

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---



**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS CATALÍTICA DE AMINAS  
SECUNDARIAS Y Terciarias DE  
CADENA LARGA MEDIANTE  
REACCIONES DE ACOPLAMIENTO DE  
TRIETILAMINA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO  
QUÍMICA**

**PRESENTAN:  
PABLO ADRIÁN GUERRERO ESPINOSA  
VIRGINIA HERNÁNDEZ CERÓN**





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.



---

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor:** MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ

**VOCAL:**                           **Profesor:** LETICIA VALLE ARIZMENDI

**SECRETARIO:**               **Profesor:** HECTOR JAVIER MARTINEZ GRIMALDO

**1er. SUPLENTE:**               **Profesor:** RICARDO ALFREDO GUTIERREZ MARQUEZ

**2° SUPLENTE:**               **Profesor:** CESAR AUGUSTO FERNANDEZ GIJON

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO E-212 DEL EDIFICIO E DE LA FACULTAD DE QUÍMICA

**ASESOR DEL TEMA:**

---

DR. MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ

**SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay):**

---

DR. FERNANDO DE JESUS ROSAS RAMÍREZ

**SUSTENTANTE (S):**

---

PABLO ADRÍAN GUERRERO ESPINOSA

---

VIRGINIA HERNÁNDEZ CERÓN



---

## AGRADECIMIENTOS

### **A Dios y al Universo:**

Por habernos permitido conocernos en el laboratorio 212 del Edificio E de la Facultad de Química a Pablo Adrián y a mí Virginia, ya que el tiempo que estuvimos en este trabajo, se generó una buena amistad en conjunto del buen trabajo en equipo; y aunque las condiciones naturales del año 2020 de la pandemia no nos permitieron seguir en el trabajo experimental, nos otorgó buena salud para poder culminar este ciclo académico, y así generando ciclos nuevos profesionales.

A mis padres **Rafael Angel Guerrero Escandón** y **María Irene Espinosa Martínez** y mis abuelos **Rafael Angel Guerrero De La Rosa** y **María del Carmen Escandón Cervantes** y por creer en mi y ser el apoyo en este proceso escolar.

### **A mis padres: María Elena Cerón Cortés y Juan Ricardo Hernández Nava.**

Que me apoyaron en cada decisión que tomé en mi travesía de la universidad, que sin ellos este momento no se hubiera hecho realidad, que me esperaron un tiempo extra para poder entregar este resultado de la culminación de mis estudios profesionales. Espero poder demostrarles que esta profesión me apasiona y que su esfuerzo como padres no ha sido en vano, porque los amo a ambos.

### **A mis hermanos: Ricardo Santino y Mayra Elena Hernández Cerón**

Gracias por permitirme ser su hermana menor, por sus ocsejos y enseñanzas, por ser unas personas que admiro y respeto, que siempre me han cuidado por mi don especial. Decreto que en esta vida logren todos los sueños que tengan por cumplir y que me compartan su alegría de los mismos.



---

## AGRADECIMIENTOS

### **A nuestro asesor: Modesto Javier Cruz Gomez**

Por estar al pendiente del desarrollo de este proyecto experimental desde el inicio hasta el día de hoy, por su gran conocimiento y su integridad como profesional.

### **A nuestro coasesor: Fernando de Jesús Ramírez Rosas**

Por ayudarnos a materializar nuestras propuestas teóricas y demostrarnos la ética y responsabilidad para culminar un trabajo bien hecho.

### **Al profesor: Blas Flores Lopéz**

Por el desarrollo y su conocimiento en el planteamiento de esta tesis, por su noble acción de compartir su gusto por la Química Orgánica.

### **A nuestros compañeros y amigos del Laboratorio 212 del Edificio E**

A Caro, César, Liz, Mau, Mayerli, Sofía, Evelin, Alexa y compañera de la FES Zaragoza María Fernanda que nos compartieron gratos momentos en su estancia dentro del laboratorio, que tengan buenos resultados y que en este tiempo logren sus metas propuestas.



## ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	11
II. ANTECEDENTES.....	13
<b>1. AMINAS.....</b>	<b>13</b>
1.1 Definición .....	13
1.2 Clasificación .....	13
1.3 Estructura y propiedades de las aminas. ....	13
1.3.1 Estructura.....	13
1.3.2 Solubilidad .....	14
1.3.3 Olor .....	14
1.3.4 Basicidad y reactividad.....	14
1.4 Caracterización de las aminas .....	15
1.4.1 Cromatografía .....	16
1.4.1.2 Detector de ionización de flama (GC/FID).....	19
1.5 Aminas terciarias .....	20
1.5.1 Reacción de Menshutkin .....	21
1.5.1.2 Reacción de Menshutkin y esterificación de sal de amonio. ....	21
1.5.1.3 Oxoaminas (Nitróxidos).....	22
1.5.1.4 Reacción de acoplamiento como análoga de la reacción de condensación de Guelbert. ....	24
1.5.2 Aminas terciarias presentes en residuos v-402, v-405 e INOX de Petramin.....	25
1.5.3 Catalizador heterogéneos.....	26
1.6.1 Generación de aminas cuaternarias en el mercado. ....	30
III. DEFINICIÓN DEL PROYECTO.....	34
IV. OBJETIVO GENERAL.....	35
V. HIPÓTESIS.....	35
VI. OBJETIVOS PARTICULARES.....	35
VII. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	36
VIII. METODOLOGÍA.....	36
IX. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
RESULTADOS DE SÍNTESIS DE TRIETILAMINA CON CATALIZADOR Pd/CARBONO. ....	43
EXPERIMENTO T-C-2-200-5 .....	43
EXPERIMENTO T-C-2-200-20 .....	44
EXPERIMENTO T-C-6-200-5 .....	48
EXPERIMENTO T-C-6-200-20 .....	49
EXPERIMENTO T-C-6-240-5 .....	51
EXPERIMENTO T-C-6-240-20 .....	52
EXPERIMENTO T-C-0-200-20 .....	53
RESULTADOS DE SÍNTESIS DE TRIETILAMINA CON CATALIZADOR Pd/ALÚMINA.....	54
EXPERIMENTO T-A-2-200-5 .....	55



---

EXPERIMENTO T-A-2-200-20 .....	56
EXPERIMENTO T-A-2-240-5 .....	57
EXPERIMENTO T-A-2-240-20 .....	58
EXPERIMENTO T-A-6-240-5 .....	62
EXPERIMENTO T-A-6-240-20 .....	63
EXPERIMENTO T-A-0-200-20 .....	65
X. CONCLUSIONES.....	95
XI. REFERENCIAS.....	97
BIBLIOGRAFÍA.....	97
XII. ANEXO.....	100

**INDICE DE FIGURAS**



Figura 1. Comparación de estructura de amina primaria, secundaria y amoniaco.....	14
Figura 2. Ejemplificación de los dos tipos de retención entre dos fases. ....	17
Figura 3. Diagrama de las partes que conforman un cromatógrafo de gases. ....	18
Figura 4. Esquema de un instrumento CG/MS capilar típico.El efluente de la columna de CG pasa a la entrada de un espectrómetro de masas, donde se fragmentan, ionizan, analizan y detectan las moléculas del gas y la muestra.....	19
Figura 5. Detector de ionización de llama característico. ....	20
Figura 6. Reacción de Menshutkin, R1, R2, R3, R4, son cadenas de carbono, X es un buen grupo saliente.....	21
Figura 7. Formación de producto de sal de amonio cuaternaria con hidroxilo terminal.	22
Figura 8. Reacción de esterificación de la amina cuaternaria. ....	22
Figura 9. Reacción de obtención de oxoaminas. ....	23
Figura 10. Re-arreglo del intermediario de la oxoamina, facilitado por aumento de temperatura.....	23
Figura 11. Mecanismo de reacción de acoplamiento con Trietilamina. ....	25
Figura 12. Apariencia física del catalizador de Paladio en superficie de Alúmina y Carbono. ....	27
Figura 13. Estructura del cloruro de benzalconio (Merchel & Tagkopoulos, 2019). ....	32
Figura 14. Estructura del cloruro de didecildimetilamonio (Ohnuma et al, 2011). ....	33
Figura 15. Estructura del óxido de dodecildimetil amina. (European Chemicals Agency, 2020). ....	34
Figura 16. Metodología de investigación teórico práctico.....	37
Figura 17. Mecanismo de reacción propuesto del conjunto de reacciones agrupadas en la Tabla 25. ....	68
Figura 18. Mecanismo de reacción propuesto del conjunto de reacciones agrupadas en la Tabla 26. ....	71
Figura 19. Mecanismo de reacción propuesto del conjunto de reacciones agrupadas en la Tabla 27. ....	74
Figura 20. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción mencionada en la Tabla 28. ....	76
Figura 21. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción mencionada en la Tabla 29. ....	78
Figura 22. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción mencionada en la Tabla 30. ....	81
Figura 23. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción mencionada en la Tabla 31. ....	84

## ÍNDICE DE TABLAS



---

Tabla 1. Comportamiento del factor estérico en las aminas y su basicidad. ....	15
Tabla 2. Porcentaje alto de aminas terciaria presente en cada residuo amínico. ....	26
Tabla 3. Principales exportadores e importadores a nivel mundial de QACs. ....	28
Tabla 4. Productos cuaternarios de amonio, utilizados internacionalmente. ....	28
Tabla 5. Productos cuaternarios de amonio, utilizados internacionalmente (continuación). ....	29
Tabla 6. Condiciones experimentales de cada una de las síntesis de acoplamiento con TEA. ....	41
Tabla 7. Condiciones experimentales de cada una de las síntesis de acoplamiento con TEA. ....	42
Tabla 8. Resultados experimento T-C-2-200-5. ....	43
Tabla 9. Resultados experimento T-C-2-200-20. ....	44
Tabla 10. Resultados experimento T-C-2-240-5. ....	45
Tabla 11. Resultados experimento T-C-2-240-20. ....	47
Tabla 12. Resultados experimento T-C-6-200-5. ....	48
Tabla 13. Resultados experimento T-C-6-200-20. ....	50
Tabla 14. Resultados experimento T-C-6-240-5. ....	51
Tabla 15. Resultados experimento T-C-6-240-20. ....	52
Tabla 16. Resultados experimento T-C-0-200-20. ....	53
Tabla 17. Resultados experimento T-A-2-200-5. ....	55
Tabla 18. Resultados experimento T-A-2-200-20. ....	56
Tabla 19. Resultados experimento T-A-2-240-5. ....	57
Tabla 20. Resultados experimento T-A-2-240-20. ....	59
Tabla 21. Resultados experimento T-A-6-200-5. ....	60
Tabla 22. Resultados experimento T-A-6-200-20. ....	61
Tabla 23. Resultados experimento T-A-6-240-5. ....	62
Tabla 24. Resultados experimento T-A-6-240-20. ....	64
Tabla 25. Resultados experimento T-A-0-200-20. ....	65
Tabla 26. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental. ....	67
Tabla 27. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental. ....	71
Tabla 28. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción. ....	71
Tabla 29. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental. ....	75
Tabla 30. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental. ....	77
Tabla 31. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental. ....	79
Tabla 32. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental. ....	83
Tabla 33. Resumen de resultados. ....	85



---

Tabla 34. Resumen de resultados normalizada. ....	86
Tabla 35. Resumen de resultados ordenados de menor a mayor abundancia de reactivo. ....	87
Tabla 36. Resumen de resultados ordenados de mayor a menor abundancia de dietilamina (amina secundaria). ....	88
Tabla 37. Resumen de resultados ordenados de mayor a menor abundancia de dietilbutilamina. ....	89
Tabla 38. Resumen de resultados. ....	91
Tabla 39. Resumen de resultados ordenados de menor a mayor abundancia de reactivo. ....	92
Tabla 40. Resumen de resultados ordenados de mayor a menor abundancia de dietilbutilamina. ....	93

## ÍNDICE DE GRAFICAS



---

Gráfica 1. Cromatograma experimento T-C-2-200-5.....	43
Gráfica 2. Cromatograma experimento T-C-2-200-20.....	44
Gráfica 3. Cromatograma experimento T-C-2-240-5.....	45
Gráfica 4. Cromatograma experimento T-C-2-240-20.....	47
Gráfica 5. Cromatograma experimento T-C-6-200-5.....	48
Gráfica 6. Cromatograma experimento T-C-6-200-20.....	49
Gráfica 7. Cromatograma experimento T-C-6-240-5.....	51
Gráfica 8. Cromatograma experimento T-C-6-240-20.....	52
Gráfica 9. Cromatograma experimento T-C-0-200-20.....	53
Gráfica 10. Cromatograma experimento T-A-2-200-5.....	55
Gráfica 11. Cromatograma experimento T-A-2-200-20.....	56
Gráfica 12. Cromatograma experimento T-A-2-240-5.....	57
Gráfica 13. Cromatograma experimento T-A-2-240-20.....	59
Gráfica 14. Cromatograma experimento T-A-6-200-5.....	60
Gráfica 15. Cromatograma experimento T-A-6-200-20.....	61
Gráfica 16. Cromatograma experimento T-A-6-240-5.....	62
Gráfica 17. Cromatograma experimento T-A-6-240-20.....	63
Gráfica 18. Cromatograma experimento T-A-0-200-20.....	65



---

# I. Introducción.

Las aminas son un grupo de compuestos químicos derivados del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que poseen una hibridación  $\text{sp}^3$ , debido al par aislado de electrones se favorece la forma tetraédrica de la molécula. Existen distintos tipos de aminas de acuerdo con el número de hidrógenos que se sustituyen, pueden ser primarias, secundarias o terciarias. Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes las aminas pueden clasificarse en arilaminas o alquilaminas. La hibridación permanece independientemente de los sustituyentes.

Estos compuestos se encuentran en la naturaleza por lo cual tienen gran importancia biológica, no obstante, las aminas sintéticas tienen aplicaciones muy diversas en la industria como materias primas esenciales para diversos procesos. Por ejemplo, en la industria química las aminas son utilizadas como catalizadores, inhibidores de corrosión, productos agroquímicos, tensoactivos, desinfectantes, como intermediarios y en menor proporción en industrias textiles, farmacéuticas, de cosméticos, entre muchas otras.

Las aminas sintéticas se producen en grandes cantidades para satisfacer la demanda y con ellas una cantidad excesiva de residuos amínicos. Los residuos que contienen aminas pueden significar una amenaza tanto para seres vivos como para ecosistemas (Botheju et al., 2011). Esto porque las aminas reaccionan con compuestos en el ambiente como los nitritos para generar compuestos orgánicos llamados nitrosaminas, y es sabido que la mayoría de estos derivados son cancerígenos.

PETRAMIN S.A. de C.V. es una empresa mexicana dedicada a la producción de trialquilaminas utilizadas en la industria automotriz. Actualmente, la empresa busca áreas de oportunidad que le permitan mantenerse competitivos mediante la optimización de sus productos que cubran las problemáticas y necesidades de sus clientes.

Las alquilaminas terciarias: dimetilpropilamina (DMPA), dimetilisopropilamina (DMIPA), dimetiletilamina (DMEA) y trietilamina (TEA) son producidas de manera industrial mediante reacciones catalíticas heterogéneas. Estas reacciones no son selectivas por lo que se



---

generan varios subproductos sin valor en el mercado. En este caso, se obtiene una mezcla de aminas con puntos de ebullición altos como la tripropilamina (TPA), metildipropilamina (MDPA) y dietilmetilamina (DEMA), y otras más, con bajo punto de ebullición como dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA). Esta mezcla de subproductos es considerada un residuo amínico que requiere un manejo especial, lo que genera altos costos adicionales por su manejo, almacenamiento y desecho.

Debido a este problema, se busca encontrarle uso a estos residuos el cual representa un beneficio económico y ambiental.

Se propone la transformación a aminas cuaternarias de estos subproductos, las cuales tienen diferentes aplicaciones en la industria como se mencionó anteriormente. El presente proyecto consiste en llevar a cabo la cuaternización de los residuos amínicos para la síntesis de aminas cuaternarias que puedan tener un valor en el mercado.

El presente trabajo tiene como finalidad utilizar la reacción de acoplamiento de aminas en los residuos amínicos de la industria química en específico para lograr obtener compuestos intermediarios más útiles para sintetizar una amplia gama de productos comerciales, como tensoactivos, pinturas, emulsificantes, nitróxidos y floculantes.

Debido a la condición que se presentó en el año 2020, la pandemia de la enfermedad por coronavirus, COVID-19, las instalaciones se cerraron, por lo tanto, el avance que se logró en el proyecto fue encontrar los valores específicos de los parámetros de la reacción de acoplamiento de la trietilamina, una amina pequeña similar a las aminas presentes en las mezclas de aminas, que se le busca encontrar una actividad comercial en la empresa.

No se logró tener reacciones con los residuos amínicos, pero se considera que la investigación y el aporte realizado, ayudará a próximos compañeros en darle valor comercial a las mezclas de aminas.



---

## II. Antecedentes.

### 1. Aminas

#### 1.1 Definición

Las aminas son derivados orgánicos del amoniaco, estas contienen un átomo de nitrógeno con un par de electrones libres no enlazado, lo que hace a las aminas básicas y nucleofílicas. Las aminas se encuentran distribuidas ampliamente en todos los organismos vivos, poseen un olor característico y distintivo, también son parte de la estructura de los aminoácidos a partir de los cuales se generan las proteínas; las bases cíclicas son componentes de los ácidos nucleicos (McMurry, 2012).

#### 1.2 Clasificación

Las aminas pueden ser alquil-sustituidas (alquilaminas) o aril-sustituidas (arilaminas), su carácter químico es similar. Las aminas se clasifican en aminas primarias ( $\text{RNH}_2$ ), secundarias ( $\text{R}_2\text{NH}$ ), terciarias ( $\text{R}_3\text{N}$ ), las cuales se diferencian por el número de hidrógenos unidos al nitrógeno. La clasificación se da por el grado de sustitución en el átomo de nitrógeno. Al compuesto que se le denomina sal de amonio cuaternaria, es aquél que contiene un átomo de nitrógeno con cuatro grupos unidos y el nitrógeno tiene una carga formal positiva.

#### 1.3 Estructura y propiedades de las aminas.

##### 1.3.1 Estructura

El enlace en las alquilaminas es similar al enlace en el amoniaco. El átomo de nitrógeno tiene hibridación  $\text{sp}^3$ , con la capacidad de formar tres enlaces, los tres sustituyentes ocupando tres vértices de un tetraedro y el par de electrones no enlazado ocupa el cuarto vértice. Posee una geometría tetraédrica geometría piramidal que puede sufrir inversión, debido a la rehibridación del intermediario plano a la geometría tetraédrica  $\text{sp}^3$  (Figura 1).



El par de electrones solitario del nitrógeno le otorga el comportamiento básico y nucleófilo a las aminas.

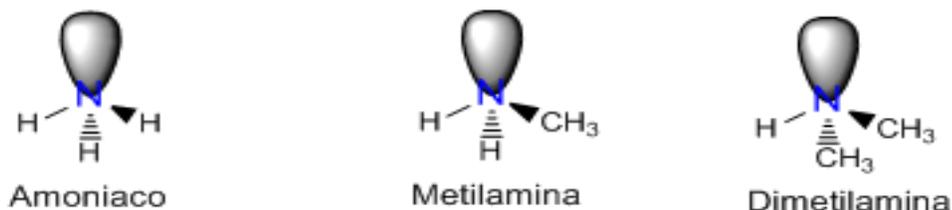


Figura 1. Comparación de estructura de amina primaria, secundaria y amoniaco.

### 1.3.2 Solubilidad

Las aminas con menos de cinco átomos de carbono son solubles en agua, esta propiedad está directamente relacionada con su habilidad para formar enlaces de hidrógeno con el agua. Las aminas primarias y secundarias forman enlaces por puente de hidrógeno y están altamente asociadas, a tener un punto de ebullición mayor al esperado, en comparación de una amina terciaria.

### 1.3.3 Olor

Poseen olor característico a descomposición. El olor de las aminas se describe a menudo como “olor a pescado”, ya que el olor de pescado crudo proviene de las aminas contenidas. Debido al mal olor, dos de las aminas que se producen en la carne en descomposición se le otorgaron nombres sugerentes cadaverina y putrescina.

### 1.3.4 Basicidad y reactividad

La química de las aminas está denominada por el par de electrones no enlazado en el nitrógeno, que le otorga un carácter básico y nucleofílico; reaccionan con ácidos para formar sales ácido-base y con electrófilos en muchas reacciones polares. Las aminas son bases mucho más fuertes que los alcoholes y éteres (análogos que contienen oxígeno). En la Tabla



1 se observa que en las aminas terciarias el factor estérico generado por los grupos R (R: grupo arilo o alquilo), dificulta la solvatación del ión, por lo que la basicidad de estas aminas es menor que la de las secundarias, y en algunos casos, menor que la de las primarias.

Tabla 1. Comportamiento del factor estérico en las aminas y su basicidad.

Tipo de Amina	Amina Primaria	Amina Secundaria	Amina Terciaria
<b>Estructura</b>			
<b>Efecto inductivo</b>	Menor sustitución Menor efecto inductivo <b>Menor basicidad</b>		Mayor sustitución Mayor efecto inductivo <b>Mayor basicidad</b>
<b>Solvatación del ión (+)</b>	Menor impedimento estérico Mayor solvatación del ion Mayor estabilidad del ion Más facilidad de formación del ion <b>Mayor basicidad</b>		Mayor impedimento estérico Menor solvatación del ion Menor estabilidad del ion Menos facilidad de formación del ion <b>Menor basicidad</b>

#### 1.4 Caracterización de las aminas



---

Debido a su volatilidad, las aminas se pueden caracterizar mediante la técnica analítica de cromatografía de gases.

### **1.4.1 Cromatografía**

Método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una fija (fase estacionaria) y la otra (fase móvil) que se mueve en una dirección definida.

La separación entre dos sustancias empieza cuando una es retenida más fuertemente por la fase estacionaria que la otra, que tiende a desplazarse más rápidamente en la fase móvil.(Restrepo, 2011) Las retenciones mencionadas pueden tener su origen en dos fenómenos de interacción que se dan entre las dos fases y que pueden ser, ejemplificadas en la Figura 2, su comportamiento es el siguiente:

- Adsorción, que es la retención de una especie química por parte de los puntos activos de la superficie de un sólido quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial.
- Absorción, que es la retención de una especie química por parte de una masa, y debido a la tendencia que ésta tiene a formar una mezcla con la primera, absorción pura, o a reaccionar químicamente con la misma, absorción con reacción química, considerando ambas como un fenómeno másico y no superficial.

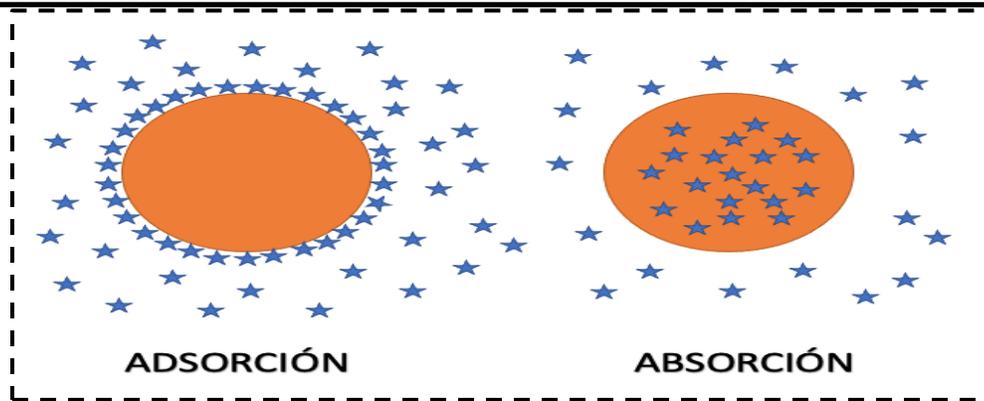


Figura 2. Ejemplificación de los dos tipos de retención entre dos fases.

## **Cromatografía de gases (CG)**

Fase móvil: gas

Fase estacionaria: Sólido o líquido

Una muestra vaporizada es transportada por el gas acarreador (fase móvil) hacia la columna, los componentes de la muestra se separan con base en su presión de vapor relativa y su solubilidad en la fase estacionaria, los componentes solutos salen de la columna y entran al detector.

Las partes del cromatógrafo de gases presentes en la Figura 3 son:

- Sistema o fuente de fase móvil.
- Sistema neumático (barómetro).
- Sistema de introducción de muestra (inyector).
- Sistema de separación (columna).
- Sistema de detección.
- Sistema de registro.

