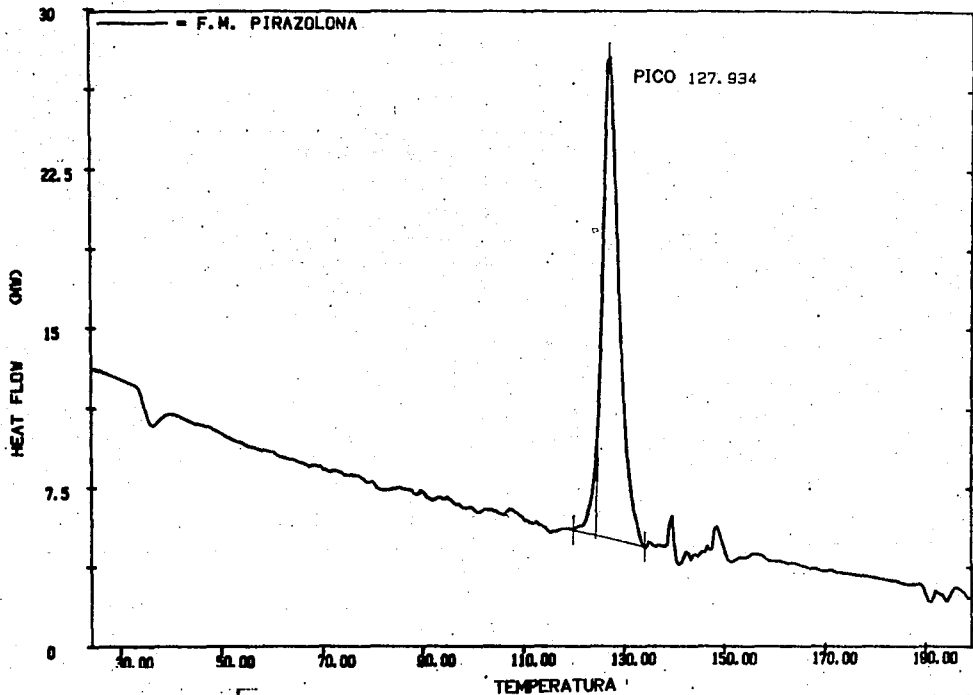


ACIDO

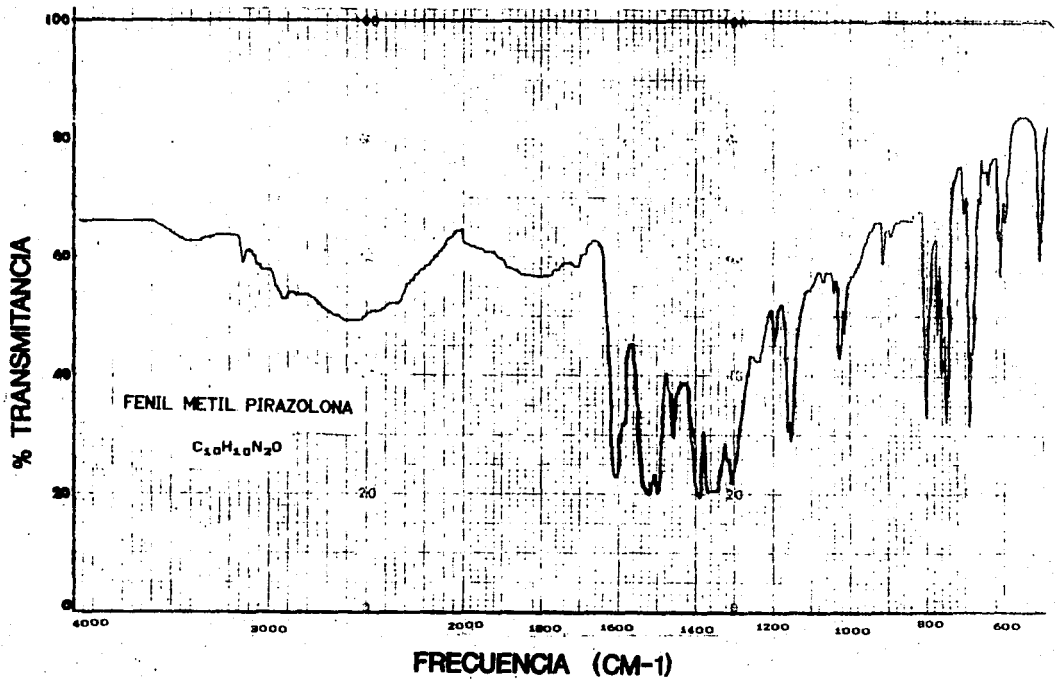