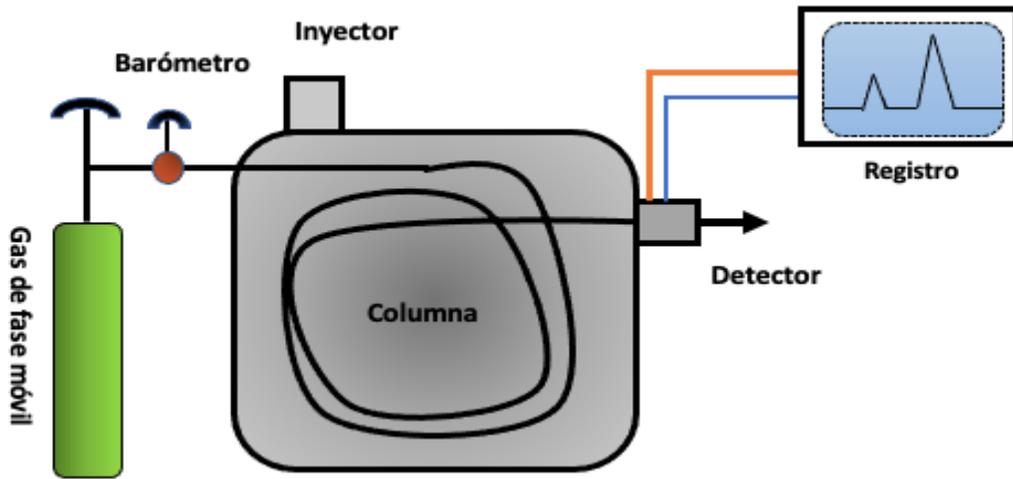


Figura 3. Diagrama de las partes que conforman un cromatógrafo de gases.

#### 1.4.1.1 Detector espectrometría de masas.

La combinación de estas dos técnicas se conoce como cromatografía de gases/masas (CG/MS), de la Figura 3. El espectrómetro de masas mide la relación masa/carga ( $m/z$ ) de iones que se producen a partir de la muestra. La muestra en forma de vapor y la entrada deben hacer de interfase, entre el sistema de CG a presión atmosférica y el sistema del espectrómetro de masas a baja presión en condición de vacío. Las fuentes de ionización producen fragmentos, que se pueden ionizar, llamados iones moleculares, fragmentos ionizados y moléculas no ionizadas. La sección siguiente es el analizador. Éste sirve para dividir los iones según sus valores de  $m/z$ . Los iones se detectan y el sistema de análisis de datos genera una gráfica de la intensidad de los iones frente al valor  $m/z$ .

El esquema de un instrumento de CG/MS completo se muestra en la Figura 4. La muestra se inyecta en un cromatógrafo de gases capilar, y el efluente pasa por la entrada de un espectrómetro de masa de cuadrupolo. La fuente fragmenta e ioniza entonces las moléculas, se analiza su masa y se detectan con el multiplicador de electrones. El espectrómetro de masas barre repetidas veces las masas durante el experimento cromatográfico. El procesador de datos puede analizar éstos de diversas maneras (Skoog, 2005).

### 1.4.1.2 Detector de ionización de flama (GC/FID)

El detector de ionización de flama es el más usado y aplicable en cromatografía de gases, Figura 5. El efluente de la columna se dirige hacia una pequeña flama de aire/ hidrógeno. Varios compuestos producen iones y electrones cuando se pirolizan a la temperatura de aire/hidrogeno. La detección consiste en la monitorización de la corriente que se produce al captar las cargas. La recolección de los iones y electrones se consigue aplicando varios centenares de voltios entre la punta del mechero y un electrodo colector, localizado encima de la flama.

El detector responde al número de átomos de carbono que entran al detector por unidad de tiempo, de modo que es un dispositivo sensible a la masa, no a la concentración. En consecuencia, este detector tiene la ventaja de que los cambios en la velocidad de flujo de la fase móvil, tienen un efecto mínimo en la respuesta del detector (Skoog, 2005).

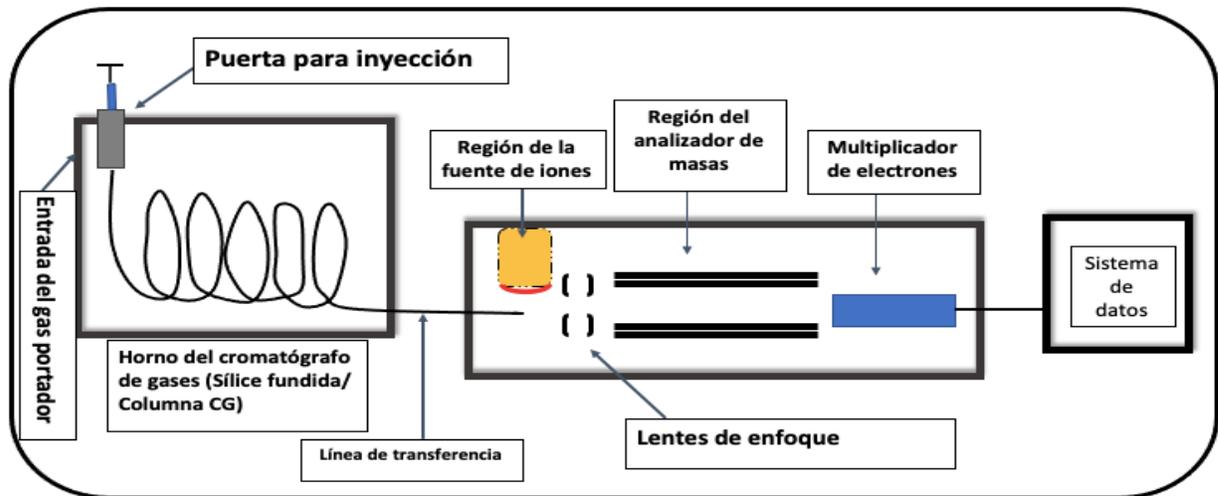


Figura 4. Esquema de un instrumento GC/MS capilar típico. El efluente de la columna de GC pasa a la entrada de un espectrómetro de masas, donde se fragmentan, ionizan, analizan y detectan las moléculas del gas y la muestra.

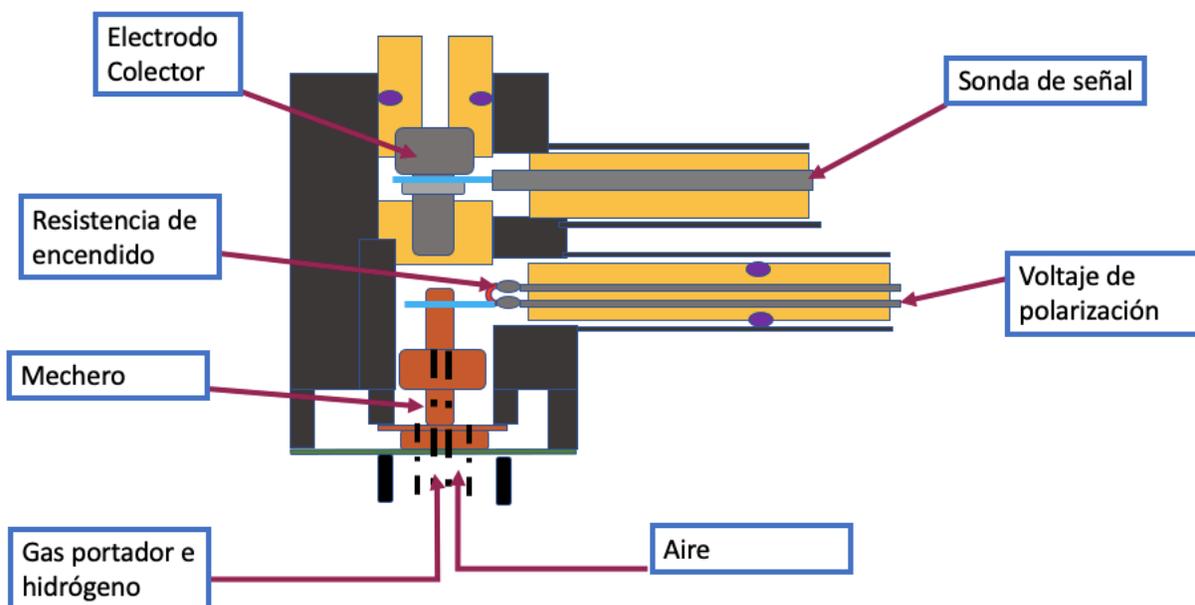


Figura 5. Detector de ionización de llama característico.

## 1.5 Aminas terciarias

Las aminas terciarias son aquellas que no poseen hidrógeno unido al nitrógeno, por lo tanto son más estables, al tener esta estructura se limita su reactividad. Esta propiedad favorece que sólo sean aceptoras de puente de hidrogeno en solución, la unión es débil a comparación de los alcoholes de pesos moleculares semejantes.

De acuerdo a la reacción de aminas como comportamiento nucleófilico, las aminas reaccionan con halogenuros de alquilo, para formar halogenuros de amonio alquilados, este tipo de reacción para las aminas terciarias se realiza la monoalquilación, para producir la sal de tetralquilamonio. Propiedad principal, ya que una amina primaria o secundaria al estar presente en una reacción de alquilación tienen la dificultad de detener la reacción en la etapa de monoalquilación.



Son las más próximas para la obtención de una sal de amonio cuaternaria que es materia prima a productos comerciales de interés industrial, la investigación ha otorgado reacciones químicas que su producto mayoritario es la sal de amonio cuaternaria.

### 1.5.1 Reacción de Menshutkin

Nikolai Menshutkin describió esta reacción en 1980. Mediante la reacción de Menshutkin se convierte una amina terciaria en una sal de amonio cuaternario por reacción con un haluro de alquilo (Figura 6). Es una reacción  $S_N2$  en donde el nitrógeno nucleofílico ataca el centro electrófilico del haluro de alquilo y se enlaza a él, expulsando otro grupo denominado grupo saliente. El grupo entrante reemplaza al grupo saliente en una etapa.

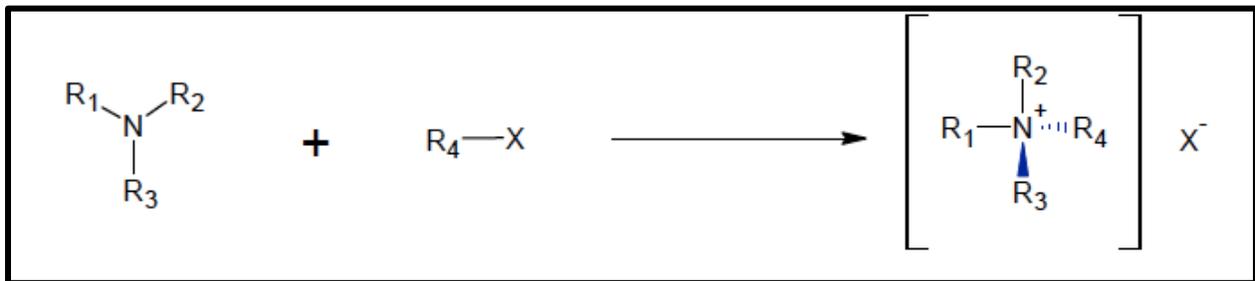


Figura 6. Reacción de Menshutkin,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , son cadenas de carbono,  $X$  es un buen grupo saliente.

Donde los reactivos son: haluros de alquilo, de bencilo, de alilo y haluros al carbonilo.

En esta reacción son importantes el impedimento estérico, las propiedades electrónicas de la amina, el disolvente y el agente alquilante.

#### 1.5.1.2 Reacción de Menshutkin y esterificación de sal de amonio.

Esta reacción consiste en dos pasos, en donde los productos obtenidos son una sal de amonio cuaternaria con un grupo hidroxilo y la segunda parte la adición de un ácido carboxílico para favorecer una esterificación, un producto importante en la limpieza personal.

- Primera etapa:



De acuerdo con la Figura 7, la amina terciaria en presencia de un alcohol primario en unión del otro extremo un halógeno en condiciones específicas se hace la reacción de halogenación, resulta la formación de una sal de amonio cuaternaria con un grupo hidroxilo terminal.

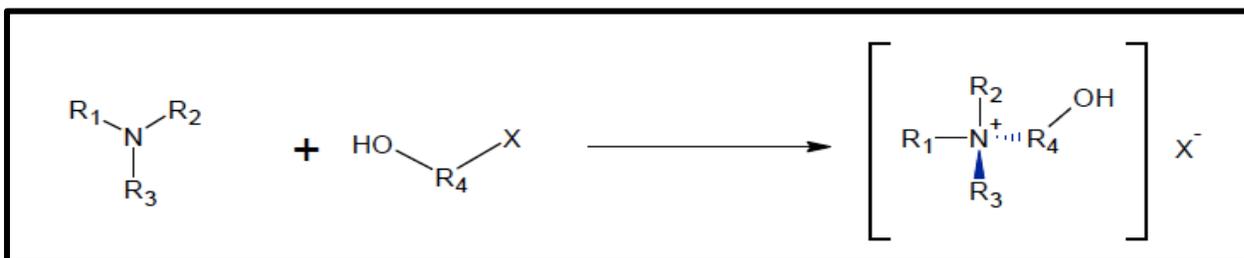


Figura 7. Formación de producto de sal de amonio cuaternaria con hidroxilo terminal.

El radical R<sub>4</sub>, debe ser de cadena corta, para que el producto final sea más eficiente, debido a sus propiedades. Este producto es necesario para la segunda etapa, la esterificación.

- Segunda etapa:

El producto de la primera etapa se hace reaccionar con un ácido carboxílico, para formar un éster en unión con la sal cuaternaria de amina (Figura 8). El carácter de actividad de la sal se la otorga la cadena del ácido carboxílico (R<sub>5</sub>), mayor a ocho unidades de carbono.

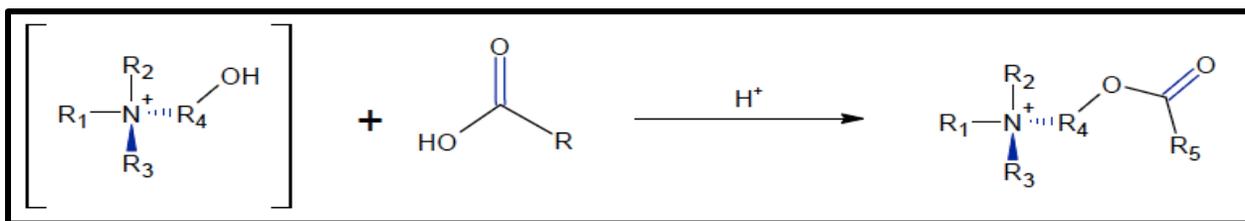


Figura 8. Reacción de esterificación de la amina cuaternaria.

### 1.5.1.3 Oxoaminas (Nitróxidos)



Descubiertas por Pinner y Wolffenstein a finales del siglo XIX. Las aminas terciarias se oxidan con peróxido de hidrógeno o un perácido carboxílico para favorecer a los óxidos de amina, en la industria conocidos como nitróxidos (N-óxidos).

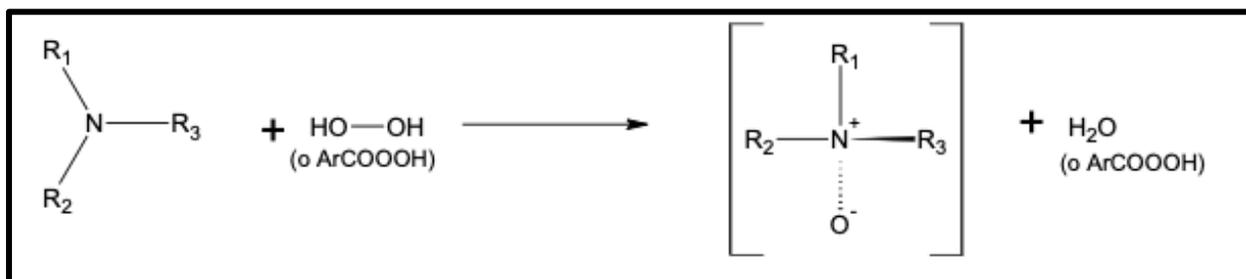


Figura 9. Reacción de obtención de oxoaminas.

Su naturaleza tetraédrica, la disposición del oxígeno y los tres sustituyentes alquilo alrededor del átomo de nitrógeno central, evitan la inversión y, por lo tanto, si los sustituyentes alquilo son distintos el nitrógeno, se convierte en centro estereogénico.

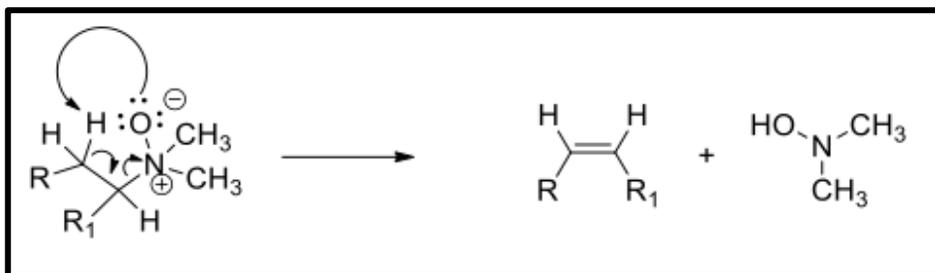


Figura 10. Re-arreglo del intermediario de la oxoamina, facilitado por aumento de temperatura.

Debido a la carga positiva del nitrógeno, el óxido de la amina puede experimentar una eliminación de Cope, de forma parecida a la eliminación de Hoffman de una sal de amonio cuaternario, como en la Figura 10. El óxido actúa como su propia base, a través de un estado de transición cíclico, por lo que no necesita una base fuerte.

El oxígeno del óxido abstrae un protón formando un alqueno. A diferencia de la eliminación de Hoffman, en la eliminación de Cope se requiere que el protón y el grupo saliente estén en una conformación cis, en el cual los hidrógenos están direccionados en la misma posición.



---

Los N-óxidos de amina pueden servir como agentes oxidantes en síntesis orgánica y surfactantes, al igual que como productos de uso diario: acondicionadores para el cabello, shampoo, pasta de dientes, detergentes en polvo, suavizante de telas y jabones.

#### **1.5.1.4 Reacción de acoplamiento como análoga de la reacción de condensación de Guelbert.**

Las aminas terciarias son importantes en la industria química moderna, cómo aminas impedidas, existe una ruta sintética para adicionar y alongar la cadena de carbono. Murahachi (1978), propone la transformación de aminas no simétricas usando un catalizador de paladio (Pd), favoreciendo el intercambio rápido de grupos alquilo en la mezcla de aminas terciarias.

Se ha mostrado el mecanismo de reacción de la Figura 11, la amina ternaria presente con el catalizador Pd mediante la inserción de paladio en un enlace carbono-hidrógeno adyacente al nitrógeno, lo que conduce a un compuesto intermediario altamente activo de un ion iminio, produciendo una nueva amina terciaria más grande y una amina secundaria. Se le considera una reacción selectiva.

Considerando que los catalizadores pueden ser los metales: paladio, platino, níquel, rutenio, rodio en sedimentos de alúmina o carbono; siendo el platino, paladio y el níquel poseen mayor actividad de hidrogenación, en fase líquida y gaseosa. El comportamiento de paladio en presencia en aminas es el elegido y propuesto, debido a que es un metal blanco y muy dúctil; ya que el platino es mejor catalizador con los alcoholes. La presión requerida en el sistema que es cerrado, es del gas nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 5 bar en la mejor condición de trabajo experimental.

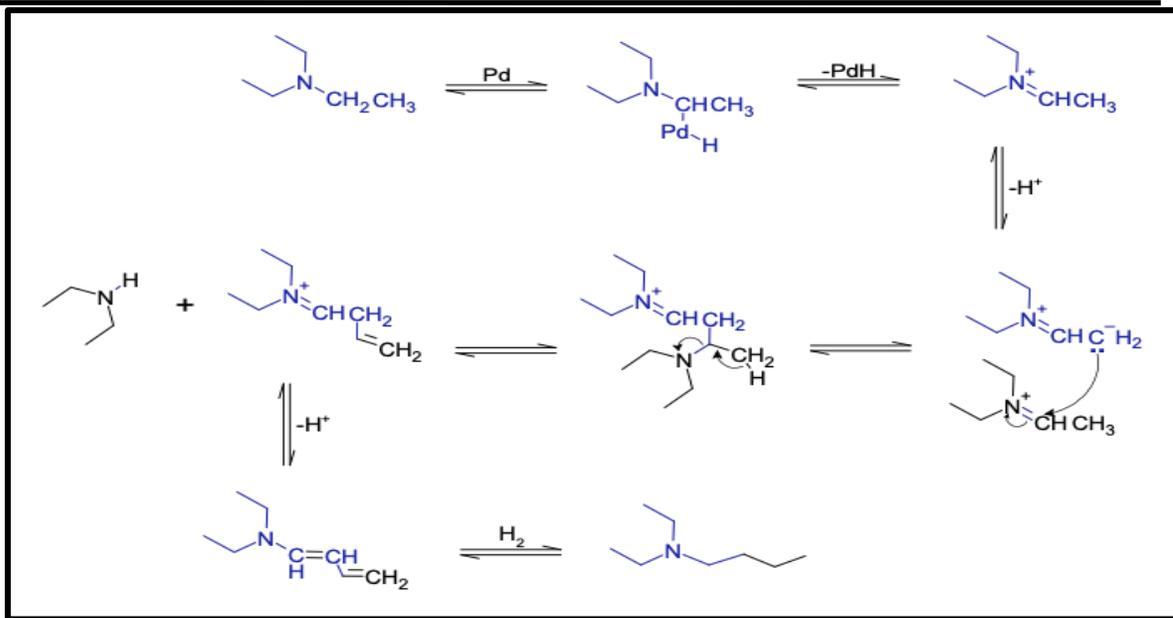


Figura 11. Mecanismo de reacción de acoplamiento con trietilamina.

El volumen de la amina inicial es en relación del 95% en peso/masa y el 5% el catalizador.

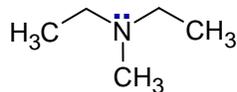
El intervalo de temperatura para la trietilamina inicia en 150°C a 250°C, siendo que en el intervalo de 200°C a 250°C favorece la elongación de la cadena de carbonos en la cadena más larga de carbonos de la amina, y reduciendo la cantidad de la amina que inició como reactivo.

El tiempo de reacción en estas condiciones es a partir de 5 horas en agitación.

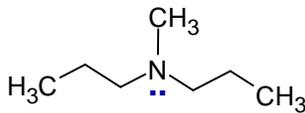
Las condiciones de reacción experimental están en el tipo de catalizador, la presión de nitrógeno, tiempo de reacción, volumen de amina inicial.

### 1.5.2 Aminas terciarias presentes en residuos v-402, v-405 e INOX de Petramin.

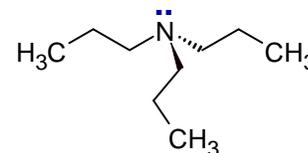
Actualmente las mezclas amínicas (v-402, v-405 e INOX) de la Tabla 2 no tienen un uso comercial y son clasificadas como sustancias residuales de manejo especial, por lo que se paga por su disposición y además generan pérdidas por almacenamiento. Su generación aproximada es de 1 ton/día.



**dietilmetilamina**



**metildipropilamina**



**tripropilamina**

Tabla 2. Porcentaje alto de aminas terciaria presente en cada residuo amínico.

Residuo	INOX	V-402	V-405
DEMA	11.5 %	----	----
MDPA	46.9%	32.9%	53.5 %
TPA	34.3%	19.9%	32.7 %

### 1.5.3 Catalizador heterogéneos.

Un catalizador es una sustancia que se puede añadir a una reacción para modificar la rapidez de reacción sin ser consumida en el proceso.

Los catalizadores aceleran una reacción al disminuir la energía de activación o al cambiar el mecanismo de reacción.

Los catalizadores heterogéneos son catalizadores que se encuentran en una fase distinta que los reactivos. Por ejemplo, el catalizador puede estar en fase sólida mientras que los reactivos están en fase líquida o gaseosa.

Un catalizador, ejemplo claro que posee estas características es el paladio soportado sobre carbono o alúmina, que favorece las reacciones de hidrogenación en fase líquida y gaseosa.

Los catalizadores heterogéneos son catalizadores que se encuentran en una fase distinta que los reactivos. Por ejemplo, el catalizador puede estar en fase sólida mientras que los reactivos están en fase líquida o gaseosa.



**Paladio/Alúmina**



**Paladio/Carbono**

*Figura 12. Apariencia física del catalizador de Paladio en superficie de Alúmina y Carbono.*

### **Mercado de las aminas cuaternarias.**

Los compuestos cuaternarios de amonio se encuentran en la lista de alto volumen de producción de químicos de la USEPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos). La tasa de consumo anual mundial de QACs (*Quaternary Ammonium Compounds*, en español Compuestos de Amonio Cuaternario) se reportó fue de 0.5 millones de toneladas métricas en el VI Congreso Mundial de Agentes Tensoactivos celebrado en Alemania (CESIO, 2004).

Las propiedades únicas de los QACs resultan en una variedad de usos y un alto nivel de popularidad por sus aplicaciones domésticas e industriales como surfactantes, emulsificantes, suavizantes, desinfectantes, pesticidas, catalizadores de transferencia de fase e inhibidores de corrosión (Tezel, 2009).

Los QACs se encuentran entre los productos químicos de alto volumen de producción, es decir, productos químicos fabricados o importados en cantidades iguales o superiores a un millón de libras por año, que se encuentran en las listas de la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE). El consumo mundial anual de QAC en 2004 fue reportado en 500,000 toneladas (CESIO, 2004) y se esperaba que alcanzara o superara las 700,000 toneladas (Steichen, 2001).



El total de exportaciones por año está valuado en 1.59 billones de dólares. Los principales exportadores e importadores de las sales de amonio cuaternarias e hidróxidos en la Tabla 3 (Simoes, 2016).

La tasa de crecimiento anual en un año para México es de 1.7% (31.6 millones de dólares). Esta investigación reveló los diferentes tipos de mercado a los que puede ser dirigido el producto que se obtendría por la cuaternización del residuo amínico.

Tabla 3. Principales exportadores e importadores a nivel mundial de QACs..

<b>Principales exportadores</b>	
<b>País</b>	<b>Cantidad valuada (\$ millones de dólares)</b>
China	297
Estados Unidos	243
Países Bajos	212
Alemania	138
India	128
<b>Principales importadores</b>	
Países Bajos	202
Estados Unidos	179
Corea del Sur	172
Alemania	162
Francia	95.7

Tabla 4. Productos cuaternarios de amonio, utilizados internacionalmente.

<b>Empresa</b>	<b>Nombre del producto</b>	<b>Usos</b>	<b>Costo</b>
	OSSAMONIO CBM100	Biocida, bactericida, algacida, fungicida/desinfección en general, sanitización de áreas, productos de limpieza, pastillas para inodoros y desodorantes.	-



Las aminas cuaternarias son utilizadas ampliamente en la industria como catalizadores, desinfectantes, suavizantes, etc. En su mayoría, las mezclas de aminas cuaternarias o sales de amonio cuaternario son buenas como desinfectantes. Alrededor de 180 productos de amonio cuaternario de diferentes empresas tales como Kao, ARKEMA, Evonik, entre otras, fueron capturados y ordenados como se muestra en el ejemplo de la Tabla 4.

Tabla 5. Productos cuaternarios de amonio, utilizados internacionalmente (continuación).

Empresa	Nombre del producto	Usos	Costo
	QUARTAMIN S60M	Se emplea en la formulación de suavizantes de telas comunes de uso doméstico, debido a sus propiedades como agente emulsionante, humectante, suavizante y antiestático.	-
	Saniquat	Desinfectante altamente concentrado, de uso múltiple, diseñado para hacer efectivamente todo tipo de desinfección y sanitización. Para ser usado como sanitizador que no requiere enjuague, esterilizador en frío y desinfectante. No está permitida su venta en California.	15 dólares / galón
	ShutterProfecional.	Detergente con amonios cuaternarios, desengrasante higienizante para áreas alimentarias, 5 kg.	\$600.30/pieza
	Quat 188	Monómero catiónico efectivo que se usan para modificar polímeros naturales y sintéticos para producir compuestos de amonio cuaternario con usos en el procesamiento químico, productos de cuidado personal / cosméticos, pulpa y papel, textiles e industrias de gestión del agua.	\$1,100- \$1,300 dólares / tonelada



---

### 1.6.1 Generación de aminas cuaternarias en el mercado.

En 1935 apareció la **primera generación** de sales de amonio cuaternarias, que fue acogida con entusiasmo debido a su actividad microbicida y buen funcionamiento como detergente. Sin embargo, se observó que factores medioambientales comunes como pueden ser la dureza del agua, jabón, residuos aniónicos y suelos proteínicos, reducían la eficacia del cloruro de benzalconio. El CDC (*Centers for Disease Control and Prevention*) recomendó retirar estas soluciones como antisépticos de la piel y el tejido, debido a la aparición de varios brotes de infecciones relacionados con la contaminación del producto en uso. También se han presentado algunos informes sobre infecciones nosocomiales relacionadas con compuestos de amonio cuaternario utilizados en la desinfección de materiales de atención al paciente o instrumental como cistoscopios o catéteres cardíacos. Los compuestos de amonio cuaternario son buenos agentes limpiadores, pero materiales como apósitos de algodón o gasa reducen su actividad microbicida debido a que éstos absorben los ingredientes activos.

Químicamente, los compuestos de amonio cuaternario son compuestos de amonio sustituidos en los que el átomo de nitrógeno tiene una valencia de tres, con la capacidad de aceptar cuatro sustituyentes ( $R_1$  a  $R_4$ ) son grupos alquilo o heterociclos de un tamaño o extensión de cadena determinada, y el anión ( $X^-$ ) es un haluro, sulfato, o especie similar. Cada componente presenta sus propias características antimicrobianas, así que se ha buscado un componente con propiedades antimicrobianas destacadas. En 1955 se presentó la primera mejora significativa en la tecnología de los compuestos de amonio (compuesto cuaternario de segunda generación o compuesto de amonio cuaternario dual).

El compuesto cuaternario de **segunda generación** es una combinación de un cloruro de etilbencil amonio cuaternario y un compuesto con una cadena modificada de cloruro de alquilbencildimetil-amonio. Su rendimiento en agua dura mejoró notablemente (Quintero, 2001).

La **tercera generación** de compuestos de amonio cuaternario, los denominados di-alquil o compuestos de amonio cuaternario de “doble cadena” (tales como el cloruro de di-metil-



---

dodecil amonio), aparecieron en 1965. Estos compuestos de amonio cuaternario permanecían activos en aguas duras y eran resistentes a los residuos aniónicos. La acción bactericida de los compuestos cuaternarios de amonio ha sido atribuida a la inactivación de los enzimas que producen energía, a la desnaturalización de proteínas esenciales de la célula y a la ruptura de la membrana celular.

Los compuestos cuaternarios de amonio de **cuarta generación** denominados “*Twin or Dual ChainQuats*” o compuestos cuaternarios de “cadena gemela”, son productos cuaternarios con cadenas dialquílicas lineales y sin anillo bencénico, como: cloruro de didecildimetil amonio o cloruro de dioctildimetil amonio o cloruro de octil-decil-amonio.

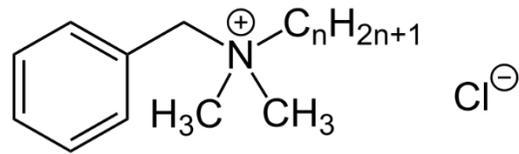
Estos compuestos son superiores en cuanto a actividad germicida, son de baja espuma y tienen una alta tolerancia a las cargas de proteína y al agua dura. Se recomiendan para desinfección en industria alimenticia y de bebidas, ya que se pueden aplicar por su baja toxicidad.

Finalmente, los de **quinta generación**, son mezclas de la cuarta generación con la segunda generación, es decir: cloruro de didecildimetil amonio más cloruro de alquildimetilbencil amonio más cloruro de alquildimetiletilbencilamonio, más otras variedades según las formulaciones. La quinta generación tiene un desempeño mayor germicida en condiciones hostiles y es de uso seguro.

Las sales de amonio cuaternarias comerciales y utilizadas al nivel mundial se enuncian a continuación, dónde se detallará su descripción y su análisis económico-comercial.

### **Cloruros de benzalconio**

Son compuestos cuaternarios de amonio, su fórmula condensada es n-alquil metil bencil cloruro de amonio (Rutala, 1996). Tienen aplicaciones amplias debido a sus propiedades antimicrobianas contra bacterias, virus y hongos. Suelen comercializarse como una mezcla de compuestos con diferentes longitudes para la cadena de alquilo, que van desde C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>, con mayor actividad biocida para derivados C<sub>12</sub> y C<sub>14</sub> (European Commission, 2012).



$$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$$

Figura 13. Estructura del cloruro de benzalconio (Merchel & Tagkopoulos, 2019).

Además, tienen aplicaciones en suavizantes de tela, productos de higiene personal como champú, acondicionadores y lociones corporales; también se encuentran entre los ingredientes activos más comunes en los desinfectantes utilizados en entornos residenciales, industriales, agrícolas y clínicos, incluyen aplicaciones en superficies interiores y exteriores (paredes, pisos, inodoros, etc.), herramientas y vehículos agrícolas, humidificadores, tanques de almacenamiento de agua, productos para uso en piscinas residenciales y comerciales, estanques decorativos y fuentes, conductos y sistemas de agua, productos de pulpa y papel y conservación de la madera.

Se espera que el mercado global de desinfectantes, que incluye BAC, *Benzalkonium Chlorides*, su sigla en inglés crezca más del 6% a partir de 2016 y alcance más de \$8 mil millones para 2021 (Merchel & Tagkopoulos, 2019).

### **Cloruro de didecildimetilamonio**

Es un antiséptico / desinfectante que se utiliza en muchas aplicaciones. Causan interrupción de las interacciones intermoleculares y la disociación de las bicapas lipídicas. Son de amplio espectro bactericida y fungicida y se pueden utilizar como limpiador desinfectante. Se utiliza en varios tipos de aplicaciones que incluyen: procesos industriales, piscinas y áreas acuáticas, tratamiento de madera, atención médica y manipulación y almacenamiento de alimentos (Ohnuma et al. 2011).

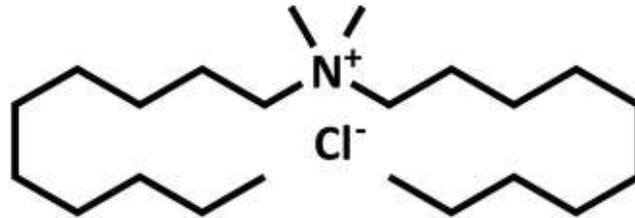


Figura 14. Estructura del cloruro de dodecildimetilamonio (Ohnuma et al, 2011).

Las soluciones se introducen en humidificadores, tanques ultrasónicos, unidades de ósmosis inversa, sistemas de refrigeración y tanques de almacenamiento de agua. Incluso se utiliza para desinfectar cáscaras de huevos, equipos y ubres de ordeño, herramientas y vehículos agrícolas.

Presente en la muestra llamada Agro Clean producto de limpieza de Koppert, ideal para una activa y eficiente desinfección y sanitización de instalaciones, superficies, materiales y equipos. Combate contra el *Clavibacter* (*Clavibacter Michiganensis*), entre otros fitopatógenos, y a la vez muy eficaz para eliminar patógenos humanos, como la *Salmonella*, *E. Coli* y *Listeria monocytogenes*.

### Óxido de dodecil-dimetilamina.

Los óxidos de amina se obtienen al reaccionar un peróxido o un peróxido con una amina terciaria. Existe un enlace semipolar  $N \rightarrow O$ , o con mayor densidad electrónica en el oxígeno. Son sustancias estables, que poseen propiedades no iónicas o catiónicas según el pH. El óxido de amina más utilizado es el de dodecil-dimetil amina, también conocido como óxido de laurildimetilamina, que se usa comúnmente en formulaciones de detergentes líquidos de pH neutro o levemente alcalino.

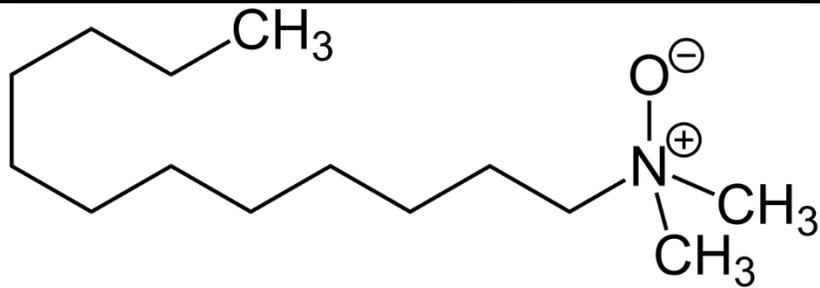


Figura 15. Estructura del óxido de dodecildimetil amina. (European Chemicals Agency, 2020).

Esta sustancia se fabrica y/o importa en el Espacio Económico Europeo en 100 - 1000 toneladas por año (European Chemicals Agency, 2020). Al igual que otros tensioactivos basados en óxido de amina, es antimicrobiano, siendo eficaz contra bacterias comunes como *S. aureus* y *E. coli*, sin embargo, tampoco es desnaturalizante y puede usarse para solubilizar proteínas.

También se utilizan en cosméticos como formadores y estabilizadores de espuma, potenciadores de la viscosidad, emolientes, acondicionadores, emulsionantes, agentes antiestáticos y agentes humectantes (Cosmetic Ingredient Review, 1994).

Entre las propiedades de los óxidos de Aminas se encuentran que, además de presentar biodegradabilidad del más del 90% en condiciones anaerobias y aerobias en un lapso de 28 días, son espumantes, humectantes y emulsificantes. La principal aplicación de los óxidos de amina es la generación de espuma en detergentes líquidos, ya que en presencia de tensoactivos aniónicos generan un efecto sinérgico por lo que incrementa y estabiliza la espuma, y a su vez modifican su viscosidad. (Márquez, s.f.)

### III. Definición del proyecto.

Se busca probar la reacción de acoplamiento de aminas con una molécula modelo que se pueda tener en abundancia, en este caso la **trietilamina**, para asentar las condiciones de reacción y la metodología a seguir al realizar esta reacción con los residuos V-402, V-405, INOX. Esta reacción nos permite transformar aminas terciarias a aminas secundarias las cuales nos dan más opciones para un producto terminado y aminas terciarias que, al convertirlas en sales cuaternarias de amonio, se asemejan más a los productos que se



---

comercializan hoy en día. El trabajo posterior a esta tesis será realizar la reacción de acoplamiento con las condiciones de reacción seleccionadas en este trabajo y encontrar una ruta de síntesis partiendo de los productos de acoplamiento para sintetizar productos rentables.

## IV. Objetivo general.

El objetivo y alcance de esta tesis es estudiar la reacción de acoplamiento de aminas con una molécula modelo y determinar las condiciones de temperatura, presión, catalizador y tiempo que den los mejores resultados. Ya que los residuos contienen otros componentes como agua y alcoholes, analizar los resultados de acoplamiento utilizando directamente los residuos no dio buenos resultados. se optó por utilizar la **trietilamina** como molécula modelo gracias a similitud con el componente principal de los residuos (**tripropilamina**) y la facilidad de obtención.

## V. Hipótesis.

Si se logra controlar aquellos factores que afectan la reacción de acoplamiento de una amina terciaria, trietilamina, tales como temperatura, presión, tipo de catalizador, tiempo de reacción, será posible la obtención de una amina secundaria y una elongación de amina terciaria, para poder emplear las condiciones a las aminas de los residuos amínicos V-405, V-402 e INOX para su uso de materia prima en la industria.

## VI. Objetivos Particulares.

- Analizar cómo se desarrolla la reacción de acoplamiento de la **trietilamina** con diferentes condiciones de temperatura, presión, tiempo de reacción y catalizador.
- Encontrar las mejores condiciones para la obtención de aminas secundarias en la reacción de acoplamiento.
- Encontrar las mejores condiciones para la obtención de aminas terciarias en la reacción de acoplamiento.



- Caracterizar los sistemas amínicos obtenidos, mediante el uso de las tenidas GS/MS y GS/FID.

## VII. Sección Experimental.

### Materiales y equipos

Reactivos para la reacción de acoplamiento:

- ✓ Trietilamina
- ✓ Catalizador:  
Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Pd/C
- ✓ Acetona HPLC

Equipos:

- ✓ Balanza analítica ATX224 SHIMADZU
- ✓ Parr Mini Reactor Modelo 4562 Press Reac App 450 mL
- ✓ Parr Reactor-Control de temperatura digital 4842
- ✓ Vacío Leroy Somer EDWARDS 1.5 1EC34-1
- ✓ Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 7890B
- ✓ Detector selectivo de masas Agilent 5977<sup>a</sup>
- ✓ Edwards 1.5 Rotary Vane Dual Stage Mechanical Vacuum Pump
- ✓ Material de cristalería general.

## VIII. Metodología.

En la Figura 16 se muestra de manera general los procedimientos teórico-experimentales de este proyecto. Se consideró realizar en la etapa 1 la investigación acerca de las aminas terciarias, las reacciones de obtención de estas e incluyendo sus propiedades que favorecen



síntesis químicas importantes en la industria química, la producción de sales de amonio cuaternaria.

Al tener presente la composición química de los residuos amínicos, de aminas terciarias de cadena corta de carbonos, en la etapa 2, se selecciona la reacción de acoplamiento análoga de la reacción de Guelbert, como primer paso experimental, para estudiar el comportamiento de la reacción con el residuo.

Al ser una mezcla compleja, se propuso emplear la trietilamina en condiciones específicas de reacción, en donde la etapa 3, se desarrollaron 17 reacciones experimentales, los cuales poseen parámetros de proceso de reacción diferentes, para poder observar el comportamiento y variabilidad de la reacción denominada de acoplamiento.

Ya en la etapa 4 de este proyecto, fue analizar cada reacción para seleccionar que experimento con sus respectivos parámetros iniciales de reacción fue eficaz para la mayor conversión de la trietilamina, a sus respectivas aminas resultantes.

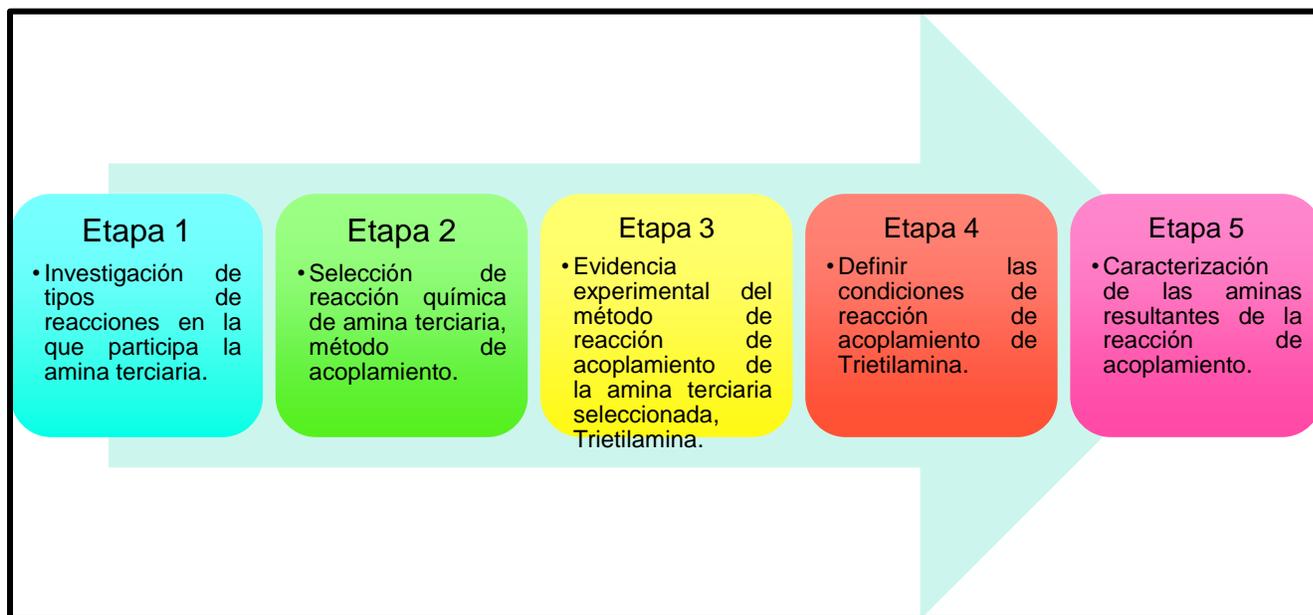


Figura 16. Metodología de investigación teórico práctico.



---

Cada reacción realizada se caracterizó por medio de la técnica de cromatografía de gases con espectrometría de masas, y así en la etapa 5, se propone aislar las aminas resultantes para cada una buscarle una utilidad comercial.

### **Procedimiento experimental para la reacción de trietilamina en un reactor con catalizador Pd/Carbono.**

1. En una balanza digital analítica Ohaus Scout SPX6201 (M=6200 g, d= 0.1g), colocar un vidrio de reloj y añadir 5 gramos de catalizador de paladio sobre carbono.
2. En un vaso de precipitados de 100 mL se agrega 40 mL de trietilamina con ayuda de una pipeta Pasteur.
3. Se pesa la trietilamina en una balanza digital analítica.
4. Se vierten los 40 mL de trietilamina y 5 g de catalizador en el Parr Mini Reactor.
5. Se cierra el reactor asegurándose que los tornillos estén ajustados de manera correcta y que las válvulas estén cerradas completamente.
6. Se abre la válvula de alivio de gas del reactor y se somete a vacío con la bomba de vacío Edwards por 5 segundos, posteriormente se cierra la válvula completamente.
7. Se coloca el reactor sobre su sistema de agitación y calentamiento, y se conectan los dos termómetros incluidos en el Parr reactor controller.
8. Se conecta la tubería de suministro de nitrógeno a la válvula de inserción de gas del reactor asegurándose de que no existan fugas.
9. Se coloca la válvula de control en la presión deseada y se abre la válvula de inserción de gas del reactor por 15 segundos.
10. Se cierra la válvula de inserción de gas y se desconecta la manguera de suministro.
11. Se prueba la agitación asegurándose que no haya movimientos bruscos al agitar o que no funcione la agitación.
12. Se prende el Parr reactor controller y se coloca el set point a la temperatura deseada.
13. Se prende el sistema de calentamiento y el sistema de agitación.



- 
14. Se espera el tiempo de reacción deseado (el tiempo se toma desde que se enciende el sistema de calentamiento hasta que se apaga) y se apaga el sistema de calentamiento al terminar el tiempo.
  15. Se deja enfriar el reactor hasta que llegue a una temperatura de 30 °C.
  16. Se apaga el sistema de agitación y se desacopla el reactor de su base.
  17. Se sumerge el reactor en hielo para enfriarlo hasta los 3 °C.
  18. Se abre lentamente la válvula de alivio de gas del reactor hasta que se haya despresurizado por completo el reactor.
  19. Se abre el reactor y se filtra el producto con ayuda de un embudo de vidrio y papel filtro grueso.
  20. Se pesa el producto en una balanza digital analítica.

### **CARACTERIZACIÓN**

21. Se toma una muestra de 0.5 mL con ayuda de una jeringa y se disuelve con 1 mL de acetona en un vial.
22. Se analiza la muestra por GS/MSD.

### **Procedimiento experimental para la reacción de acoplamiento de trietilamina en reactor con catalizador Pd/Alúmina.**

1. En una balanza digital analítica Ohaus Scout SPX6201 (M=6200 g, d= 0.1g) colocar un vidrio de reloj y pesar 5 gramos de catalizador de paladio sobre alúmina.
2. En un vaso de precipitado de 100 mL se agrega 40 mL de trietilamina con ayuda de una pipeta Pasteur.
3. Pesar el Parr Mini Reactor modelo 4562 vacío y registrar el valor.
4. Adicionar el catalizador Pd/Alúmina en el Mini Reactor, pesarlo y registrar el valor.
5. En la campana verter el volumen contenido de trietilamina del vaso de precipitado al reactor, se cierra el reactor de manera que los tornillos queden ajustados correctamente y las válvulas estén cerradas completamente, pesarlo y registrar el valor.



- 
6. Se abre la válvula de alivio de gas del reactor y se somete a vacío con la bomba de vacío Edwards por 5 segundos, posteriormente se cierra la válvula completamente, pesarlo y registrar el valor.
  7. Se sitúa el reactor sobre su soporte de reacción, se conecta la manguera de gas en la válvula de inserción del reactor, se ajusta con la válvula de control del tanque (nitrógeno) en la presión deseada y se abre la válvula de inserción de gas del reactor por 15 segundos.
  8. Revisar si hay existencia de fugas.
  9. Se cierra la válvula de inserción de gas y se desconecta la manguera de suministro.
  10. Se lleva el reactor a pesar y se registra el valor.
  11. Se coloca el reactor sobre su sistema de agitación y calentamiento y se conectan los dos termómetros incluidos en el Parr reactor controller.
  12. Se prueba la agitación asegurándose que no haya movimientos bruscos al agitar o que no funcione la agitación (mantener encendido el botón de motor).
  13. Se prende el Parr reactor controller y se coloca el set point a la temperatura deseada.
  14. Se prende el sistema de calentamiento y el sistema de agitación.
  15. Se espera el tiempo de reacción deseado (el tiempo se toma desde que se enciende el sistema de calentamiento hasta que se apaga) y se apaga el sistema de calentamiento al terminar el tiempo.
  16. Se deja enfriar el reactor hasta que llegue a una temperatura de 30 °C.
  17. Se apaga el sistema de agitación y se desacopla el reactor de su base.
  18. Se sumerge el reactor en hielo para enfriarlo hasta los 3 °C.
  19. Colocar el reactor en la balanza y registrar el valor.
  20. En la campana se abre lentamente la válvula de alivio de gas del reactor hasta que se haya despresurizado por completo el reactor, pesar y registrar el valor.
  21. Se abre el reactor y se filtra el producto con ayuda de un embudo de vidrio y papel filtro grueso (actividad que se realiza en la campana).



## CARACTERIZACIÓN

22. Se toma una muestra de 0.2 mL con ayuda de una jeringa y se disuelve con 2 mL de acetona en un vial.

23. Se analiza la muestra por GS/MSD.

# IX. Resultados y Discusión.

Se realizaron nueve sesiones experimentales, con distintas condiciones, cada síntesis está señalada en la Tabla 5. Los experimentos están nombrados con la siguiente nomenclatura: A-C-P-TTT- $\theta\theta$ ; donde A es la amina utilizada, C es el catalizador utilizado, P es la presión manométrica redondeada a temperatura ambiente, TTT es la temperatura de reacción en grados Celsius y  $\theta\theta$  es el tiempo de reacción en horas.