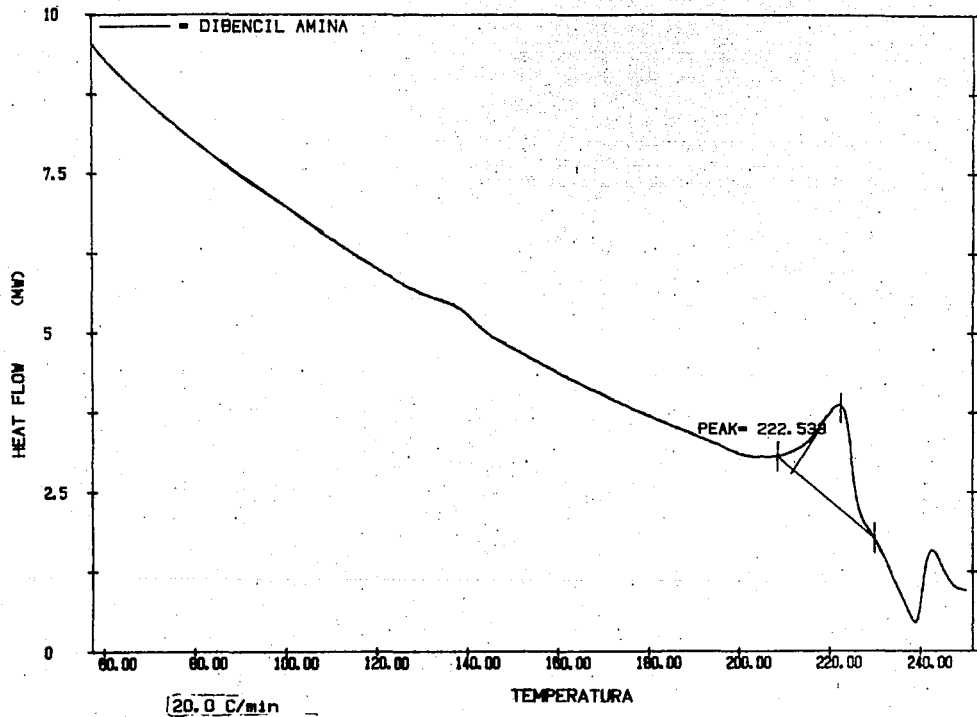


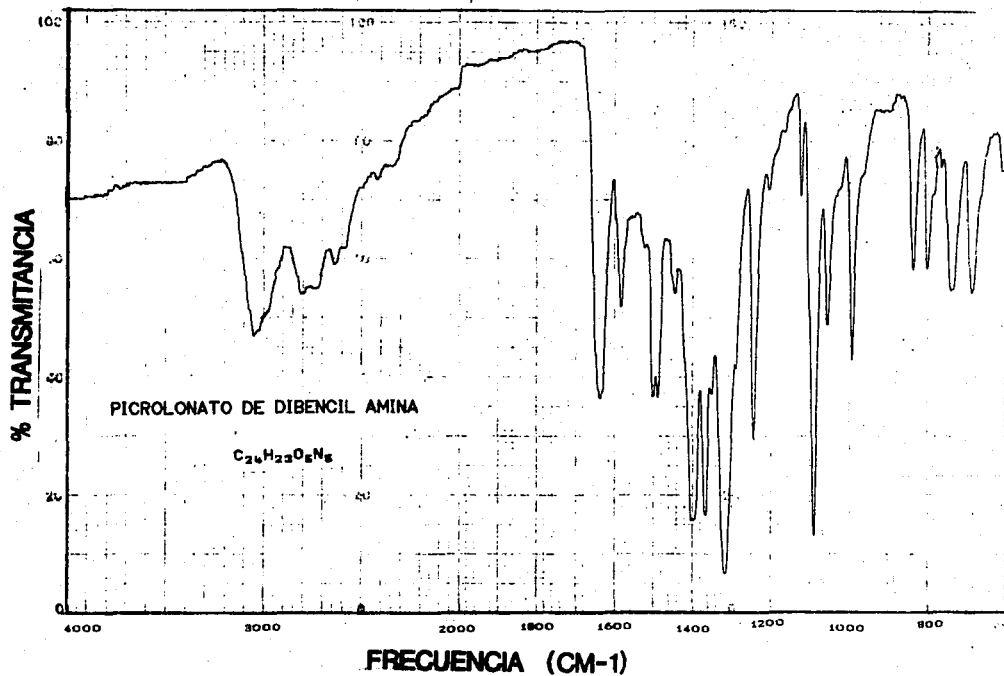


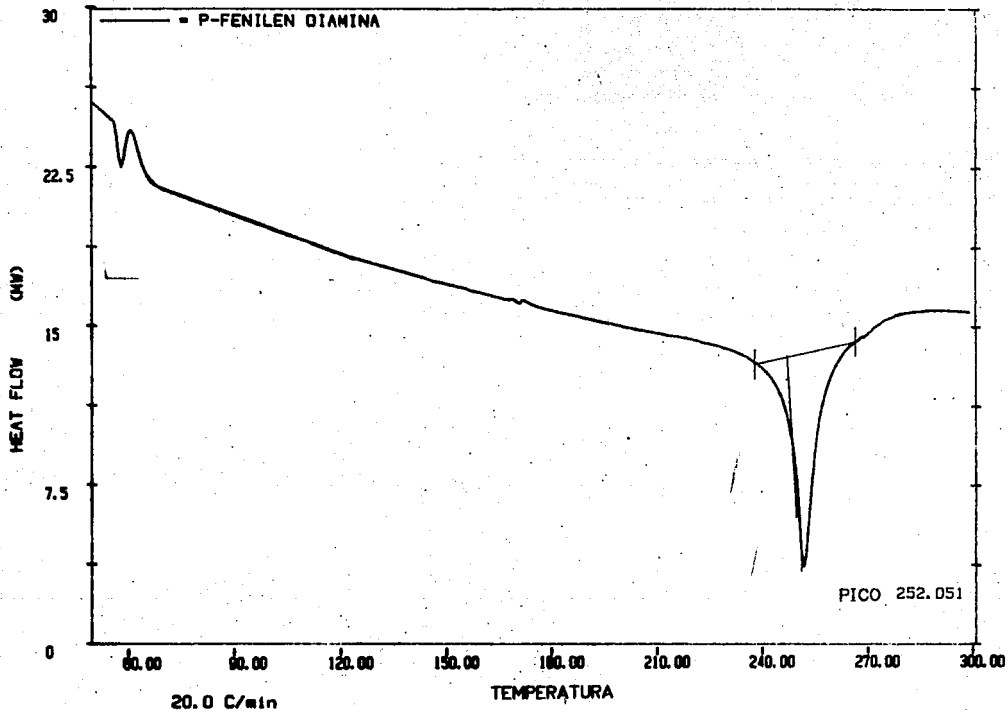