Tabla 6. Condiciones experimentales de cada una de las síntesis de acoplamiento con TEA.

Nombre	Amina	Catalizador (Pd/)	Presión N <sub>2</sub> a temperatura ambiente (bar)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
T-C-2-200-5	TEA	Carbono	2.5	200	5
T-C-2-200-20	TEA	Carbono	2.5	200	20
T-C-2-240-5	TEA	Carbono	2.5	240	5
T-C-2-240-20	TEA	Carbono	2.5	240	20
T-C-6-200-5	TEA	Carbono	6	200	5
T-C-6-200-20	TEA	Carbono	6	200	20
T-C-6-240-5	TEA	Carbono	6	240	5
T-C-6-240-20	TEA	Carbono	6	240	20



T-C-0-200-20	TEA	Carbono	0	200	20
--------------	-----	---------	---	-----	----

En las condiciones experimentales a las que se trabajó, se hizo uso de la trietilamina y un catalizador de paladio sobre alúmina al 0.6% y se realizaron ocho experimentos con el modelo de análisis factorial. Los productos de cada reacción fueron analizados por método GC/MSD. Los experimentos están nombrados con la siguiente nomenclatura:

A-C-P-TTT- $\theta\theta$

Donde A es la amina utilizada, C es el catalizador utilizado, P es la presión manométrica redondeada, TTT es la temperatura de reacción en grados Celsius y  $\theta\theta$  es el tiempo de reacción en horas, los experimentos con su nomenclatura están en la Tabla 6.

Tabla 7. Condiciones experimentales de cada una de las síntesis de acoplamiento con TEA.

Nombre	Amina	Catalizador (Pd/)	Presión N <sub>2</sub> (bar) a temperatura ambiente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
T-A-2-200-5	TEA	Alúmina	2	200	5
T-A-2-200-20	TEA	Alúmina	2	200	20
T-A-2-240-5	TEA	Alúmina	2	240	5
T-A-2-240-20	TEA	Alúmina	2	240	20
T-A-6-200-5	TEA	Alúmina	6	200	5
T-A-6-200-20	TEA	Alúmina	6	200	20
T-A-6-240-5	TEA	Alúmina	6	240	5
T-A-6-240-20	TEA	Alúmina	6	240	20

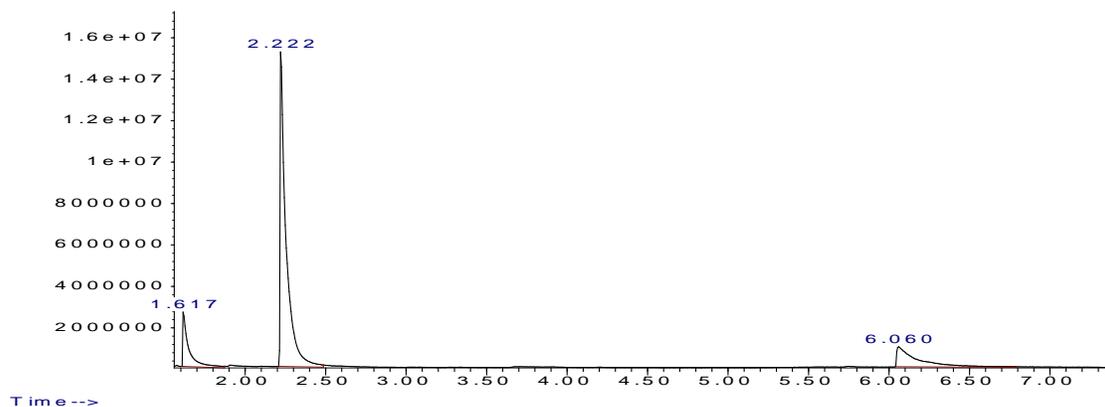
Cada cromatograma está señalado conforme las tablas 5 y 6, cada uno contiene los tiempos de retención de los picos máximos de las especies detectadas mediante el espectrómetro de masas. También se incluye un pequeño análisis individual de cada experimento realizado.



Cuando se habla de selectividad, se tomará en cuenta los dos productos deseados: la dietilamina y la dietilbutilamina.

### Resultados de síntesis de trietilamina con catalizador Pd/Carbono.

#### Experimento T-C-2-200-5



Gráfica 1. Cromatograma experimento T-C-2-200-5.

Tabla 8. Resultados experimento T-C-2-200-5.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.617	M	0.039	66821706	1.606	1.87	12%	<i>dietilamina</i>
2	2.222	M	0.039	389212579	2.207	2.486	72%	<i>trietilamina</i>
3	6.06	M	0.149	86670972	6.04	6.787	16%	<i>dietilbutilamina</i>

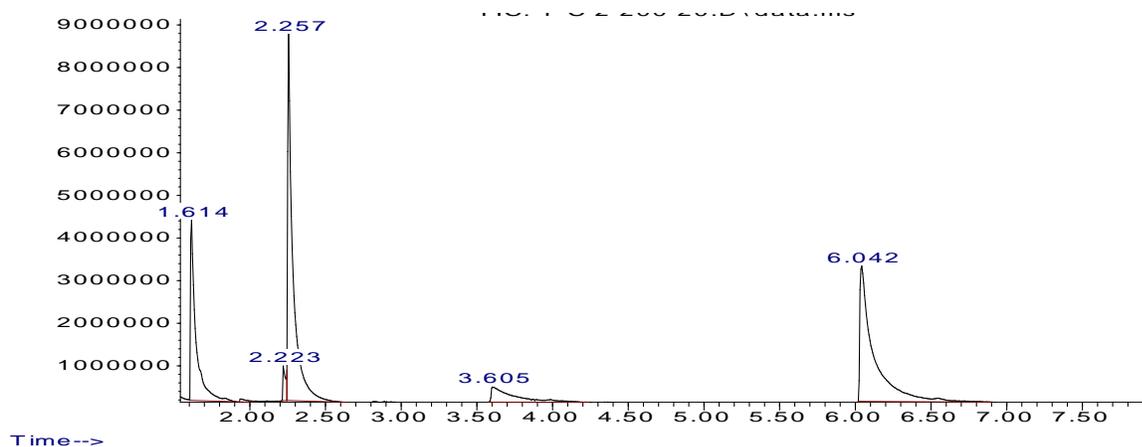
En la Tabla 7 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 2.5 bar y un tiempo de reacción de 5 horas. La Gráfica 1 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 7 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se puede observar que la reacción de acoplamiento si se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, y una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina.



Aunque la reacción se llevó a cabo la conversión fue baja, ya que todavía se encuentra un 72% de abundancia del reactivo trietilamina y una abundancia combinada para los productos de 28% y no se tiene rastro de otros productos de acoplamiento para estas condiciones.

### Experimento T-C-2-200-20



Gráfica 2. Cromatograma experimento T-C-2-200-20.

Tabla 9. Resultados experimento T-C-2-200-20.

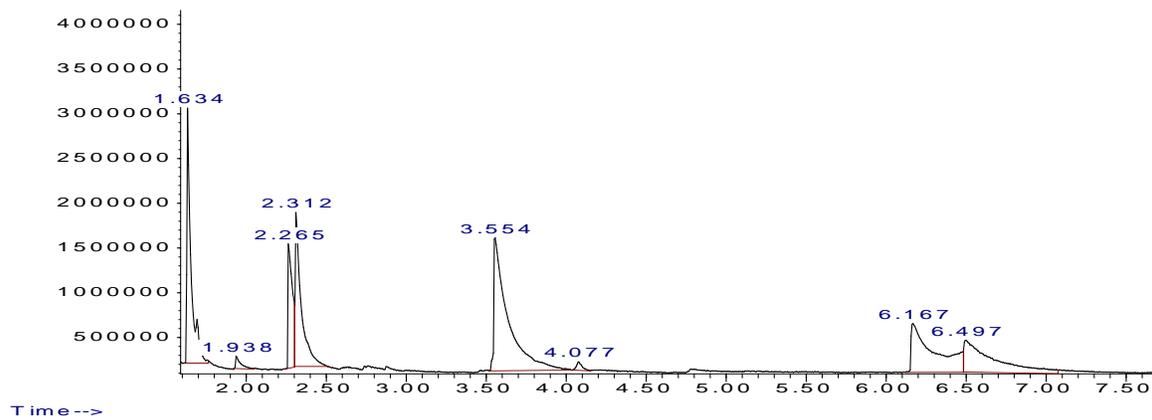
Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.614	M	0.042	107060426	1.602	2.017	19%	dietilamina
2	2.223	M	0.041	21186466	2.21	2.244	4%	1,2,3-trimetilaziridina
3	2.257	M	0.037	197362708	2.245	2.626	35%	trietilamina
4	3.605	M	0.172	36693174	3.577	4.231	7%	butilamina
5	6.042	M	0.103	196986624	6.019	6.905	35%	dietilbutilamina

En la Tabla 8 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 2.5 bar y un tiempo de reacción de 20 horas. La Gráfica 2 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 8 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.



Se puede observar que la reacción de acoplamiento si se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina, una amina cíclica, la 1,2,3-trimetilaziridina y una amina secundaria con un grupo butilo, la butiletilamina. La reacción se llevó a cabo dejando 35% de abundancia del reactivo trietilamina y un 75% combinado de abundancia de productos. Mientras que hubo una conversión mayor se generaron dos productos adicionales. La 1,2,3-trimetilaziridina la cual no es deseada y la butiletilamina la cual es útil pero complica el proceso de separación.

### Experimento T-C-240-5



Gráfica 3. Cromatograma experimento T-C-2-240-5.

Tabla 10. Resultados experimento T-C-2-240-5.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.634	M	0.028	49660364	1.619	1.762	16%	<i>dietilamina</i>
2	1.938	M	0.034	3066994	1.92	2.048	1%	<i>dietilamina</i>
3	2.265	M	0.029	26437487	2.24	2.301	8%	<i>1,2,3-trimetilaziridina</i>
4	2.312	M	0.036	45116065	2.301	2.508	14%	<i>trietilamina</i>
5	3.554	M	0.101	90452137	3.521	4.032	29%	<i>butiletilamina</i>
6	4.077	M	0.041	2372867	4.043	4.152	1%	<i>butanimidamida</i>
7	6.167	M	0.165	54077770	6.121	6.483	17%	<i>dietilbutilamina</i>



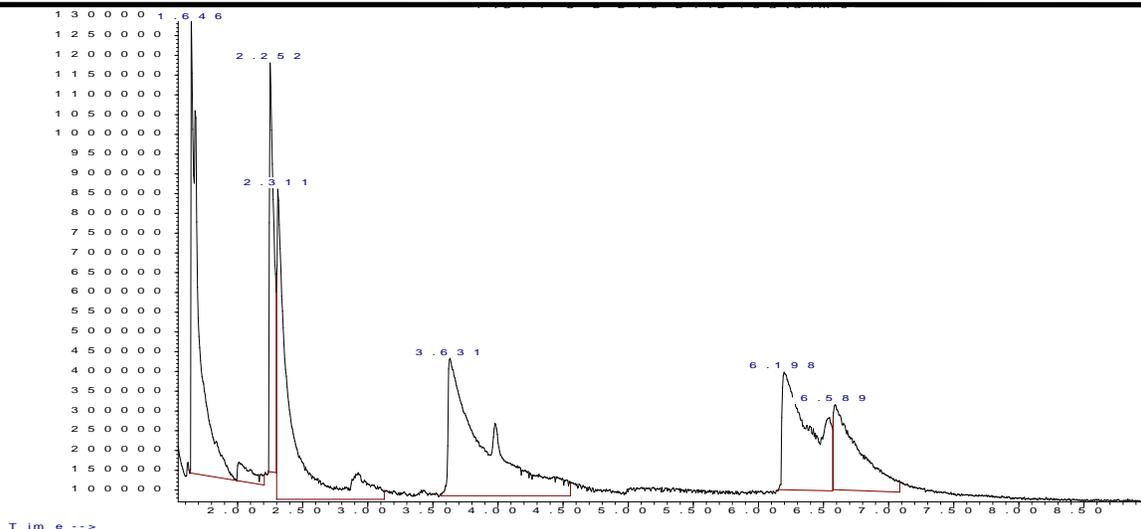
8	6.497	M	0.214	45548586	6.483	7.074	14%	2-isopropil-2-metil-oxazolidina
---	-------	---	-------	----------	-------	-------	-----	---------------------------------

En la Tabla 9 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 240 °C, una presión manométrica de 2.5 bar y un tiempo de reacción de 5 horas. La Gráfica 3 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 9 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se puede observar que la reacción de acoplamiento si se lleva a cabo, formando una amina secundaria ligera, la dietilamina, una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina, una amina cíclica, la 1,2,3-trimetilaziridina y una amina secundaria con cadena larga, la butiletilamina. También se detectaron dos compuestos con resultados de espectrometría de masas poco confiables, con bajo match y probabilidades.

La reacción se llevó a cabo dejando 14% de abundancia del reactivo trietilamina y un 86% combinado de abundancia de productos. Mientras que hubo una conversión alta la selectividad hacia dietilamina y dietilbutilamina disminuyó considerablemente, dando otros cuatro productos en abundancias considerables de los cuales uno de ellos es predicho por la reacción de acoplamiento, la butiletilamina, mientras que la 1,2,3-trimetilaziridina no es predicha por la reacción de acoplamiento. Es poco probable que la butanimidamida y 2-isopropil-2-metil-oxazolidina se encuentren en la mezcla.

### **Experimento T-C-2-240-20**



Gráfica 4. Cromatograma experimento T-C-2-240-20.

Tabla 11. Resultados experimento T-C-2-240-20.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.646	M	0.066	49800085	1.636	2.206	19%	<i>dietilamina</i>
2	2.252	M	0.041	26097162	2.234	2.297	10%	<i>1,2,3-trimetilaziridina</i>
3	2.311	M	0.108	51888225	2.3	3.127	20%	<i>trietilamina</i>
4	3.631	M	0.307	64158169	3.562	4.555	24%	<i>butiletilamina</i>
5	6.198	M	0.246	43991573	6.151	6.57	17%	<i>dietilbutilamina</i>
6	6.589	M	0.225	29045723	6.574	7.085	11%	<i>alildietilamina</i>

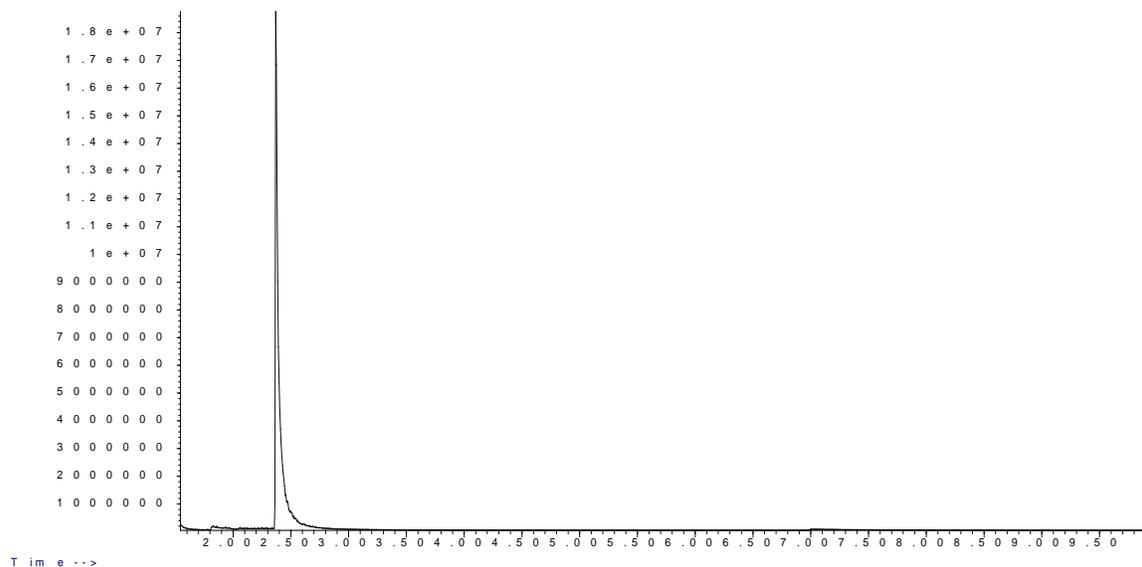
En la Tabla 10 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 240 °C, una presión manométrica de 2.5 bar y un tiempo de reacción de 20 horas. La Gráfica 4 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 10 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.



Se puede observar que la reacción de acoplamiento si se lleva a cabo, formando una amina secundaria ligera, la dietilamina, una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina, una amina cíclica, la 1,2,3-trimetilaziridina, una amina secundaria pesada, la butiletilamina y una amina terciaria con un sustituyente con doble enlace, la alildietilamina.

La reacción se llevó a cabo dejando 20% de abundancia del reactivo trietilamina y un 80% combinado de abundancia de productos. Mientras que hubo una conversión alta la selectividad disminuyó, dando otros tres productos en abundancias considerables de los cuales uno de ellos es predicho por la reacción de acoplamiento, la butiletilamina, mientras que la 1,2,3-trimetilaziridina no es predicha por la reacción de acoplamiento y la alildietilamina se predice por una reacción de acoplamiento incompleta donde la hidrogenación no se lleva a cabo.

### Experimento T-C-6-200-5



Gráfica 5. Cromatograma experimento T-C-6-200-5.

Tabla 12. Resultados experimento T-C-6-200-5.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
--------	------------	------	-------	------	----------------	--------------	------------	--------

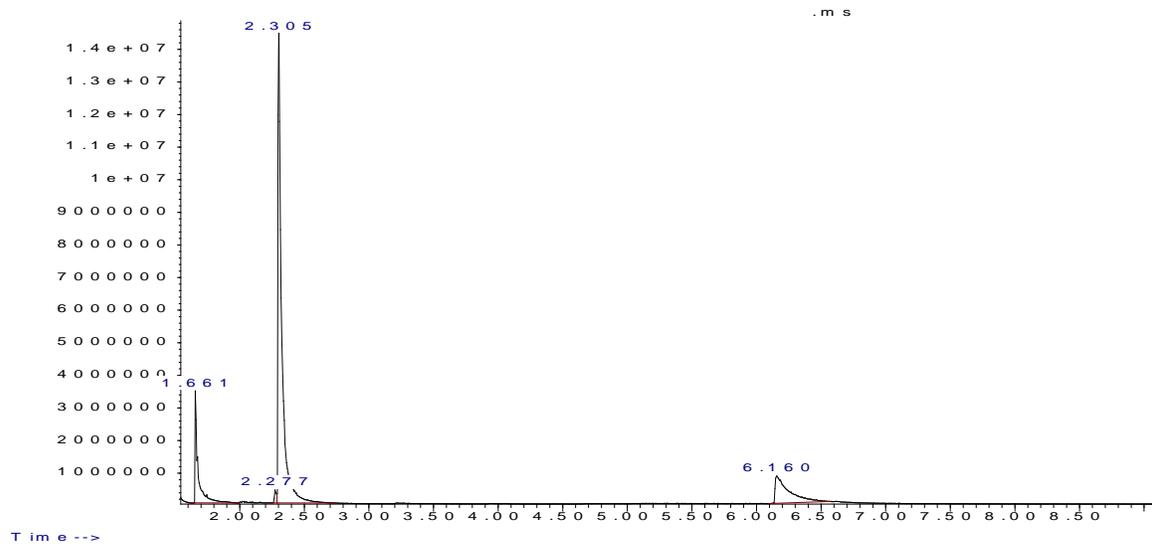


1	1.828	M	0.044	3971257	1.804	1.871	1.07%	dietilamina
2	1.934	M	0.043	2297445	1.892	1.957	0.62%	dietilamina
3	2.37	M	0.03	3651472 89	2.341	2.652	97.94%	trietiletanamina
4	7.051	M	0.073	1427200	6.98	7.064	0.38%	1,2,3- trimetilaziridina

En la Tabla 11 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 6 bar y un tiempo de reacción de 5 horas. La Gráfica 5 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 11 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se puede observar que la reacción de acoplamiento no se lleva a cabo o la velocidad de reacción es lenta, por lo que no se registra conversión considerable, ya que la abundancia de la trietilamina es de 97.64%.

### Experimento T-C-6-200-20



Gráfica 6. Cromatograma experimento T-C-6-200-20.



Tabla 13. Resultados experimento T-C-6-200-20.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.661	BB	0.027	54561745	1.612	1.984	13%	<i>dietilamina</i>
2	2.277	BV	0.016	3640102	2.226	2.288	1%	<i>1,2,3-trimetilaziridina</i>
3	2.305	VB	0.029	294489509	2.288	2.726	71%	<i>trietilamina</i>
4	6.16	BB	0.094	61525029	6.092	6.562	15%	<i>dietilbutilamina</i>

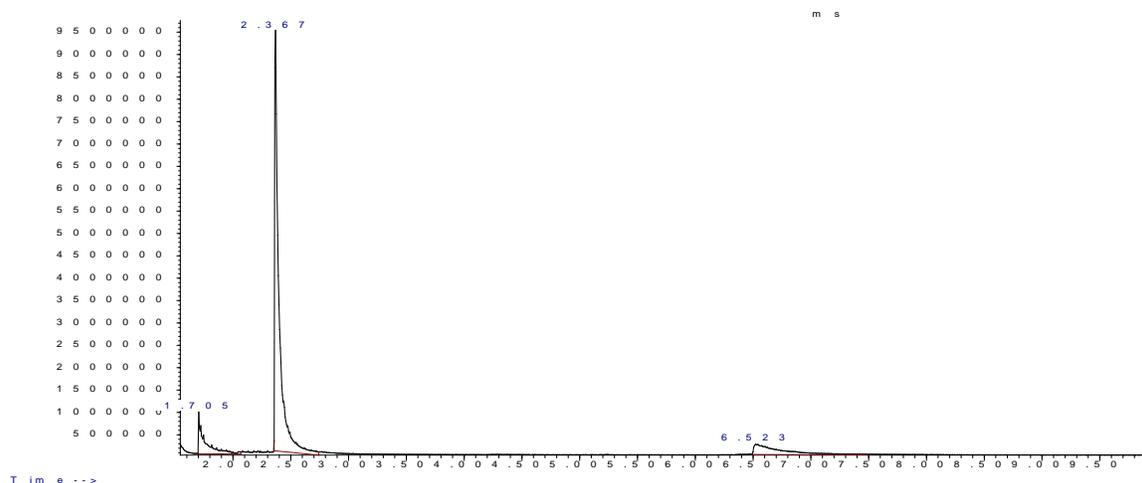
En la Tabla 12 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 6 bar y un tiempo de reacción de 20 horas. La Gráfica 6 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 12 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se puede observar que la reacción de acoplamiento si se lleva a cabo, formando una amina secundaria ligera, la dietilamina, una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina y una amina cíclica, la 1,2,3-trimetilaziridina.

La reacción se lleva a cabo con baja conversión, dejando una abundancia de 71% de reactivo, trietilamina, y solo un 29% de abundancia de productos. En estas condiciones se tiene alta selectividad al tener solo 1% de abundancia de 1,2,3-trimetilaziridina.



## Experimento T-C-6-240-5



Gráfica 7. Cromatograma experimento T-C-6-240-5.

Tabla 14. Resultados experimento T-C-6-240-5.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.705	M	0.058	33294326	1.697	2.067	11%	dietilamina
2	2.367	M	0.041	240114990	2.356	2.743	77%	trietilamina
3	6.523	M	0.278	38698159	6.492	7.487	12%	dietilbutilamina

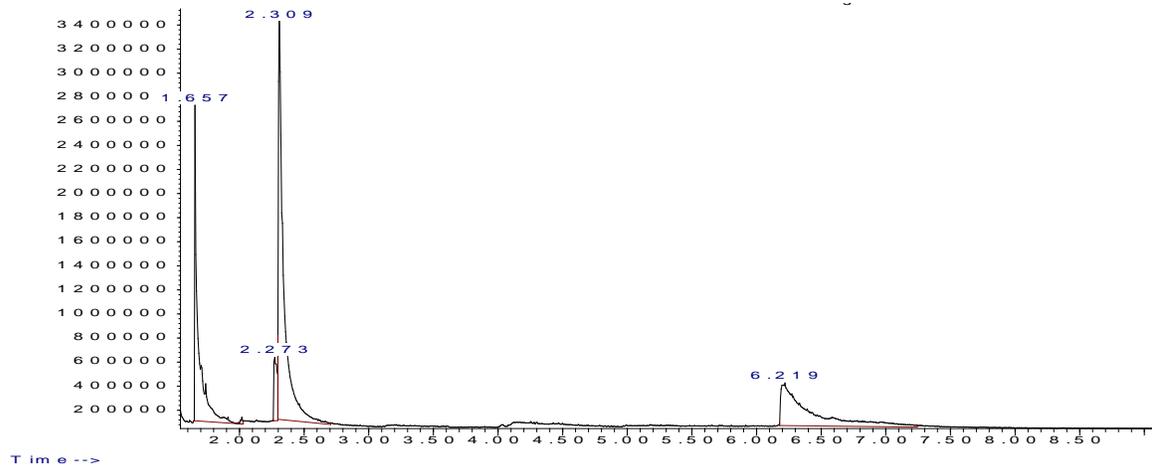
En la Tabla 13 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 240 °C, una presión manométrica de 6 bar y un tiempo de reacción de 5 horas. La Gráfica 7 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 13 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se puede observar que la reacción de acoplamiento si se lleva a cabo, formando una amina secundaria ligera, la dietilamina, y una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina.