DELTA SERIES DSC7

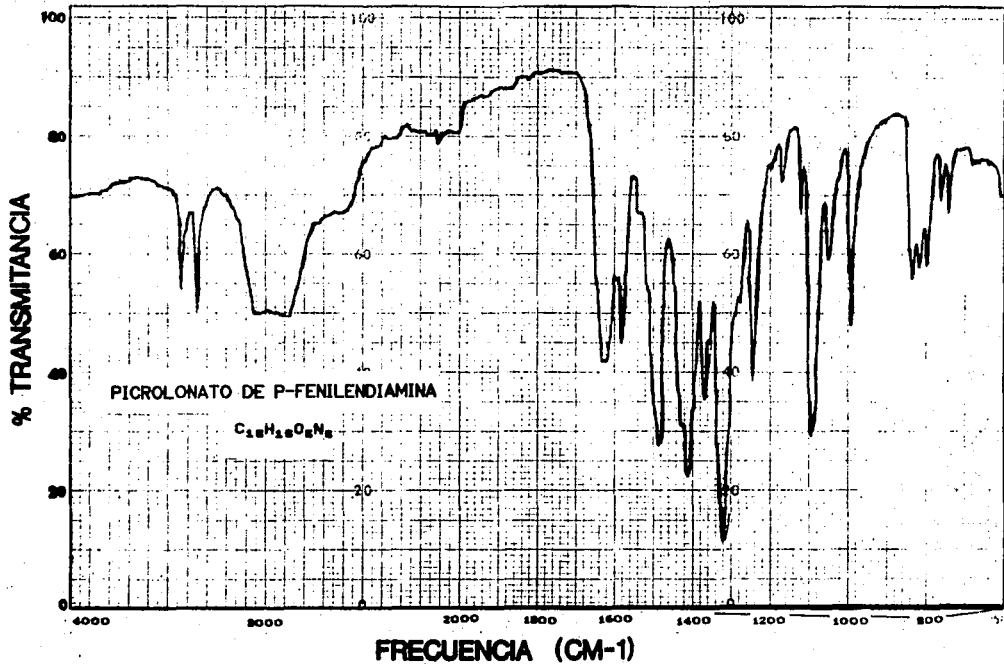


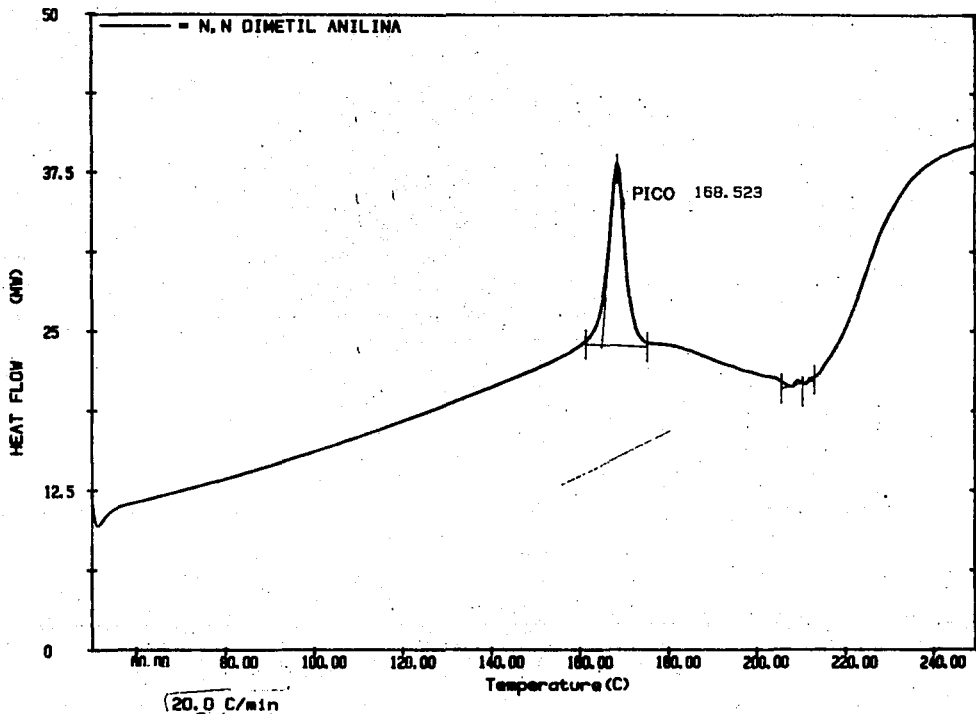