La reacción se lleva a cabo con baja conversión, dejando una abundancia de 77% de reactivo, trietilamina, y solo un 23% de abundancia de productos. En estas condiciones se tiene alta selectividad, no se encuentran otros productos a parte de los predichos y deseados.

### Experimento T-C-6-240-20



Gráfica 8. Cromatograma experimento T-C-6-240-20.

En la Tabla 14 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 240 °C, una presión manométrica de 6 bar y un tiempo de reacción de 20 horas.

Tabla 15. Resultados experimento T-C-6-240-20.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.657	M	0.029	45981507	1.649	2.028	23%	dietilamina
2	2.273	M	0.044	13852979	2.261	2.297	7%	1,2,3-trimetilaziridina



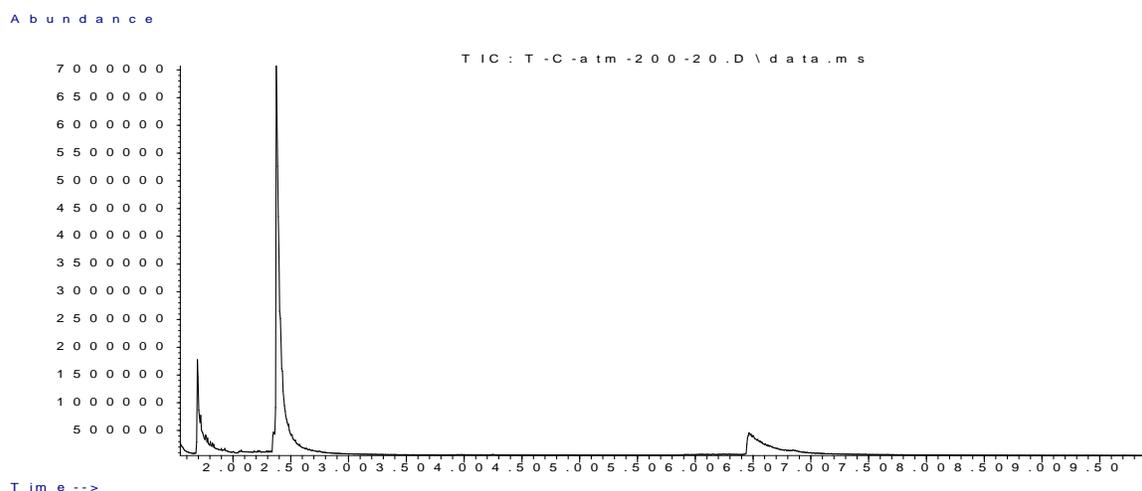
3	2.309	M	0.044	89099617	2.298	2.705	44%	triethylamina
4	6.219	M	0.249	52893888	6.178	7.243	26%	diethylbutylamina

La Gráfica 8 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 14 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se puede observar que la reacción de acoplamiento si se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina y una amina cíclica, la 1,2,3-trimetilaziridina.

La reacción se lleva a cabo con media conversión, dejando una abundancia de 44% de reactivo, triethylamina, y un 56% de abundancia de productos. En estas condiciones se tiene alta selectividad al tener solo 7% de abundancia de 1,2,3-trimetilaziridina.

### Experimento T-C-0-200-20



Gráfica 9. Cromatograma experimento T-C-0-200-20.

Tabla 16. Resultados experimento T-C-0-200-20.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.694	M	0.037	39096071	1.652	1.921	16%	diethylamina



<b>2</b>	2.374	M	0.042	174588819	2.326	2.777	69%	<i>trietilamina</i>
<b>3</b>	6.467	M	0.164	38451587	6.409	6.958	15%	<i>dietilbutilamina</i>

En la Tabla 15 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 0 bar (presión atmosférica de N<sub>2</sub>) y un tiempo de reacción de 20 horas.

La Gráfica 9 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 15 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se puede observar que la reacción de acoplamiento si se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina y una amina terciaria con cadena larga. La reacción se lleva a cabo con baja conversión, dejando una abundancia de 69% de reactivo, trietilamina, y un 31% de abundancia de productos. En estas condiciones se tiene alta selectividad, no se encuentran otros productos a parte de los predichos y deseados.

## Discusión

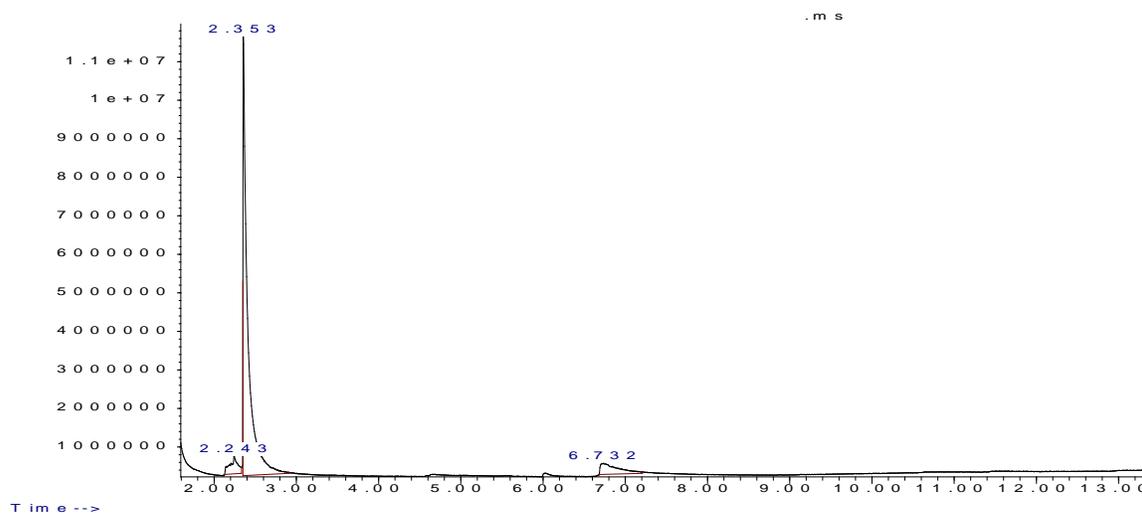
Con los datos obtenidos se hizo el tratamiento de datos, que de acuerdo con el catalizador utilizado, Paladio sobre Carbono, se encontraron las mejores condiciones experimentales para obtener las aminas secundarias y terciarias de cadenas largas a partir de la trietilamina.

Se considera que la condición de trabajo para la cual se obtuvo una menor abundancia de TEA es: Presión 2 bar N<sub>2</sub>, Temperatura: 240° C, Tiempo de reacción: 20 h.

## Resultados de síntesis de trietilamina con catalizador Pd/Alúmina.



## Experimento T-A-2-200-5



Gráfica 10. Cromatograma experimento T-A-2-200-5.

Tabla 17. Resultados experimento T-A-2-200-5.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	2.243	M	0.109	29630527	2.117	2.332	6%	<i>dietilamina</i>
2	2.353	M	0.061	426910570	2.349	2.908	85%	<i>trietilamina</i>
3	6.732	M	0.252	43560782	6.675	7.208	9%	<i>dietilbutilamina</i>

En la Tabla 16 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 2.5 bar y un tiempo de reacción de 5 horas. La Gráfica 10 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 16 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

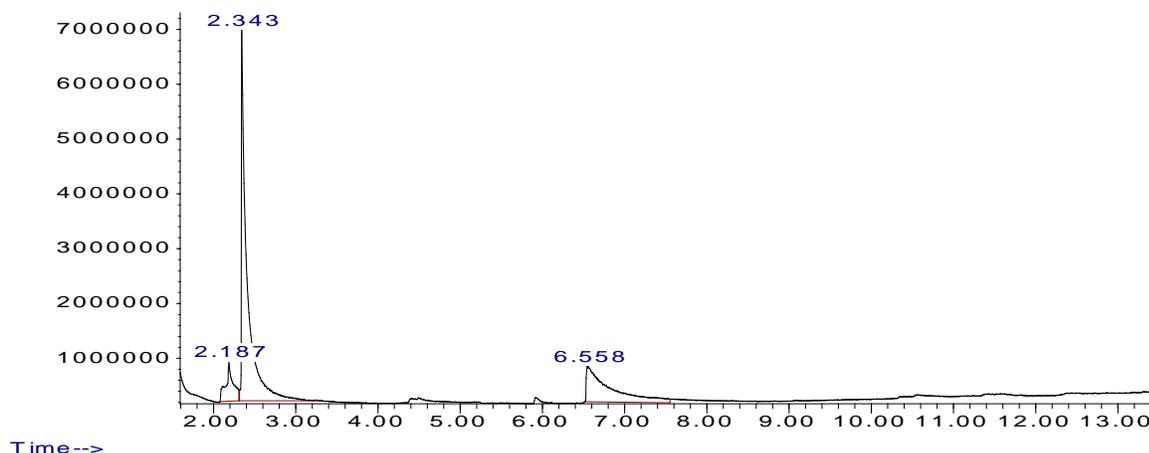
Se observa que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, y una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina.

Aunque la reacción se llevó a cabo la conversión fue muy baja, ya que todavía se encuentra un 85% de abundancia del reactivo trietilamina y una abundancia combinada para los



productos de 15% y no se tiene rastro de otros productos de acoplamiento para estas condiciones.

### Experimento T-A-2-200-20



Gráfica 11. Cromatograma experimento T-A-2-200-20.

En la Tabla 17 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando a una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 2.5 bar y un tiempo de reacción de 20 horas. La Gráfica 11 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 17 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Tabla 18. Resultados experimento T-A-2-200-20.

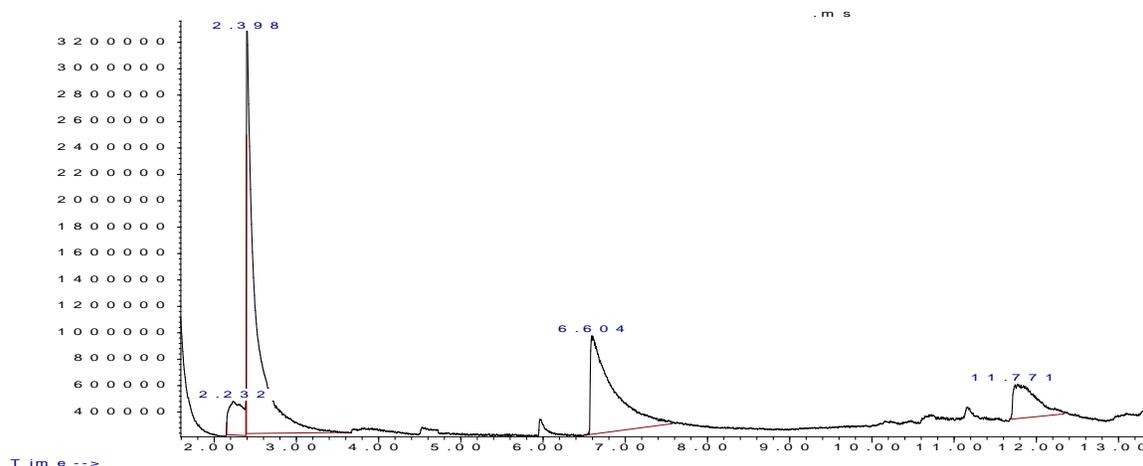
Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	2.187	M	0.102	43286729	2.075	2.307	9%	dietilamina
2	2.343	M	0.068	311213209	2.315	3.304	64%	trietilamina
3	6.558	M	0.335	129080124	6.52	7.552	27%	dietilbutilamina

Se observa que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, formando una amina secundaria ligera, la dietilamina, y una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina.



La reacción se llevó a cabo dejando 64% de abundancia del reactivo trietilamina y un 36% combinado de abundancia de productos. Se obtuvo baja conversión, pero una selectividad a la dietilbutilamina, solo obteniendo una pequeña cantidad de dietilamina.

### Experimento T-A-2-240-5



Gráfica 12. Cromatograma experimento T-A-2-240-5.

En la Tabla 18 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 240 °C, una presión manométrica de 2.5 bar y un tiempo de reacción de 5 horas.

La Gráfica 12 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 18 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se observa que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina y una amina terciaria con dos cadenas largas, la dibutiletilamina.

Tabla 19. Resultados experimento T-A-2-240-5.



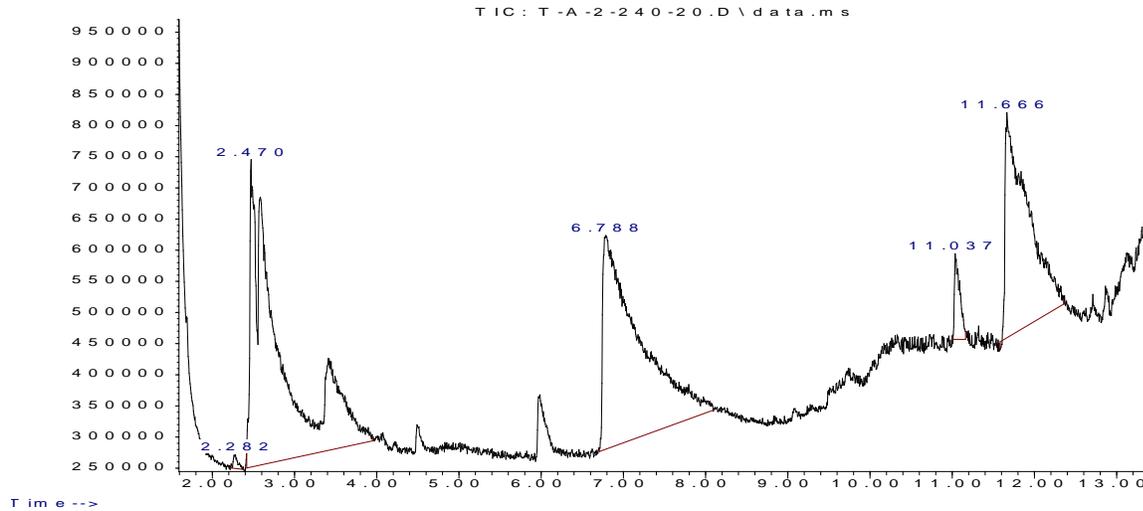
Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	2.232	M	0.204	30954968	2.152	2.384	7%	<i>dietilamina</i>
2	2.398	M	0.115	21736259 2	2.393	3.622	50%	<i>trietilamina</i>
3	6.604	M	0.314	14019935 6	6.563	7.569	32%	<i>dietilbutilamina</i>
4	11.771	M	0.323	50115676	11.67	12.332	11%	<i>dibutiletilamina</i>

La reacción se llevó a cabo dejando 50% de abundancia del reactivo trietilamina y un 50% combinado de abundancia de productos. Hubo una conversión mediana obteniendo en mayor parte la dietilbutilamina como producto principal, sin embargo, se generó otra amina terciaria, la dibutiletilamina la cuál es producto de un acoplamiento doble. Se aprecia una pequeña cantidad de dietilamina.

### Experimento T-A-2-240-20

En la Tabla 19 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando a una temperatura de reacción de 240 °C, una presión manométrica de 2.5 bar y un tiempo de reacción de 20 horas. La Gráfica 13 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 19 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se observa que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, dos aminas terciarias con cadena larga, la dietilbutilamina y la hexildietilamina, y una amina terciaria con dos cadenas largas, la dibutiletilamina



Gráfica 13. Cromatograma experimento T-A-2-240-20.

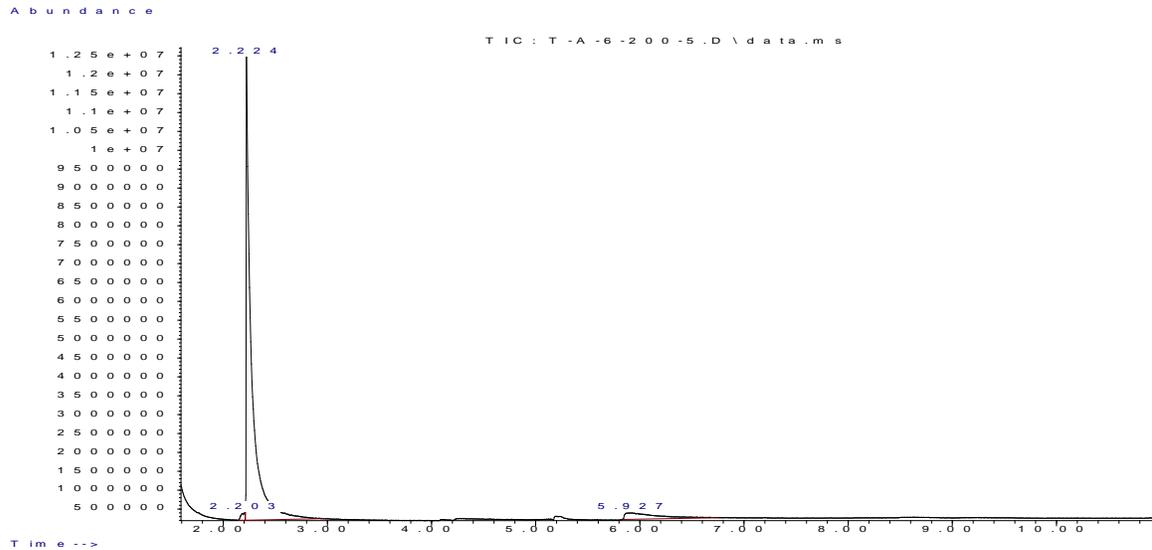
Tabla 20. Resultados experimento T-A-2-240-20.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	2.282	M	0.063	833829	2.221	2.358	0.3%	<i>dietilamina</i>
2	2.47	M	0.391	116431367	2.418	3.949	39%	<i>trietilamina</i>
3	6.788	M	0.507	104315961	6.709	8.093	35%	<i>dietilbutilamina</i>
4	11.037	M	0.075	6219108	10.999	11.163	2%	<i>hexildietilamina</i>
5	11.666	M	0.312	67785878	11.584	12.358	23%	<i>dibutiletilamina</i>

La reacción se llevó a cabo dejando 39% de abundancia del reactivo trietilamina y un 61% combinado de abundancia de productos. Hubo una conversión alta obteniendo en mayor parte la dietilbutilamina como producto principal, sin embargo, se generaron otras aminas terciarias, la dibutiletilamina la cuál es producto de un acoplamiento doble y la hexildietilamina que igual, es un acoplamiento doble, pero en el mismo grupo alquilo. Se aprecia una pequeña cantidad de dietilamina.



## Experimento T-A-6-200-5



Gráfica 14. Cromatograma experimento T-A-6-200-5.

Tabla 21. Resultados experimento T-A-6-200-5.

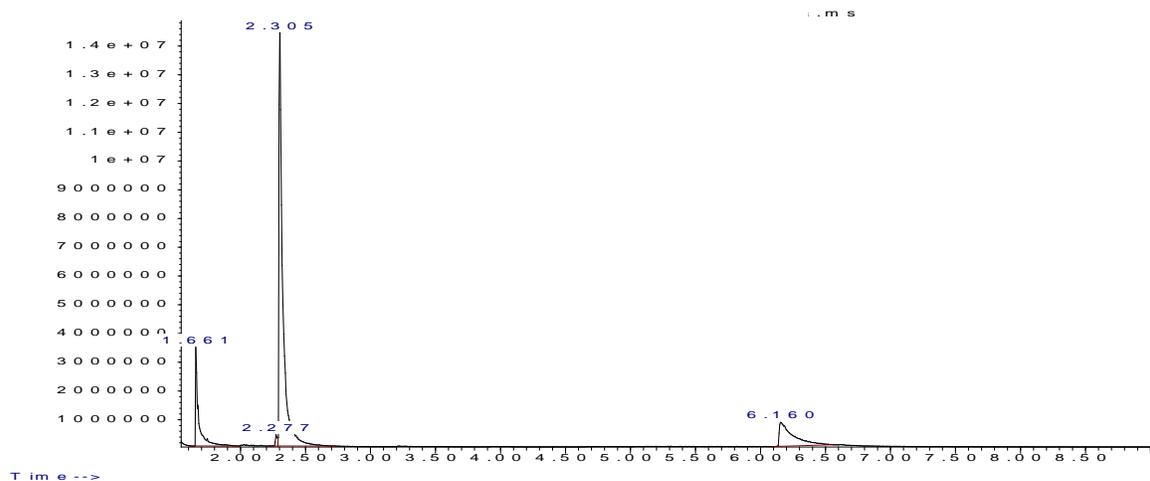
Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	2.203	M	0.038	4378702	2.149	2.21	0.9%	<i>dietilamina</i>
2	2.224	M	0.052	420855191	2.212	2.969	91%	<i>trietilamina</i>
3	5.927	M	0.361	36761503	5.836	6.744	8%	<i>dietilbutilamina</i>

En la Tabla 20 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando a una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 6 bar y un tiempo de reacción de 5 horas. La Gráfica 14 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 20 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se observa que la reacción de acoplamiento no se lleva a cabo o la rapidez de reacción es lenta, por lo que no se registra conversión considerable, ya que la abundancia de la trietilamina es de 91%.



## Experimento T-A-6-200-20



Gráfica 15. Cromatograma experimento T-A-6-200-20.

Tabla 22. Resultados experimento T-A-6-200-20.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.661	BB	0.027	54561745	1.612	1.984	13%	dietilamina
2	2.277	BV	0.016	3640102	2.226	2.288	1%	1,2,3-trimetilaziridina
3	2.305	VB	0.029	294489509	2.288	2.726	71%	trietilamina
4	6.16	BB	0.094	61525029	6.092	6.562	15%	dietilbutilamina

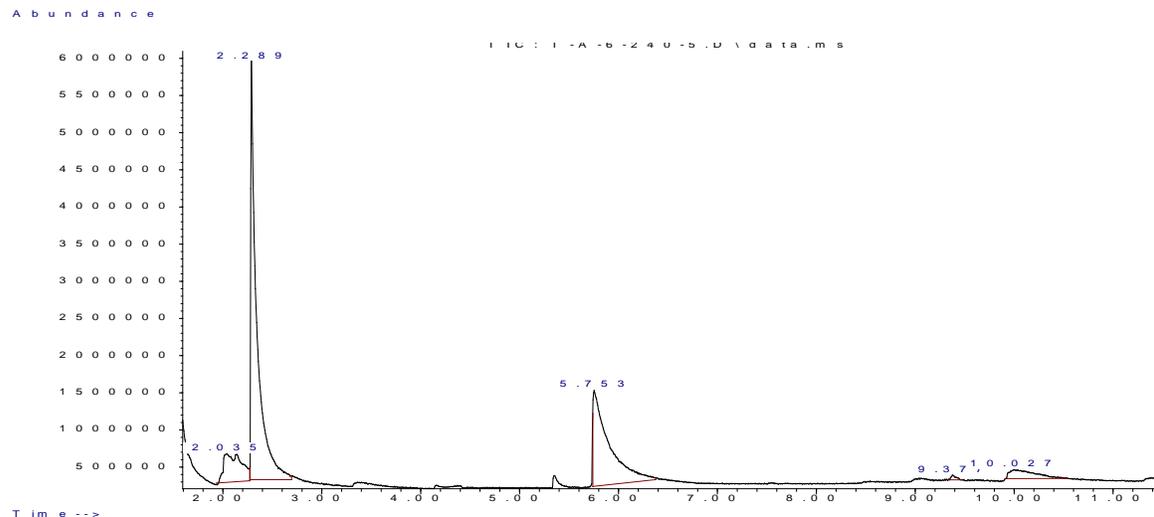
En la Tabla 21 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 6 bar y un tiempo de reacción de 20 horas. La Gráfica 15 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 21 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se observa que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina y una amina cíclica, la 1,2,3-trimetilaziridina.



La reacción se lleva a cabo con baja conversión, dejando una abundancia de 71% de reactivo, trietilamina, y solo un 29% de abundancia de productos. En estas condiciones se tiene alta selectividad al tener solo 1% de abundancia de 1,2,3-trimetilaziridina.

### Experimento T-A-6-240-5



Gráfica 16. Cromatograma experimento T-A-6-240-5.

Tabla 23. Resultados experimento T-A-6-240-5.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	2.035	M	0.213	49037127	1.937	2.273	10.8%	<i>dietilamina</i>
2	2.289	M	0.067	236106645	2.273	2.694	52%	<i>trietilamina</i>
3	5.753	M	0.186	144121368	5.739	6.376	32%	<i>dietilbutilamina</i>
4	9.377	M	0.057	2204812	9.344	9.466	0.5%	<i>hexildietilamina</i>
5	10.027	M	0.306	21754033	9.916	10.536	5%	<i>dibutiletilamina</i>

En la Tabla 22 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando con una temperatura de reacción de 240 °C, una presión manométrica de 6 bar y un tiempo de reacción de 5 horas. La Gráfica 16 muestra el resultado de la cromatografía de

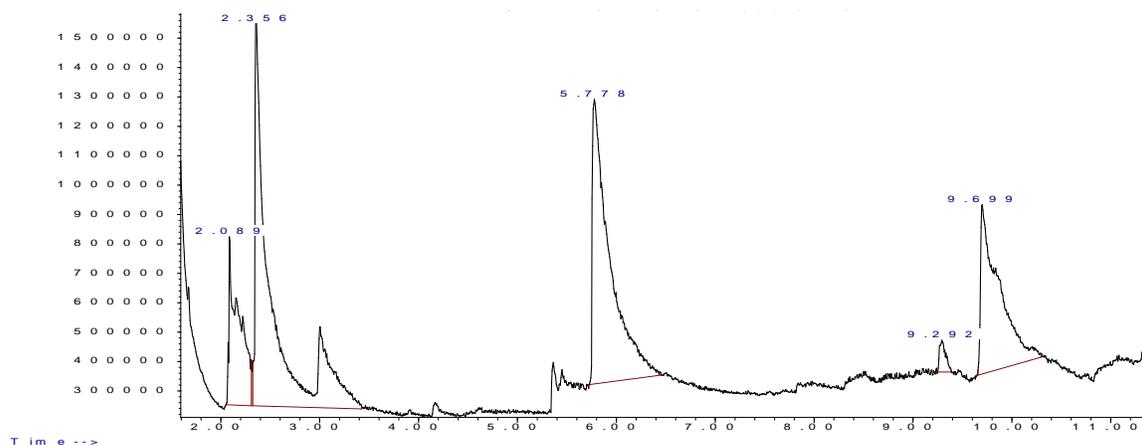


gases, en relación de la Tabla 22 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se observa que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, dos aminas terciarias con cadena larga, la dietilbutilamina y la hexildietilamina, y una amina terciaria con dos cadenas largas, la dibutiletilamina.

La reacción se llevó a cabo dejando 52% de abundancia del reactivo trietilamina y un 48% combinado de abundancia de productos. Hubo una conversión media obteniendo en mayor parte la dietilbutilamina como producto principal, se generaron otras aminas terciarias, la dibutiletilamina la cuál es producto de un acoplamiento doble en pequeña cantidad y trazas de hexildietilamina que igual es un acoplamiento doble, pero en el mismo grupo alquilo. Se aprecia una cantidad considerable de dietilamina.

### Experimento T-A-6-240-20



Gráfica 17. Cromatograma experimento T-A-6-240-20.

En la Tabla 23 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando a una temperatura de reacción de 240 °C, una presión manométrica de 6 bar y un tiempo de reacción de 20 horas.

La Gráfica 17 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 23 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.



Se observa que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, formando una amina secundaria, la dietilamina, dos aminas terciarias con cadena larga, la dietilbutilamina y la hexildietilamina, y una amina terciaria con dos cadenas largas, la dibutiletilamina.

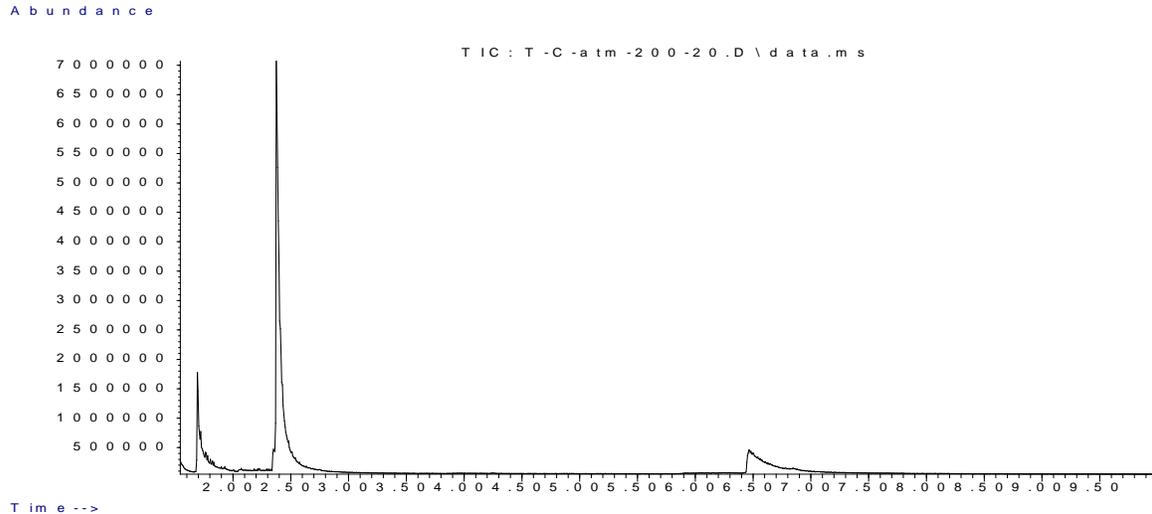
Tabla 24. Resultados experimento T-A-6-240-20.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Área	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	2.089	M	0.11	40764346	2.051	2.308	10.9%	<i>dietilamina</i>
2	2.356	M	0.167	136662304	2.322	3.424	36%	<i>trietilamina</i>
3	5.778	M	0.204	118428712	5.718	6.448	32%	<i>N-etil-butanimina</i>
4	9.292	M	0.072	4688840	9.25	9.386	1%	<i>hexildietilamina</i>
5	9.699	M	0.215	74288255	9.657	10.293	20%	<i>dibutiletilamina</i>

La reacción se llevó a cabo dejando 36% de abundancia del reactivo trietilamina y un 64% combinado de abundancia de productos. Hubo una conversión alta obteniendo en mayor parte la dietilbutilamina como producto principal, se generaron otras aminas terciarias, la dibutiletilamina la cuál es producto de un acoplamiento doble en gran cantidad y hexildietilamina que igual es un acoplamiento doble, pero en el mismo grupo alquilo. Se aprecia una cantidad considerable de dietilamina.



## Experimento T-A-0-200-20



Gráfica 18. Cromatograma experimento T-A-0-200-20.

Tabla 25. Resultados experimento T-A-0-200-20.

Pico #	Tiempo Ret	Tipo	Ancho	Area	Tiempo inicial	Tiempo final	Abundancia	Nombre
1	1.694	M	0.037	39096071	1.652	1.921	16%	<i>dietilamina</i>
2	2.374	M	0.042	174588819	2.326	2.777	69%	<i>trietilamina</i>
3	6.467	M	0.164	38451587	6.409	6.958	15%	<i>dietilbutilamina</i>

En la Tabla 24 se observan los resultados obtenidos para el experimento de acoplamiento trabajando a una temperatura de reacción de 200 °C, una presión manométrica de 0 bar (presión atmosférica de N<sub>2</sub>) y un tiempo de reacción de 20 horas. La Gráfica 18 muestra el resultado de la cromatografía de gases, en relación de la Tabla 24 cada pico observado se determina la presencia de cada amina.

Se observa que la reacción de acoplamiento se lleva a cabo, formando una amina secundaria ligera, la dietilamina y una amina terciaria con cadena larga, la dietilbutilamina.

La reacción se lleva a cabo con baja conversión, dejando una abundancia de 69% de reactivo, trietilamina, y un 31% de abundancia de productos. En estas condiciones se tiene



---

alta selectividad, no se encuentran otros productos a parte de los predichos y deseados, sin embargo....

## **Discusión**

Con los datos obtenidos se hizo el tratamiento de datos, que de acuerdo con el catalizador utilizado se encontraron las mejores condiciones experimentales para obtener las aminas secundarias y terciarias de cadenas largas a partir de la trietilamina.

Se considera que la reacción con los parámetros iniciales establecidos para que la reacción de mayor conversión (61%) de TEA es: Presión 2 bar N<sub>2</sub>, Temperatura: 240° C, Tiempo de reacción: 20 h. Para la mayor selectividad es: Presión 0 bar N<sub>2</sub>, Temperatura: 200° C, Tiempo de reacción: 20 h.

## **Mecanismo de reacción**

Se considera agrupar las reacciones realizadas de acuerdo con los productos obtenidos, en las Tablas 25 a la 31, se hace la agrupación de las reacciones experimentales, ya que cada tabla se conjunta las reacciones con los mismos productos obtenidos.

Las reacciones experimentales con los catalizadores Paladio/Carbono y Paladio/Alúmina otorgaron como productos algunas aminas terciarias con cadena de carbono más larga, aminas secundarias, una aziridina, y otras especies químicas que son singulares al describir su presencia en la solución resultante mediante el mecanismo de reacción.

Se describirá su aparición de la mayoría de las especies que son de importancia, indicando mediante en un recuadro en el mecanismo su aparición de cada una de ellas.

En la Figura 17 se ejemplifica el mecanismo de reacción de la trietilamina en presencia del catalizador paladio en superficie de carbono o alúmina, en condiciones variables de, temperatura y tiempo de reacción, mencionadas en la Tabla 25.



Tabla 26. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental.

Producto	Base de catalizador de Paladio	Clave de Reacción
dietilamina trietilamina dietilbutilamina	Carbono	T-C-2-200-5
		T-C-6-200-5
		T-C-6-240-5
		T-C-0-200-20
	Alúmina	T-A-2-200-5
		T-A-2-200-20
		T-A-6-200-5
		T-A-0-200-20

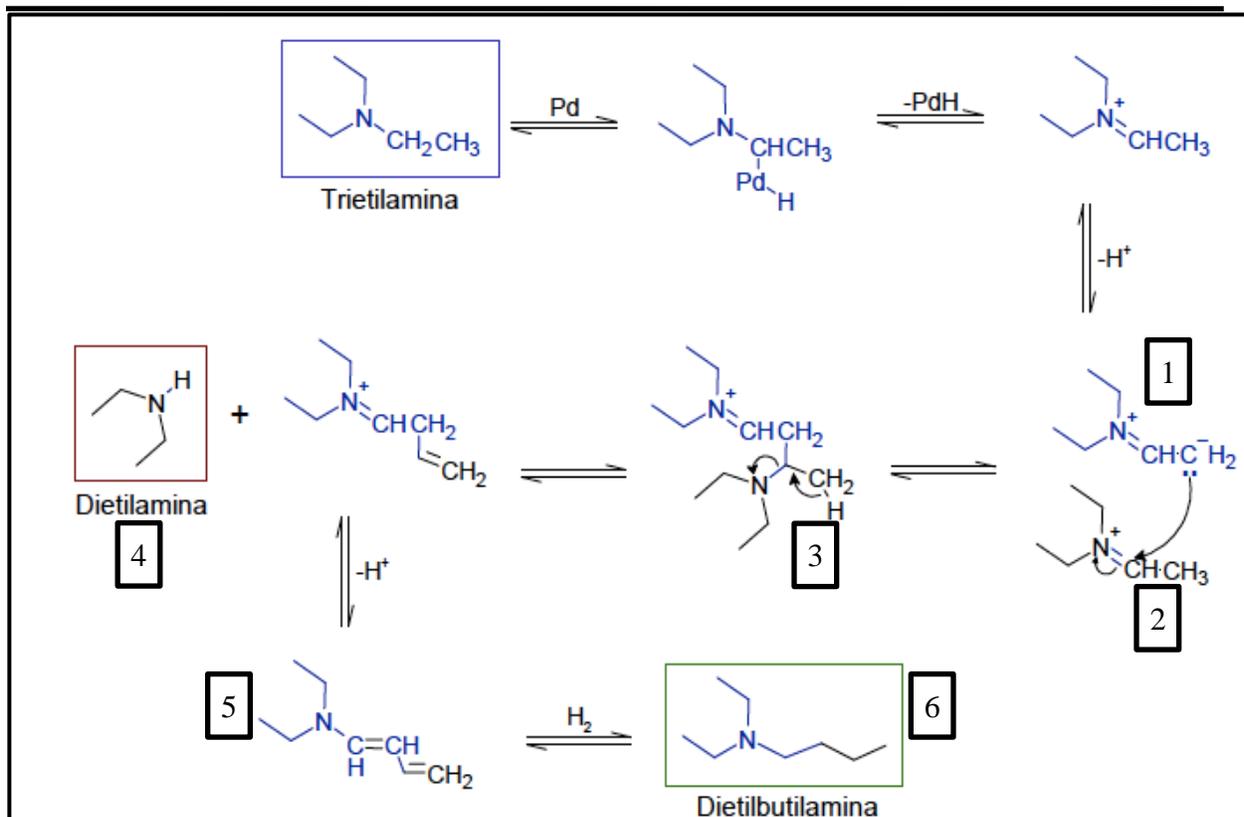


Figura 17. Mecanismo de reacción propuesto del conjunto de reacciones agrupadas en la tabla 25.

Los productos obtenidos en estas tres reacciones son: dietilamina **4**, dietilbutilamina **6**, y la trietilamina como materia prima que no reaccionó. La reacción se ha explicado que en estas condiciones la trietilamina favorece una inserción de paladio en el enlace (C-H) carbono e hidrógeno en el carbono adyacente al nitrógeno, lo que conduce a un compuesto intermedio altamente reactivo, el ion iminio, en el cual el nitrógeno presenta una carga positiva.

En condiciones experimentales a este ión iminio se le puede abstraer un protón del carbono terminal con la finalidad de formar un carbanión **1**.

Este carbanión puede reaccionar con otra molécula similar **2** formando un enlace C-C (carbono- carbono) entre el carbono  $\alpha$  y el carbono terminal  $\beta$  (del carbono terminal de la amina y el carbono adyacente de otro ión iminio). Posteriormente, mediante un rearrreglo intramolecular del complejo **3** se produce el desprendimiento de dietilamina **4**. Después se



---

produce la eliminación de un protón, para favorecer la formación del complejo **5** de la amina terciaria, seguido de una reducción con hidrógeno para obtener la dietilbutilamina **6**.

En la Figura 18, se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la formación de dietilamina **4**, 1,2,3-trimetilaziridina **8**, dietilbutilamina **6** y la trietilamina. A partir de trietilamina en presencia del catalizador paladio en superficie de carbono o alúmina, en condiciones variables de presión 6 bar, temperatura de 200 a 240 °C, y tiempo de reacción 20 horas, mencionadas en la Tabla 26.

La formación de la 1,2,3- trimetilaziridina **8** ; de acuerdo a la Figura 18, se da a través de la inserción de paladio en enlace C-H carbono  $\alpha$  e hidrógeno de la trietilamina, para producir el ión iminio, seguido de una reacción intramolecular para generar un carbanión en el carbono  $\alpha$ , y favorecer un ataque electrofílico por parte de la amina para generar el complejo **7** y su posterior ciclación, desprendiendo metano y produciendo así la 1, 2, 3-trimetilaziridina **8**.

Sin embargo, la reacción prosigue al tener las mismas condiciones del sistema de reacción y se pueden formar más productos. La reacción se ha explicado que en estas condiciones la trietilamina favorece una inserción de paladio en el enlace (C-H) carbono e hidrógeno en el carbono adyacente al nitrógeno, lo que conduce a un compuesto intermedio altamente reactivo, el ion iminio, en el cual el nitrógeno presenta una carga positiva.

En condiciones experimentales a este ión iminio se le puede abstraer un protón del carbono terminal con la finalidad de formar un carbanión **1**.

Este carbanión puede reaccionar con otra molécula similar **2** formando un enlace C-C (carbono- carbono) entre el carbono  $\alpha$  y el carbono terminal  $\beta$  (del carbono terminal de la amina y el carbono adyacente de otro ión iminio). Posteriormente, mediante un rearrreglo intramolecular del complejo **3** se produce el desprendimiento de dietilamina **4**.

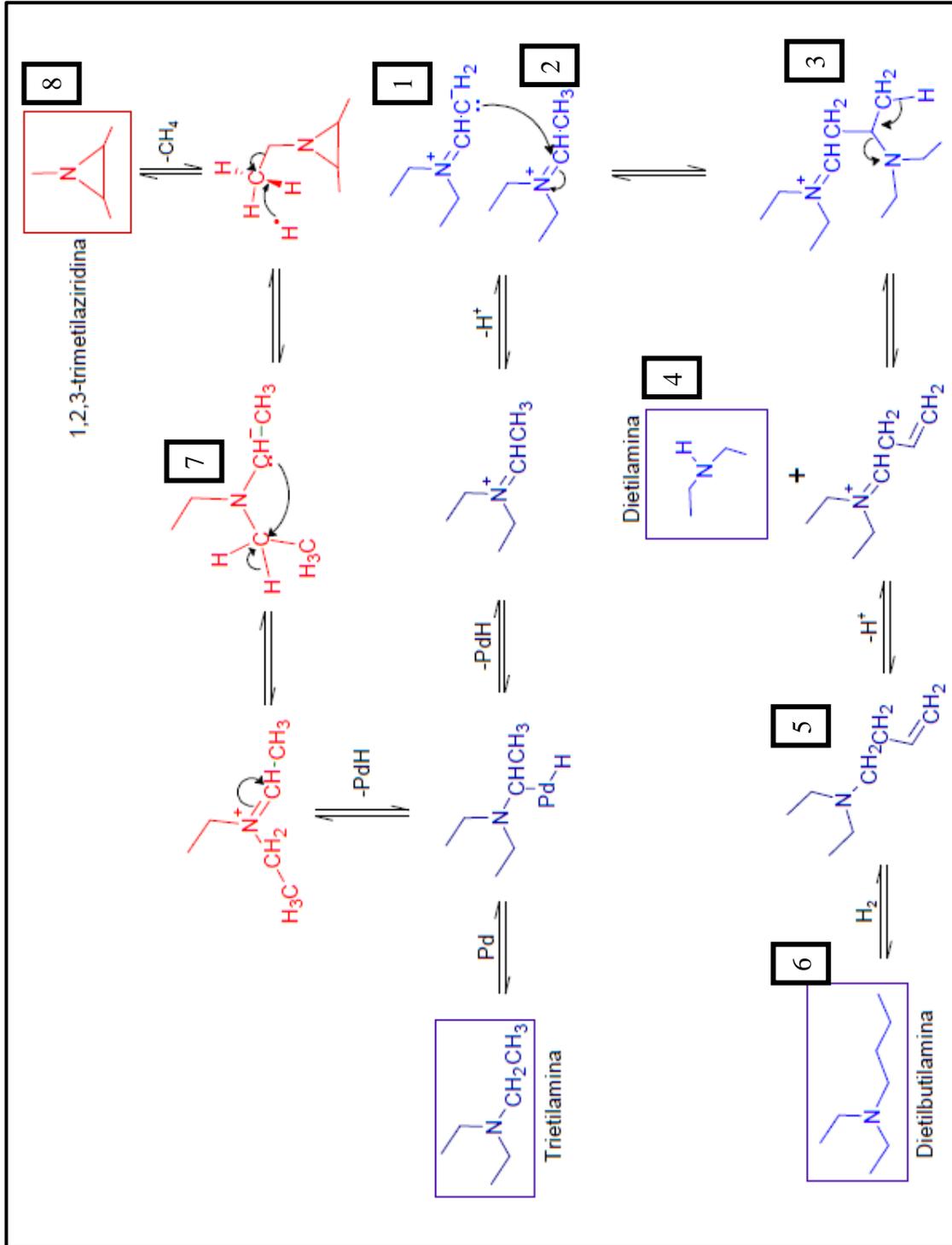




Figura 18. Mecanismo de reacción propuesto del conjunto de reacciones agrupadas en la tabla 26.

Después se produce la eliminación de un protón, para favorecer la formación de la amina terciaria **5**, seguido de una reducción con hidrógeno para obtener la dietilbutilamina **6**.

Tabla 27. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental.

Producto	Base de catalizador de Paladio	Clave de Reacción
dietilamina	Carbono	T-C-6-200-20
trietilamina		T-C-6-240-20
1,2,3-trimetilaziridina dietilbutilamina	Alúmina	T-A-6-200-20

En la Figura 19, se ejemplifica el mecanismo de reacción de la trietilamina en presencia del catalizador paladio en superficie de alúmina, en condiciones variables de presión de 2 a 6 bar, temperatura de 240° C y tiempo de reacción de 5 a 20 horas, mencionadas en la Tabla 27.

Tabla 28. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción.

Producto	Base de catalizador de Paladio	Clave de Reacción
dietilamina	Alúmina	T-A-2-240-20
trietilamina		T-A-6-240-5
dietilbutilamina hexildietilamina dibutiletilamina		T-A-2-240-20



---

Las aminas resultantes de estas reacciones y con condiciones específicas, son las siguientes: dietilamina **4**, dietilbutilamina **6**, hexildietilamina **11** y la dibutiletilamina **14**, y la trietilamina, que no reaccionó.

Con las condiciones de reacción antes mencionadas en la Tabla 27, se realiza el mecanismo base de la Tabla 25, para la obtención de la dietilamina **4** y la dietilbutilamina **6** y la trietilamina que no reaccionó, el cual su explicación se ha descrito con anterioridad.

Para obtener las aminas características de estas reacciones: la hexildietilamina **10** y la dibutiletilamina **12**. Partiendo de la estructura de la dietilbutilamina **6** adquiere la inserción del catalizador paladio en el carbono  $\gamma$  para generar una carga positiva en el carbono  $\beta$  y a su vez un doble enlace carbono-carbono, se estabiliza la carga generando un carboanión terminal en el segundo carbono que ataca al carbono adyacente del nitrógeno de otra molécula del ión iminio **1**, para generar un nuevo complejo **9**, con el nuevo enlace carbono-carbono entre las dos moléculas, prosigue con el rearrreglo intramolecular y así la producción de la dietilamina **4**. El nuevo complejo **10** posee dobles enlaces de carbono-carbono debido a que se retiró un hidrógeno se produce la hexildietilamina **12**.

Partiendo de la dietilbutilamina **6**, el catalizador paladio se adhiere al carbono  $\alpha$  de la cadena de dos carbonos, para formar el enlace de carbono-paladio e hidrógeno, produciendo un doble enlace de carbono-carbono, entre el carbono y el nitrógeno y produciendo otro tipo de ion iminio, se estabiliza la carga generando un carboanión terminal en el segundo carbono que ataca al carbono adyacente del nitrógeno de otra molécula del ión iminio **2**, para dar la formación de un nuevo enlace carbono-carbono, generando un nuevo complejo **12**, y prosigue con el rearrreglo intramolecular y la producción de dietilamina **4**. La molécula que se



---

forma como complejo **13** contiene dobles enlaces de carbono-carbono que al retirar un hidrógeno y después adicionarle hidrógeno se forma la dibutiletamina **14**.

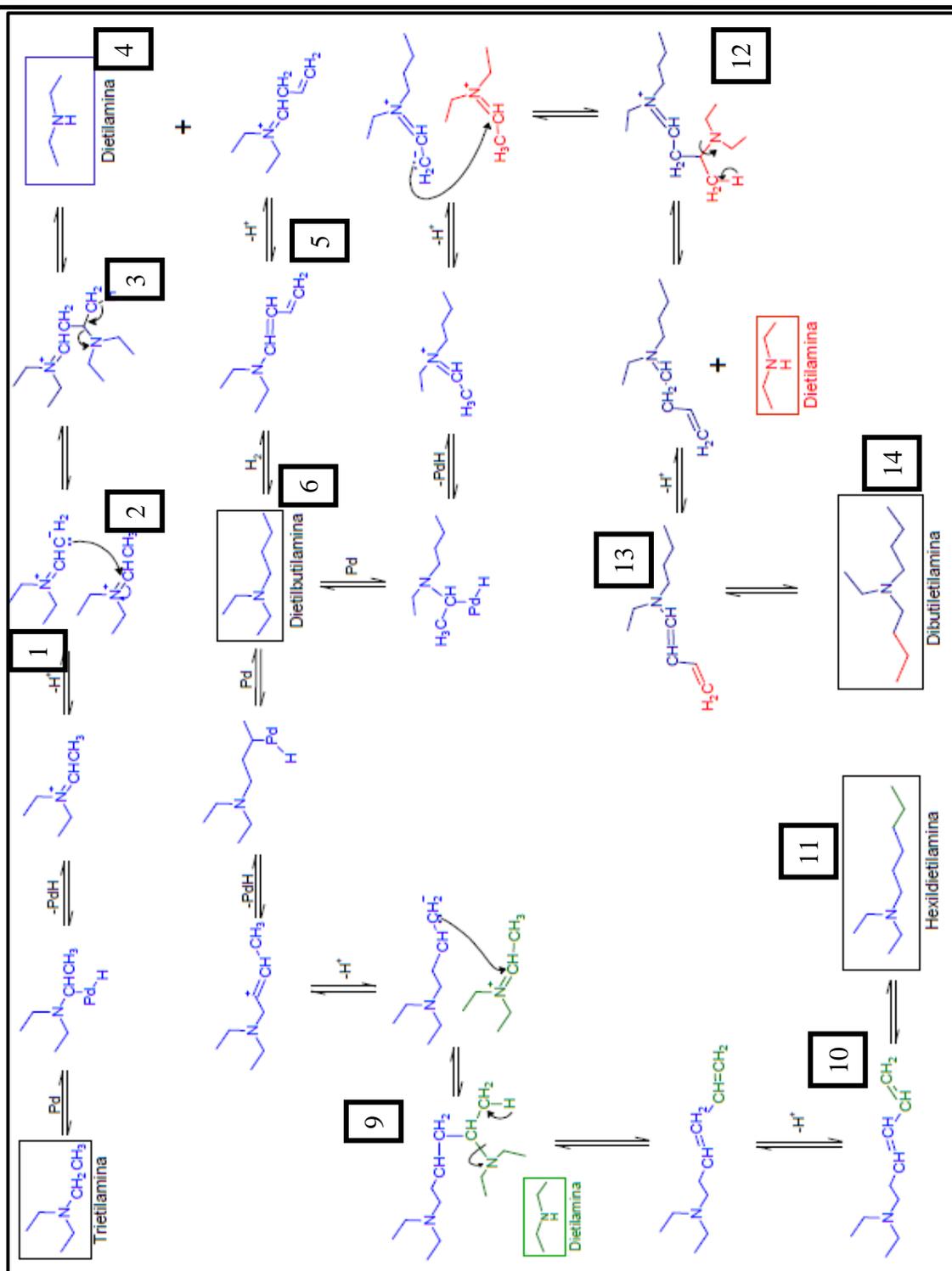


Figura 19. Mecanismo de reacción propuesto del conjunto de reacciones agrupadas en la tabla 27.