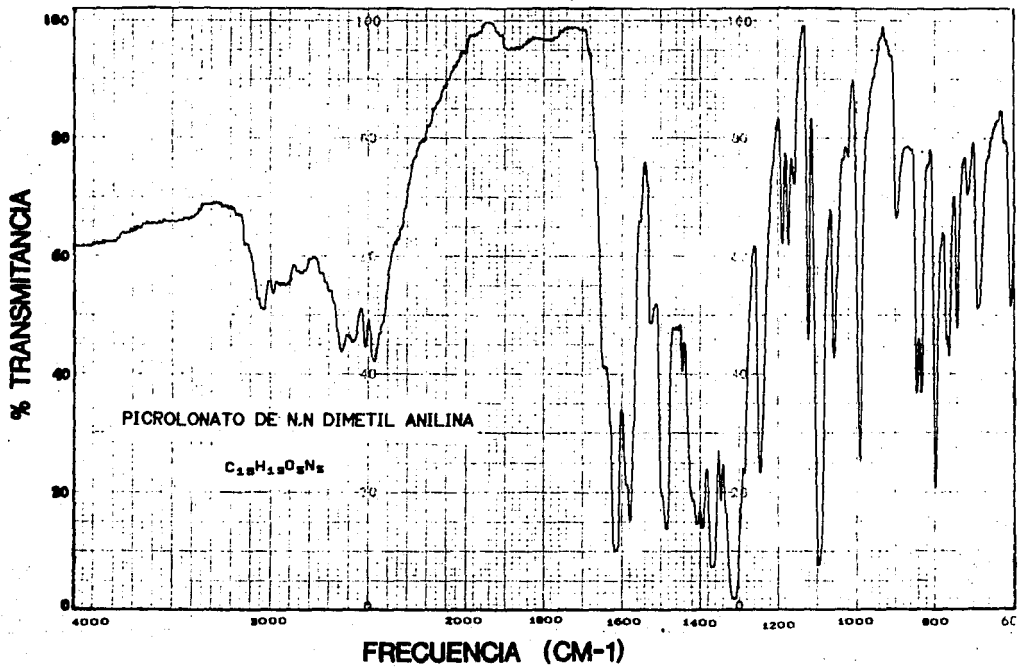


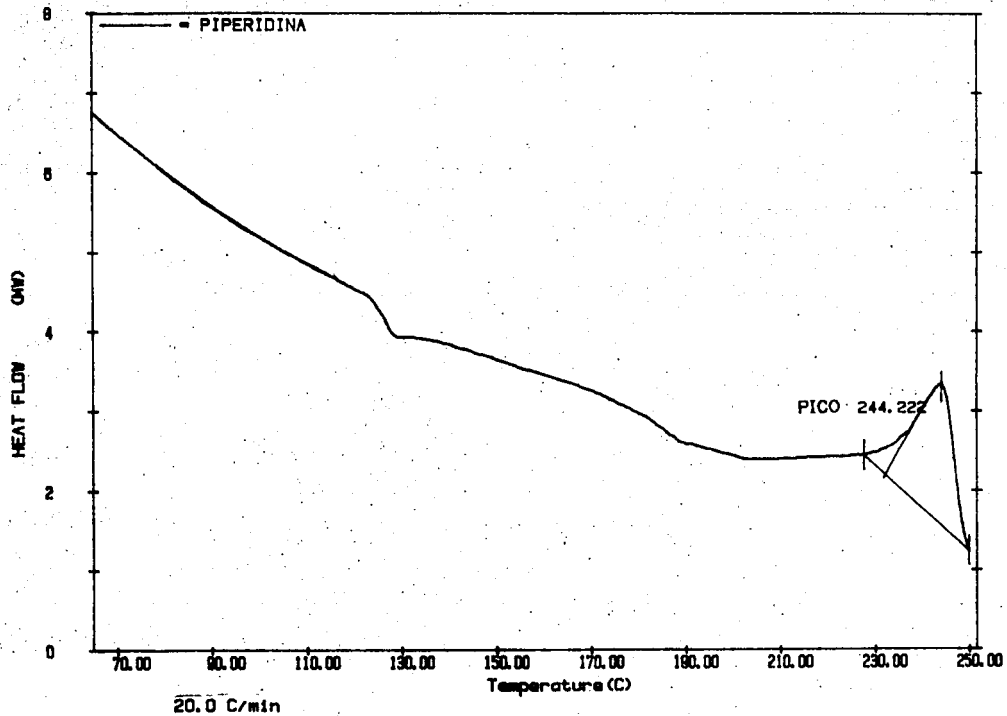


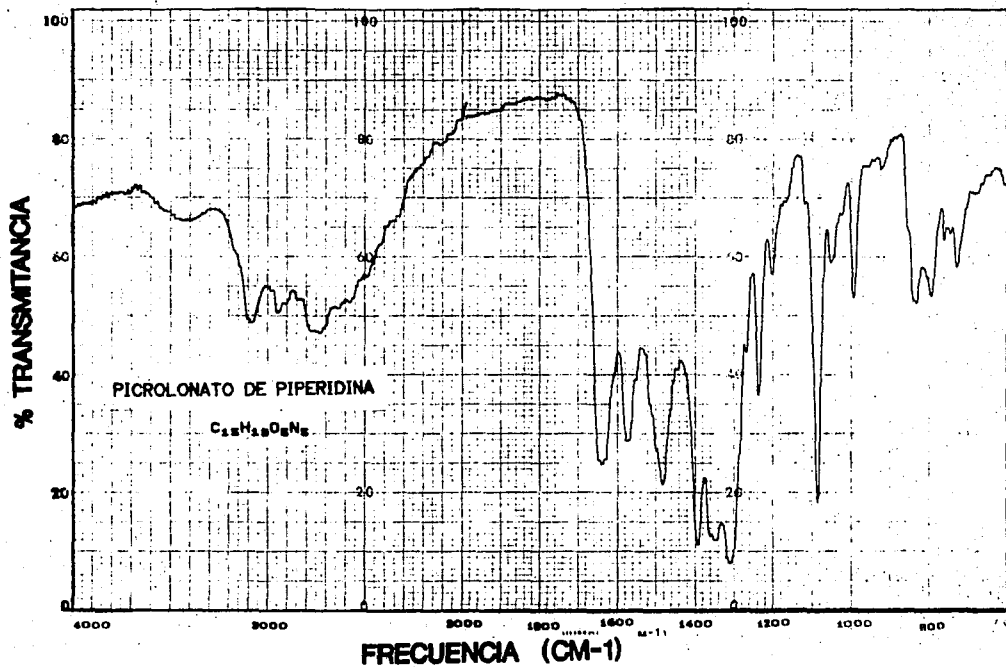














A P E N D I C E 00.

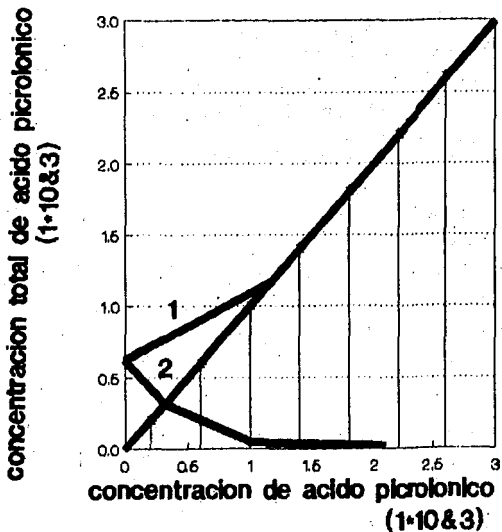
II.1. Solubilidad de Picrolonato de Calcio

La precipitación de calcio fue llevada a cabo en buffer de acetato en presencia de un cloruro alcalino.