En la Figura 20, se ejemplifica el mecanismo de reacción de la trietilamina en presencia del catalizador paladio en superficie de carbono, en condiciones de presión de 2 bar, temperatura de 200 °C y tiempo de reacción de 20 horas, mencionadas en la Tabla 28.

Tabla 29. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental.

Producto	Base de catalizador de Paladio	Clave de Reacción
dietilamina trietilamina butiletilamina dietilbutilamina	Carbono	T-C-2-200-20

Las aminas resultantes de estas reacciones y con condiciones específicas, son las siguientes: dietilamina **4**, butiletilamina **17**, dietilbutilamina **6** y la trietilamina, que no reaccionó. Con las condiciones de reacción antes mencionadas en la Tabla 28, se realiza el mecanismo base de la Tabla 25, para la obtención de la dietilamina **4** y la dietilbutilamina **6** y la trietilamina que no reaccionó.

En la dietilbutilamina **6**, el catalizador paladio se adhiere al carbono  $\alpha$  al nitrógeno de la cadena de dos carbonos, para formar el enlace de carbono e hidrógeno, produciendo un doble enlace de carbono-carbono, entre el carbono y el nitrógeno y produciendo otro tipo de ion iminio con carga positiva **15**, un ion iminio **2** con un carbanión terminal ataca a la molécula del ion de la dietilbutilamina **6** produciendo un enlace carbono-carbono y un nuevo complejo que se favorece un rearrreglo intramolecular y la producción de la etilbutilamina **16**. La molécula subsecuente contiene dobles enlaces de carbono-carbono que al retirar un hidrógeno y después adicionarle hidrógeno se forma la dietilbutilamina **6**. La amina que otorga esta condición de reacción, etilbutilamina.

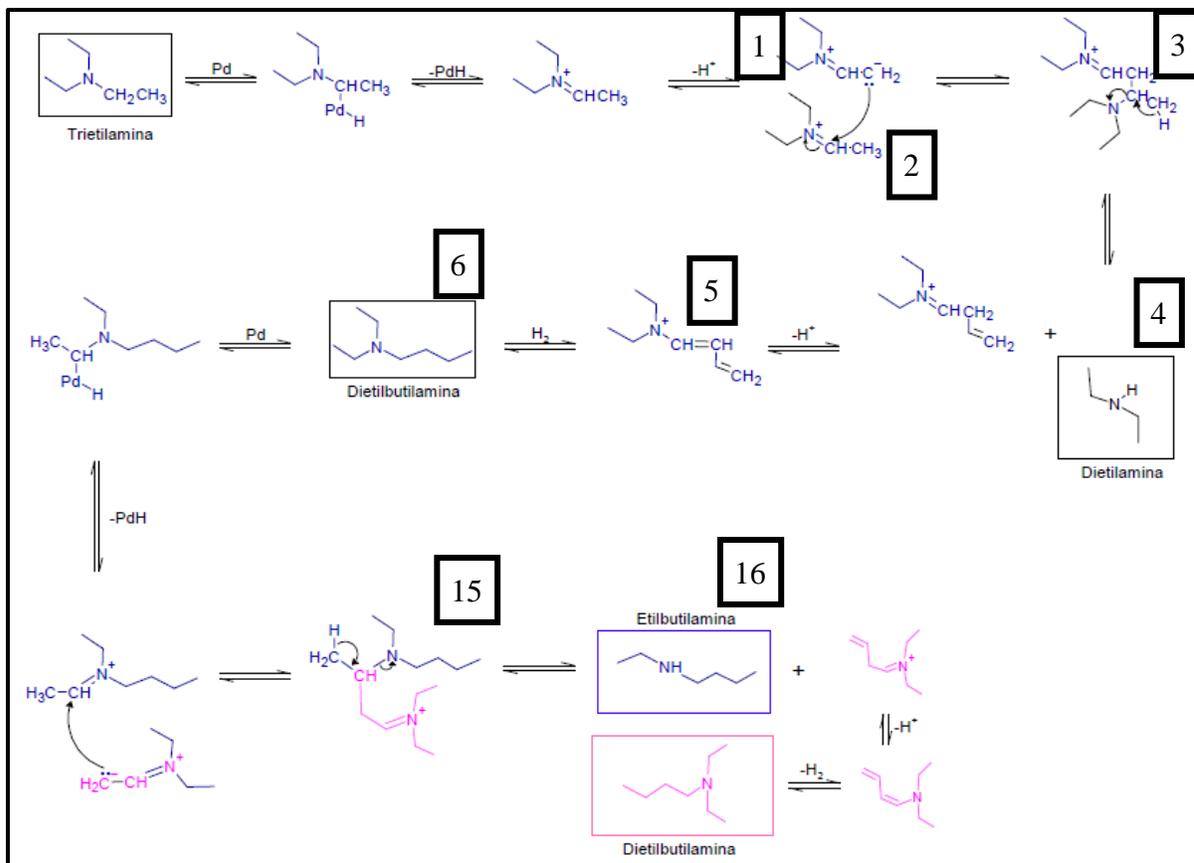


Figura 20. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción mencionada en la tabla 28.

En la Figura 21, se ejemplifica el mecanismo de reacción de la trietilamina en presencia del catalizador paladio en superficie de carbono, en condiciones variables de presión 2 bar, 240 °C temperatura y tiempo de reacción 5 horas, mencionadas en la Tabla 29.

En el mecanismo presente en la Figura 21 no se puede obtener la 2-isopropil-2-metiloxazolidina, ni la butanimidamida, consideramos que esas especies son “falsas” en la caracterización de la solución resultante de la reacción.

Con las condiciones de reacción antes mencionadas en la Tabla 29, se realiza el mecanismo base de la Tabla 25, para la obtención de la dietilamina y la trietilamina que no reaccionó.



Tabla 30. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental.

Producto	Base de catalizador de Paladio	Clave de Reacción
dietilamina 1,2,3-trimetilaziridina trietilamina <u>butanimidamida</u> <u>2-isopropil-2-metil-oxazolidina</u>	Carbono	T-C-2-240-5

La formación de la 1,2,3- trimetilaziridina **8** ; de acuerdo a la Figura **21**, se da a través de la inserción de paladio en enlace C-H carbono  $\alpha$  e hidrógeno de la trietilamina, para producir el ión iminio, seguido de una reacción intramolecular para generar un carbanión en el carbono  $\alpha$ , y favorecer un ataque electrofílico por parte de la amina para generar el complejo **7** y su posterior ciclación, desprendiendo metano y produciendo así la 1, 2, 3-trimetilaziridina **8**.

Sin embargo, la reacción prosigue al tener las mismas condiciones del sistema de reacción y se pueden formar más productos. La reacción se ha explicado que en estas condiciones la trietilamina favorece una inserción de paladio en el enlace (C-H) carbono e hidrógeno en el carbono adyacente al nitrógeno, lo que conduce a un compuesto intermedio altamente reactivo, el ion iminio, en el cual el nitrógeno presenta una carga positiva.

En condiciones experimentales a este ión iminio se le puede abstraer un protón del carbono terminal con la finalidad de formar un carbanión **1**. Este carbanión puede reaccionar con otra molécula similar **2** formando un enlace C-C (carbono- carbono) entre el carbono  $\alpha$  y el

carbono terminal  $\beta$  (del carbono terminal de la amina y el carbono adyacente de otro ión iminio). Posteriormente, mediante un rearrreglo intramolecular del complejo **3** se produce el

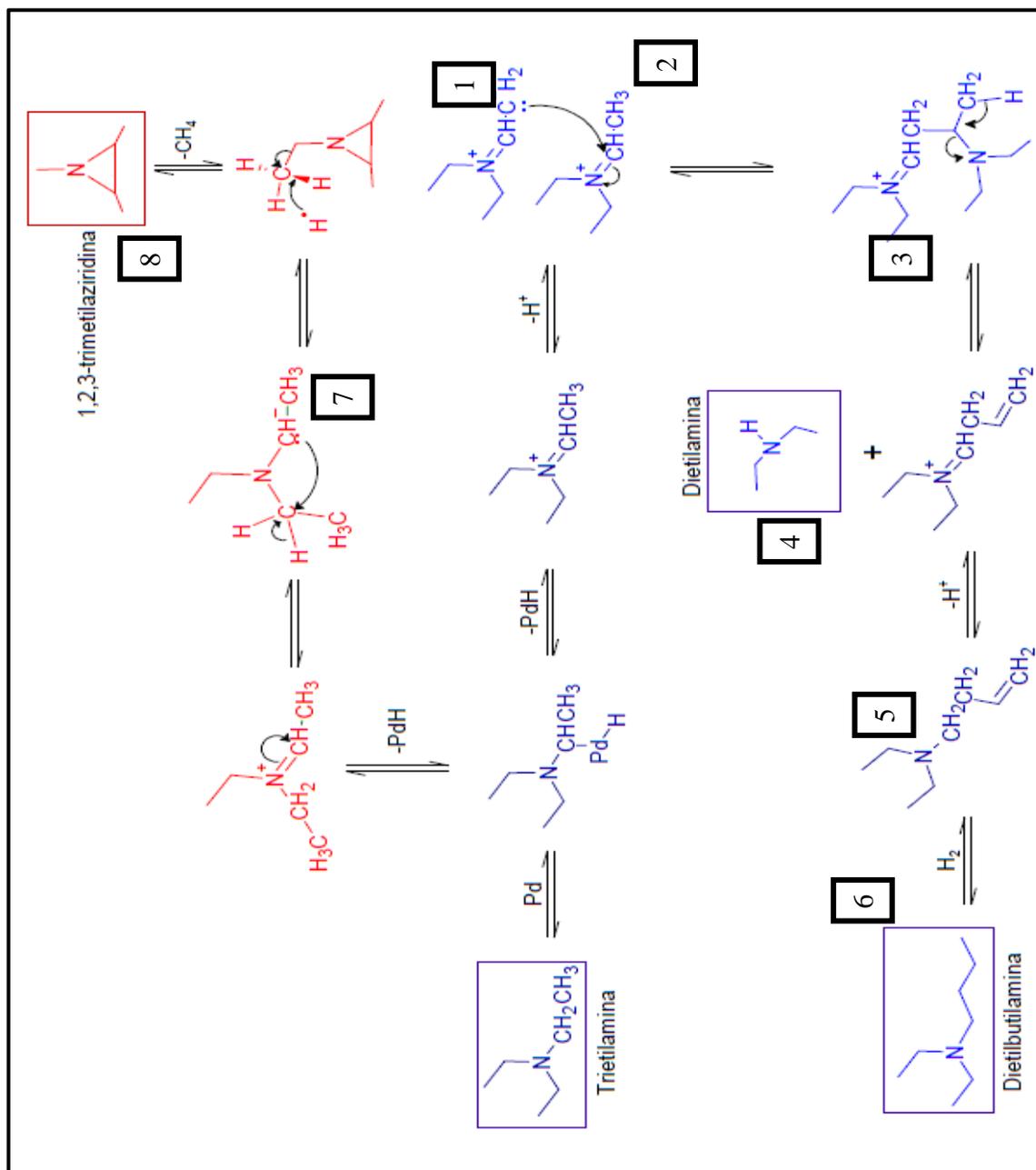


Figura 21. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción mencionada en la tabla 29.



desprendimiento de dietilamina **4**. Considerando la Tabla 29, no hay presencia de dietilbutilamina, así que en el mecanismo de la Figura 21 si está propuesto, ya que es especie importante como producto.

En la Figura 22, se ejemplifica el mecanismo de reacción de la trietilamina en presencia del catalizador paladio en superficie de carbono, en condiciones específicas de presión 2 Bar, temperatura de 240 °C y tiempo de reacción 20 horas, mencionadas en la Tabla 30.

Tabla 31. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental.

Producto	Base de catalizador de Paladio	Clave de Reacción
dietilamina 1,2,3-trimetilaziridina trietilamina butiletilamina dietilbutilamina alildietilamina	Carbono	T-C-2-240-20

Las aminas resultantes de esta reacción es la dietilamina, 1,2,3-trimetilaziridina **8**, butiletilamina **16**, dietilbutilamina **6**, y la alildietilamina **18**, una amina que contiene en una cadena de carbonos un doble enlace, y la trietilamina que no reaccionó. Esta reacción nos llamó la atención su caracterización, por la amina nueva que se obtuvo la alildietilamina, el mecanismo propuesto si da explicación de la posible forma de cómo se pudo haber obtenido, así que se describirá el paso a paso del mecanismo.



---

A partir de la trietilamina en presencia del catalizador paladio sobre carbono, en esas condiciones se adquiere la inserción en un enlace de un carbono-paladio e hidrógeno adyacente (carbono  $\alpha$ ) al nitrógeno, se obtiene el ion iminio, altamente activo. Para producir la 1, 2, 3-trimetilaziridina **8**, se considera la ciclación entre el mismo carbono que se le retiró el hidrógeno con el otro carbono de otra cadena de etilo de la misma amina, aquí se puede

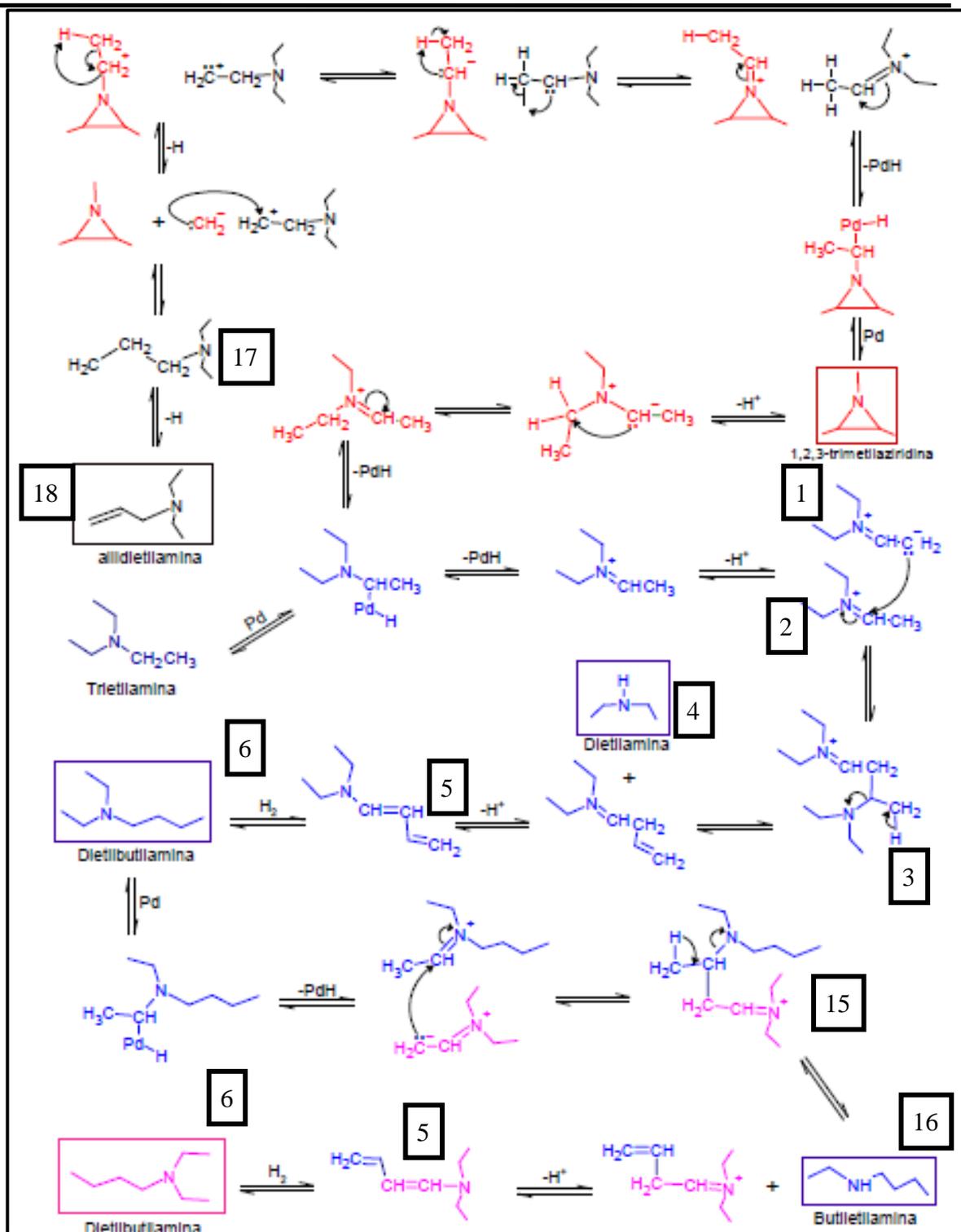


Figura 22. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción mencionada en la tabla 30.



---

favorecer la formación de la 1, 2, 3-trimetilaziridina **8**, o se le vuelve adicionar el catalizador paladio en el carbono adyacente haciendo la unión de paladio-hidrógeno de la amina cíclica, al retirar el catalizador se forma un doble enlace, y el nitrógeno adquiere una carga positiva, y al encontrarse con otro ion iminio, ambas tienen cambios intramoleculares, para favorecer de distinta manera la 1,2,3-trimetilaziridina y el metilo liberado, como carbanión, se une a la otra molécula capaz de aceptarlo, con carga positiva, generando un complejo **17** y al retirar un hidrógeno de su molécula, se forma la alildietilamina **18**.

La producción de la dietilbutilamina **6** y la dietilamina **4** se da a partir del mecanismo que hemos estado explicando en mecanismos anteriores, a partir de la trietilamina con ayuda del catalizador paladio se forma el ion iminio, que al retirar un protón se genera un carbanión **1**, se pone en presencia de otro ion iminio **2** para formar el nuevo enlace carbono- carbono entre las dos moléculas imínicas (del carbono terminal de la amina y el carbono adyacente de otro ion iminio) y se suscita un rearrreglo intramolecular para favorecer la formación y liberación de la amina secundaria dietilamina **4**. Y mediante un juego de reacomodo de los dobles enlaces y la eliminación y adición de hidrógeno se favorece la dietilbutilamina **6**.

A su vez, la dietilbutilamina **6** en presencia del paladio, este se inserta en el carbono  $\alpha$  del nitrógeno de la amina en unión con un hidrógeno, al eliminar se forma otra sal de iminio que en presencia de otro ion iminio con un carbanión expuesto, este ataca al carbono del ion iminio de la dietilbutilamina, se forma una molécula nueva para poder liberar la nueva amina secundaria la butiletilamina **16**, y finalmente con el acomodo de la molécula con dobles enlaces con la eliminación y adición de Hidrógeno se vuelve a producir otra dietilbutilamina **6**.



En la Figura 23, se ejemplifica el mecanismo de reacción de la trietilamina en presencia del catalizador paladio en superficie de alúmina, en condiciones específicas de 2 bar, 240°C y 5 h de reacción, mencionadas en la Tabla 31.

Las aminas resultantes de esta reacción es la dietilamina **4**, butiletilamina **16**, dibutiletilamina **20**, una amina que contiene en dos cadenas de carbonos que se elongaron, y la trietilamina que no reaccionó.

Tabla 32. Productos de aminas obtenidos de acuerdo con las condiciones experimentales, dadas por la clave de reacción experimental.

Producto	Base de catalizador de Paladio	Clave de Reacción
dietilamina trietilamina dietilbutilamina dibutiletilamina	Alúmina	T-C-2-240-5

De esta reacción lo interesante, es la producción de la dibutiletilamina **20**, que no se puede llevar a cabo a menos de que se produzca primero la dietilbutilamina **6**. Cómo las reacciones anteriores es el mismo procedimiento de mecanismo para la generación de la dietilbutilamina **6** y la dietilamina **4**, partiendo de la amina terciaria la trietilamina.

Después que se haya producido la dietilbutilamina **6**, el paladio vuelve a hacer su función tomando un hidrógeno e insertando en un carbono  $\alpha$  de nitrógeno de la amina para poder retirar ese hidrógeno y formar otro tipo de ion iminio con carga positiva, con la eliminación de otro hidrógeno se genera un carbanión terminal se agrega otro ion iminio **2** característico de la trietilamina para favorecer la formación de un nuevo enlace de carbono-carbono y poder liberar la dietilamina **4**.



Para la generación de la dibutiletilamina **20**, se queda con la amina que contiene doble enlaces donde se observa, en la estructura **19**, la adición de dos carbonos en la otra cadena de carbonos de la dietilbutilamina, se estabiliza la nueva molécula mediante la eliminación y adición de hidrógeno.

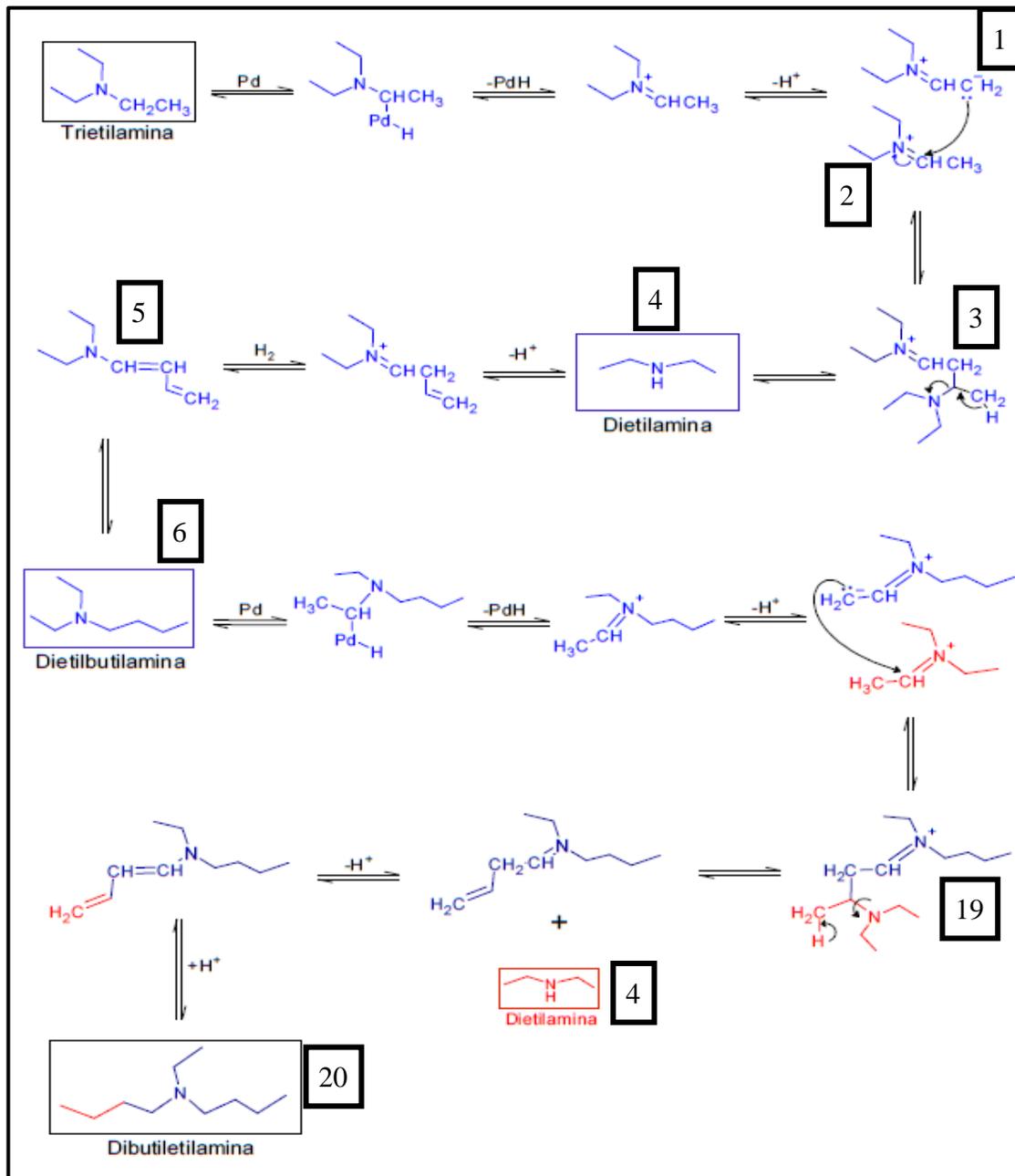


Figura 23. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción mencionada en la tabla 31.