Para la determinación de la solubilidad de cristales puros de picrolonato de calcio de esta sal fueron añadidos a la solución dando los resultados de la tabla siguiente:

Molaridad de Ac. picrolónico	Conc. Final Ac. picro. M	Solubilidad picrolonato de Ca $\times 10^4$	Kps $\times 10^{11}$
	$4.82 \times 10^{-4}$	2.41	5.6
$2.59 \times 10^{-4}$	$5.43 \times 10^{-4}$	1.42	4.2
$5.175 \times 10^{-4}$	$6.56 \times 10^{-4}$	0.693	3.0
$1.035 \times 10^{-3}$	$1.085 \times 10^{-3}$	0.025	
$1.55 \times 10^{-3}$	$1.55 \times 10^{-3}$	0	
$2.59 \times 10^{-3}$	$2.54 \times 10^{-3}$	0	

En la siguiente gráfica se da la solubilidad de picrolonato de calcio en 0.1 M HAc, 0.0125 M LiAc, 0.1 M LiCl a 20°. Curva 1 concentración total de picrolonato de calcio. Curva 2 concentración de picrolonato de calcio con una concentración de ácido picrolónico.



II.2 Determinación de Calcio en ausencia de sustancias de interferencia.

Algunos resultados del experimento son dados en la siguiente tabla a 20<sup>o</sup>. El tiempo de aparición del precipitado se incrementa más ó menos por la presencia de otras sustancias, las condiciones a las cuales se llevó a cabo son las siguientes:

A 1ml. de solución de Calcio 0.3 ml. de buffer y 2ml. de 0.01 M de ácido picrolónico.

Solución Molar de Calcio	Tiempo de aparición del precipitado
0.01	20-25 segundos
0.005	cerca de 1 minuto
0.003	cerca de 1.30 minutos
0.002	cerca de 2 minutos
0.001	2-3 minutos.

### II.3 Determinación de Calcio en soluciones desconocidas.

Los resultados de la determinación de 3 soluciones desconocidas son reportadas a continuación. La prueba preliminar llevada a cabo con 1ml. de solución 0.3ml. de buffer y 2ml. de 0.01 M de ácido picrolónico da como resultado los siguiente datos:

Muestra No.	Tiempo de aparición del ppt.	Concentración estimada de Ca
	min.	$M \times 10^4$
1	Cerca de 2.2	Cerca de 2
2	Cerca de 1	Cerca de 5
3	Cerca de 1.5-2	Cerca de 3

#### II.4 Determinación de Calcio en presencia de Na, K, NH<sub>4</sub>, Mg, SO<sub>4</sub>, Y PO<sub>4</sub>.

Los metales alcalinos y magnesio interfieren cuando se presentan en grandes concentraciones debido a la limitada solubilidad de sus picrolonatos. Sulfatos y fosfatos pueden interferir por coprecipitación de sus compuestos. Una interferencia por magnesio es especialmente esperada. De acuerdo con Dworzak y Reich-Rohrwing. La solubilidad de Picrolonato de Magnesio es 7.9 mg. de Mg por litro a 20<sup>o</sup> únicamente 1.45 veces mas grande que la solubilidad molar del picrolonato de calcio. el magnesio forma soluciones supersaturadas estables. De tal manera que el calcio puede ser determinado en presencia de 10 veces la cantidad de magnesio.

El calcio puede ser determinado a un rango de concentración de 0.001 a 0.01 M por precipitación como picrolonato de calcio. El exceso de ácido picrolónico puede ser determinado por titulación con hidroxido de sodio al 0.1 M libre de carbonatos, con fenoftaleína como indicador.