## Análisis de resultados

### Reacción: Trietilamina, Pd/Carbono

Para el análisis de datos se compararon todos los experimentos con la abundancia de los compuestos que se presentan en todos o la mayoría de los experimentos. La Tabla 32 resume todos los experimentos, en dónde la categoría “otros compuestos” está compuesta por la suma de las abundancias de *butanimidamida*, *2-isopropil-2-metil-oxazolidina*, *alildietilamina* y *N,N,N-trietil-1,2-etandiamina*.

Tabla 33. Resumen de resultados.

Abundancia en Experimentos									
Compuesto	T-C-2-200-5	T-C-2-200-20	T-C-2-240-5	T-C-2-240-20	T-C-6-200-5	T-C-6-200-20	T-C-6-240-5	T-C-6-240-20	T-C-0-200-20
<i>dietilamina</i>	12.3%	19.1%	16.6%	18.8%	1.7%	13.2%	10.7%	22.8%	15.5%
<i>trietilamina</i>	71.7%	35.3%	14.2%	19.6%	97.9%	71.1%	76.9%	44.1%	69.2%
<i>dietilbutilamina</i>	16.0%	35.2%	17.1%	16.6%	0.0%	14.9%	12.4%	26.2%	15.3%
<i>1,2,3-trimetilaziridina</i>	0.0%	3.8%	8.3%	9.8%	0.0%	0.9%	0.0%	6.9%	0.0%
<i>N-etil-butanamina</i>	0.0%	6.6%	28.6%	24.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
<i>Otros compuestos</i>	0.0%	0.0%	15.1%	11.0%	0.4%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

Para poder comparar de mejor manera los datos, en los experimentos T-C-2-240-5, T-C-2-240-20 y T-C-6-200-5 se eliminaron los otros compuestos y se normalizaron las abundancias para generar la Tabla 32. La justificación para eliminar del análisis a estos compuestos es que estos compuestos cumplían cinco o más de las siguientes condiciones:

- El porcentaje de probabilidad obtenido en la espectrometría de masas es menor al 10%.



- El porcentaje de abundancia es menor al 1%.
- El pico en el cromatograma se encuentra en un tiempo de retención mayor a 6 minutos, que es donde la columna empieza a tener problemas.
- La molécula obtenida no cumple con el balance de materia.
- La molécula obtenida no es predicha por reacciones de acoplamiento.
- La molécula solo se obtiene en un experimento.
- La espectrometría de masas registra más de 3 componentes en el mismo pico del cromatograma.

Tabla 34. Resumen de resultados normalizada.

Abundancia (normalizada)									
Compuesto	T-C-2-200-5	T-C-2-200-20	T-C-2-240-5	T-C-2-240-20	T-C-6-200-5	T-C-6-200-20	T-C-6-240-5	T-C-6-240-20	T-C-0-200-20
<i>dietilamina</i>	12.3%	19.1%	19.6%	21.1%	1.7%	13.2%	10.7%	22.8%	15.5%
<i>trietilamina</i>	71.7%	35.3%	16.8%	22.0%	98.3%	71.1%	76.9%	44.1%	69.2%
<i>dietilbutilamina</i>	16.0%	35.2%	20.1%	18.6%	0.0%	14.9%	12.4%	26.2%	15.3%
<i>1,2,3-trimetilaziridina</i>	0.0%	3.8%	9.8%	11.1%	0.0%	0.9%	0.0%	6.9%	0.0%
<i>N-etil-butanamina</i>	0.0%	6.6%	33.6%	27.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

Para poder entender el sistema y analizar de manera correcta se ordenó la Tabla 33 de diferentes formas, obteniendo las Tablas 34, 35 y 36.

Los resultados observados en la Tabla 34 nos indican que a mayor conversión de trietilamina se obtiene una menor selectividad hacia los productos principales dietilamina y dietilbutilamina y se empieza a generar una gran cantidad de N-etil-butanamina. La N-etil-butanamina es resultado de acoplamiento de la dietilbutilamina con la trietilamina o con otra molécula de dietilbutilamina.



Tabla 35. Resumen de resultados ordenados de menor a mayor abundancia de reactivo.

Experimento	dietilamina	trietilamina	dietilbutilamina	1,2,3-trimetilaziridina	N-etilbutanamina
T-C-2-240-5	19.62%	16.78%	20.12%	9.83%	33.65%
T-C-2-240-20	21.11%	21.99%	18.65%	11.06%	27.19%
T-C-2-200-20	19.14%	35.29%	35.22%	3.79%	6.56%
T-C-6-240-20	22.78%	44.15%	26.21%	6.86%	0.00%
T-C-0-200-20	15.51%	69.24%	15.25%	0.00%	0.00%
T-C-6-200-20	13.17%	71.10%	14.85%	0.88%	0.00%
T-C-2-200-5	12.31%	71.72%	15.97%	0.00%	0.00%
T-C-6-240-5	10.67%	76.93%	12.40%	0.00%	0.00%
T-C-6-200-5	1.69%	98.31%	0.00%	0.00%	0.00%

En el caso de que se acople consigo misma la reacción predice tener una amina con una cadena más larga que la dietilbutilamina y obtener dibutiletilamina, las cuales son aminas con mayor masa molecular comparadas con las obtenidas, por lo que se encontrarían en un tiempo de retención alto y dado que la columna que usamos tiene problemas detectando compuestos con tiempo de retención alto, es probable que estas aminas se encuentren en pequeñas cantidades.

También se puede observar que, a excepción del experimento con mayor conversión, T-C-2-240-5, los siguientes cinco experimentos tienen tiempo de reacción de 20 horas. Esto indica que existe un punto donde se llega al equilibrio y la reacción se detiene. Por ejemplo, los experimentos T-C-2-240-5 y T-C-2-240-20, donde los resultados son similares e incluso el experimento con mayor conversión fue el de 5 horas (T-C-2-240-5).



La presión también juega un papel importante. La presión aumenta la velocidad de la reacción, pero como se utiliza un gas inerte para incrementar la presión total, la fracción molar del reactivo disminuye lo que a su vez disminuye la velocidad de reacción. Llega un punto donde la concentración de la amina es tan baja que la rapidez de reacción disminuye al grado de perjudicar los resultados. Este punto sería en donde encontraríamos el mayor rendimiento y depende de la cantidad de reactivo en el reactor, el volumen y la temperatura del reactor.

Tabla 36. Resumen de resultados ordenados de mayor a menor abundancia de dietilamina (amina secundaria).

Experimento	dietilamina	trietilamina	dietilbutilamina	1,2,3-trimetilaziridina	N-etil-butanamina
T-C-6-240-20	22.78%	44.15%	26.21%	6.86%	0.00%
T-C-2-240-20	21.11%	21.99%	18.65%	11.06%	27.19%
T-C-2-240-5	19.62%	16.78%	20.12%	9.83%	33.65%
T-C-2-200-20	19.14%	35.29%	35.22%	3.79%	6.56%
T-C-0-200-20	15.51%	69.24%	15.25%	0.00%	0.00%
T-C-6-200-20	13.17%	71.10%	14.85%	0.88%	0.00%
T-C-2-200-5	12.31%	71.72%	15.97%	0.00%	0.00%
T-C-6-240-5	10.67%	76.93%	12.40%	0.00%	0.00%
T-C-6-200-5	1.69%	98.31%	0.00%	0.00%	0.00%

En la Tabla 35 se muestran los resultados de mejores a peores condiciones para la obtención de la amina secundaria *dietilamina*, la cual puede ser utilizada para la síntesis de varios compuestos de sales de amina cuaternarias de interés comercial. Los dos mejores experimentos con abundancia similar fueron T-C-6-240-20 y T-C-2-240-20, ambas con temperatura de 240 °C y 20 horas de tiempo de reacción siendo la diferencia la presión.



En el caso de que la amina secundaria dietilamina sea el producto más deseado, se recomienda utilizar las condiciones de reacción de T-C-6-240-20, ya que no sólo es en la que se obtiene una mayor cantidad de esta amina, sino que tiene una selectividad del 40.78%, aunque una conversión de 55.85%.

Tabla 37. Resumen de resultados ordenados de mayor a menor abundancia de dietilbutilamina.

Experimento	dietilamina	trietilamina	dietilbutilamina	1,2,3-trimetilaziridina	N-etil-butanamina
T-C-2-200-20	19.14%	35.29%	35.22%	3.79%	6.56%
T-C-6-240-20	22.78%	44.15%	26.21%	6.86%	0.00%
T-C-2-240-5	19.62%	16.78%	20.12%	9.83%	33.65%
T-C-2-240-20	21.11%	21.99%	18.65%	11.06%	27.19%
T-C-2-200-5	12.31%	71.72%	15.97%	0.00%	0.00%
T-C-0-200-20	15.51%	69.24%	15.25%	0.00%	0.00%
T-C-6-200-20	13.17%	71.10%	14.85%	0.88%	0.00%
T-C-6-240-5	10.67%	76.93%	12.40%	0.00%	0.00%
T-C-6-200-5	1.69%	98.31%	0.00%	0.00%	0.00%

En la Tabla 36 se muestran los resultados de mejor a peores condiciones para la obtención de la amina terciaria de cadena larga *dietilbutilamina* la cuál puede ser utilizada para la síntesis de aminas cuaternarias que sirvan como surfactantes catiónicos. Los dos mejores experimentos para la formación de *dietilbutilamina* fueron T-C-2-200-20 y T-C-6-240-20, ambas con selectividades aceptables.



---

Al ver los datos se puede apreciar que los mejores resultados, tomando en cuenta conversión y selectividad, son los que tienen presiones bajas con temperaturas bajas o presiones altas con temperaturas bajas. Teniendo una conversión mayor a 50% y una selectividad alta,

tenemos al experimento T-C-6-240-20 con condiciones de 6 bar, 240°C y 20 horas de tiempo de reacción para la trietilamina y catalizador de Paladio sobre Carbono, ya que son las mejores condiciones para obtener la amina secundaria y las segundas mejores condiciones para obtener la amina terciaria de cadena larga, obteniendo como subproducto solo la 1,2,3-trimetilaziridina.

El balance de masa para cada experimento se realizó para ver si se perdía materia en el proceso. En promedio se perdían 9 gramos, lo que equivale a 31% de materia en cada experimento, esto le puede atribuir a la forma en cómo se genera vacío para eliminar el oxígeno del reactor. Aunque después del primer experimento se utilizó una trampa para condensar, no se observó que condensara algún producto, sin embargo, se generaba una neblina en el recipiente lo que indica que, si se está perdiendo material, pero no está en estado vapor, si no que está siendo arrastrado por el vacío de la bomba. Una solución a este problema es colocar una trampa de acetona la cual servirá para atrapar la trietilamina dispersa en el aire y así poder pesar cuanta trietilamina se está perdiendo en este paso.

Otras posibilidades de pérdida de material son: al despresurizar el reactor antes de abrirlo después de la reacción, el cuál se trata de prevenir al enfriar a menos de 3°C el reactor antes de despresurizarlo, es posible que se esté perdiendo pequeñas cantidades de material en ese paso, pero no lo suficiente para explicar 9 g de pérdida; esto se puede evitar adaptando una trampa de acetona como previamente se mencionó; el catalizador adsorbe gran cantidad de material, cuando se pesa el catalizador después de la reacción puede llegar a pesar hasta



4 gramos más que originalmente, esto no se puede evitar pero se puede considerar en el balance de masa.

La columna que está actualmente instalada en el equipo Agilent 7890B se encuentra deteriorada, por lo que no detecta correctamente los compuestos de retención alta, es decir los más pesados (por ejemplo, no detecta la *tripropilamina*). También tiende a barrer los compuestos, en vez de representarlos en un solo pico, e incluso como se ve en los experimentos T-C-6-200-5 y T-C-2-240-5 tener dos picos para un sólo componente. Así mismo puede dar compuestos erróneos. Se plantea analizar los productos de los experimentos de nuevo cuando se tenga una columna en buen estado.

#### Reacción: trietilamina, Pd/Alumina.

Para el análisis de datos se compararon todos los experimentos en tablas de resumen los cuales comparan el experimento con la abundancia obtenida en el cromatógrafo de gases para cada compuesto obtenido.

Tabla 38. Resumen de resultados.

Compuesto	Abundancia							
	T-A-2-200-5	T-A-2-200-20	T-A-2-240-5	T-A-2-240-20	T-A-6-200-5	T-A-6-200-20	T-A-6-240-5	T-A-6-240-20
<i>Dietilamina</i>	5.92%	8.95%	7%	0.28%	0.95%	8.79%	10.82%	10.9%
Trietilamina	85.36%	64.36%	50%	39.39%	91.10%	71.20%	52.09%	36%
<i>Dietilbutilamina</i>	8.71%	26.69%	32%	35.29%	7.96%	20.01%	31.80%	32%
<i>N,N</i> -dietilhexan-amina	0.00%	0.00%	11%	2.10%	0.00%	0.00%	0.49%	1%
<i>N</i> -butil- <i>N</i> -etilbutan-amina	0.00%	0.00%	0.00%	22.93%	0.00%	0.00%	4.80%	20%



Para poder entender el sistema y analizar de manera correcta se ordenó la tabla 30 de diferentes formas, obteniendo las Tablas 37, 38 y 39.

Comparando con los resultados obtenidos para el catalizador paladio sobre carbono, paladio sobre alúmina tiene una menor conversión en general. Donde la mejor conversión con base de carbono nos dejaba una abundancia de sólo 16.78% de *trietilamina*, con la base de alúmina obtenemos más del doble, lo que significa la mitad de conversión en la condición más reactiva.

Tabla 39. Resumen de resultados ordenados de menor a mayor abundancia de reactivo.

Experimento	<i>dietilamina</i>	<i>trietilamina</i>	<i>dietilbutilamina</i>	<i>N,N</i> -dietilhexanamina	<i>N</i> -butilbutilamina
T-A-6-240-20	10.88%	36.46%	31.60%	1.25%	19.82%
T-A-2-240-20	0.28%	39.39%	35.29%	2.10%	22.93%
T-A-2-240-5	7.06%	49.55%	31.96%	11.43%	0.00%
T-A-6-240-5	10.82%	52.09%	31.80%	0.49%	4.80%
T-A-2-200-20	8.95%	64.36%	26.69%	0.00%	0.00%
T-A-6-200-20	8.79%	71.20%	20.01%	0.00%	0.00%
T-A-2-200-5	5.92%	85.36%	8.71%	0.00%	0.00%
T-A-6-200-5	0.95%	91.10%	7.96%	0.00%	0.00%

Con la base de Alúmina no se encuentran rastros de *N*-etil-butanamina además de que la cantidad de *dietilamina* producida es menor comparada con la base de carbono. Esto indica que el catalizador de paladio sobre alúmina es más selectivo a formar aminas cuaternarias de cadena larga en vez de aminas secundarias.

En este caso el orden de mayor reactividad cumplió las siguientes reglas en este orden:

1. Las condiciones de mayor temperatura.
2. Las condiciones con mayor tiempo.
3. Las condiciones de menor presión.



La única excepción fue el experimento T-A-6-240-20 el cual tiene mayor conversión que la reacción T-A-2-240-20 aunque en este caso la cantidad de *dietilamina* es la que hace la diferencia ya que en T-A-2-240-20 existe una mayor cantidad de *dietilbutilamina*; *N,N*-*dietilhexanamina* y *N*-*butil-butiletilamina*.

Tabla 40. Resumen de resultados ordenados de mayor a menor abundancia de *dietilbutilamina*.

Experimento	<i>dietilamina</i>	<i>trietilamina</i>	<i>dietilbutilamina</i>	<i>N,N</i> - <i>dietilhexanamina</i>	<i>N</i> - <i>butil-butiletilamina</i>
T-A-2-240-20	0.28%	39.39%	35.29%	2.10%	22.93%
T-A-2-240-5	7.06%	49.55%	31.96%	11.43%	0.00%
T-A-6-240-5	10.82%	52.09%	31.80%	0.49%	4.80%
T-A-6-240-20	10.88%	36.46%	31.60%	1.25%	19.82%
T-A-2-200-20	8.95%	64.36%	26.69%	0.00%	0.00%
T-A-6-200-20	8.79%	71.20%	20.01%	0.00%	0.00%
T-A-2-200-5	5.92%	85.36%	8.71%	0.00%	0.00%
T-A-6-200-5	0.95%	91.10%	7.96%	0.00%	0.00%

En la Tabla 39 se muestran los resultados de mejor a peor en las condiciones de reacción para la obtención de *dietilbutilamina*. Comparándolos experimentos realizados con base de carbono, la base de alúmina es mejor para obtener aminas cuaternarias en promedio, obteniendo más de 30% de abundancia en todas las reacciones con temperatura de 240 °C. Entre estos cuatro experimentos la diferencia de abundancia es muy baja, por lo que se pueden obtener mejores resultados en una menor cantidad de tiempo que con el catalizador base carbono.

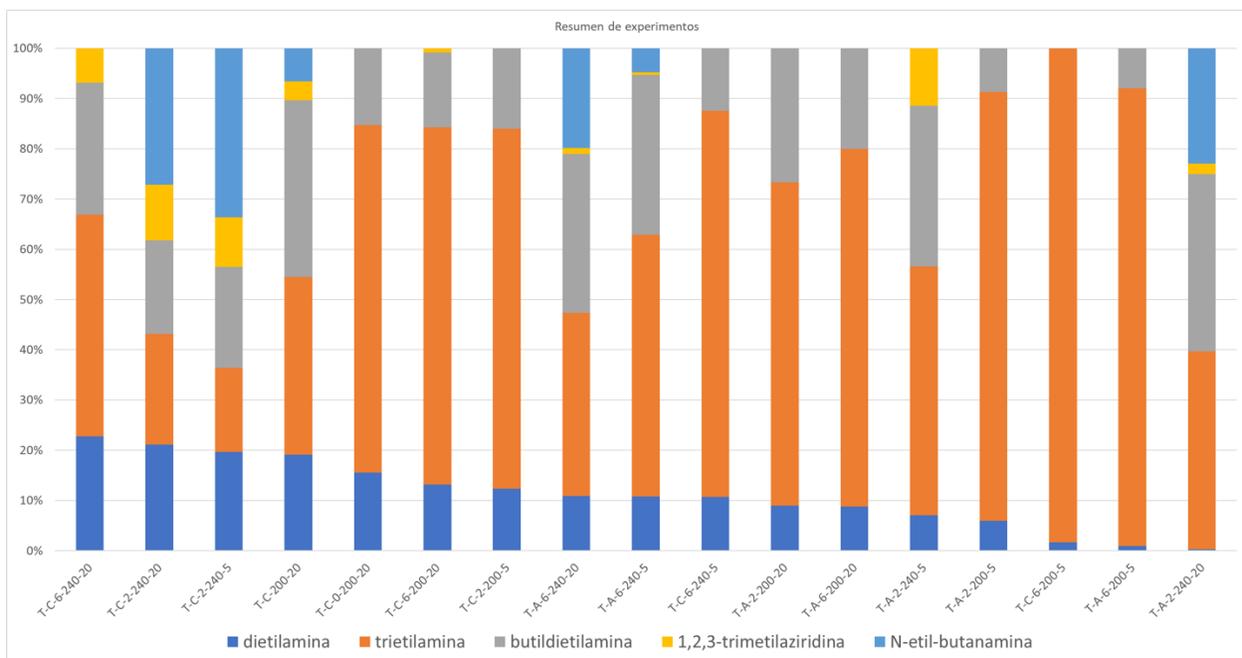


No se realizó el comparativo para la cantidad de *dietilamina* ya que se obtuvieron cantidades muy pequeñas las cuales no son significativas.

Para saber la fase en la que se lleva a cabo la reacción se simuló en Aspen Plus con el modelo de Kent-Eisenberg para aminas. Se introdujo en un flash y se utilizaron las dos temperaturas y las dos presiones donde se obtuvo que se encuentra en fase gas en todas

las condiciones. Esto concuerda con lo observado con la reacción que se hizo con 300 mL de amina, que fue que no se llevó a cabo la reacción de acoplamiento, ya que no se evaporó por completo la amina además de que se generó una presión muy alta.

También se hace una comparación con los resultados de octubre – noviembre del año 2019, en donde se compara la abundancia de los compuestos que se repitieron en ambos casos los cuales son trietilamina, *dietilamina* y *dietilbutilamina*.



Gráfica 19.- Resumen de experimentos



---

En la Gráfica 19 se puede observar un comparativo entre todos los experimentos realizados.

### **Actividades a realizar en futuros trabajos:**

- ▶ Por contingencia sanitaria por el Covid-19, no se pudieron desarrollar las actividades experimentales consecuentes para los residuos amínicos, pero ocnfíamos que el trabajo que se desarrolló dará pauta para realizar mejoras en los experimentos que se desarrollen en un futuro en el Laboratorio 212, del Edificio E de la Facultad de Química, para poder resolver futuros problemas industriales.
- ▶ Lo que sigue son las pruebas con *dimetiletilamina* para ver cómo se comporta el acoplamiento de aminas cuando se usa una amina que no es simétrica. También se volverá a hacer la reacción T-C-6-240-20 y se analizará con el nuevo método del cromatógrafo que se está utilizando.
- ▶ Se hará una destilación con un rotavapor para separar los productos de acoplamiento y así tener un balance de masa por componente.
- ▶ Para cerciorarse de que las aminas resultantes estén presentes, se recomienda analizar una muestra de cada reacción realizada en equipo de espectrometría de masas.

## **X. Conclusiones.**



---

Dependiendo del producto de acoplamiento al cual se le encuentre una mayor utilidad se debe escoger las mejores condiciones para este. En el caso que se requiera tener una mayor cantidad de amina secundaria el experimento que utiliza el catalizador paladio sobre carbono a 2.5 bar de presión de  $N_2$ , 240 °C de temperatura y 5 horas de reacción da los mejores resultados en el menor tiempo posible, obteniendo 19.62% de abundancia de **dietilamina** y a parte se obtiene un 33.65% de abundancia de **butiletilamina** la cual es otra amina secundaria que igual es útil. Estas condiciones también son las mejores si lo único que se busca es convertir la mayor cantidad de **dietilamina** ya que solo deja un 16.78% de abundancia de esta al finalizar la reacción.

Por otra parte en el caso que se requiera una mayor cantidad de amina terciaria de cadena larga el experimento que utiliza catalizador de paladio sobre alúmina a 2.5 bar de presión de  $N_2$ , 240 °C de temperatura y 5 horas de reacción nos da los mejores resultados en el menor tiempo posible, obteniendo 31.96% de abundancia de **dietilbutilamina**, la tercera mejor abundancia obtenida en todos los experimentos, pero con el beneficio que solo el 7.06% de abundancia corresponde a la **dietilamina**, la cual en este caso no nos interesa, y generar una tercera amina con una cadena mayor, la N,N-dietilhexanamina, con una abundancia del 11.43% y sin tener trazas de otros componentes.

También se encontró que el catalizador influye las reacciones en serie a donde se desplaza el equilibrio. Para el catalizador de paladio sobre carbono la reacción en serie que se procede de mayor manera es la que se muestra en la Figura 20 el cual favorece la formación de aminas secundarias de cadena larga como la **etilbutilamina**. En cambio el catalizador de paladio sobre alúmina tiende a favorecer el mecanismo de reacción propuesto en la Figura 19, generando aminas terciarias de cadena larga, como la **hexildietilamina**.

Finalmente algo que se debe tener en cuenta es que esta reacción de acoplamiento solo procede en fase gaseosa, por lo que se debe cuidar que el catalizador tenga contacto



---

con la amina cuando esta está en fase gaseosa. Una presión muy alta puede elevar el punto de burbuja a una temperatura mayor a la que se encuentra el sistema.

1. Para obtener aminas secundarias es mejor utilizar Pd/C y para obtener aminas terciarias de cadena larga es mejor utilizar Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. Si se quiere trabajar en presiones altas es mejor utilizar Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## XI. Referencias.

### Bibliografía

- Backes, G. L. (2006). Dealkylative Finctionalization of tertiary amines electron deficient heteroaryl chlorides. *EL SEVIER-Science Direct* , 2229-2231.
- Bockish, M. (1998). *Fats and Oils Handbook*. Hamburg, Germany: ACCS PRESS.
- Burik, R. S., Fauke, A. R., & David W. Griffiths, a. o. (1980). *PROCESS FOR CLARIFYNG AQUEOUS SYSTEMS EMPLOYING QUATERNARY AMMONIUM ADDUCTS OF POLYMERIZABLE TERTIARY AMMONIUM SALTS AND ACRYKAMIDE*. USA: Related U.S. Application Data.
- Carolina Alhambra, J. C. (2001). An improved two-resin method for the cleavage of tertiary amines from REM resin. *Pergamon- Tetrahedron letters* , 6675-6678.
- Crick, M. K. (2006). Efficient synthesis of tertiary amines from secondary amines. *EL SEVIER- Science direct* , 4871-4875.
- James Burckett St. Laurent, F. d. (2007). *Handbook for Cleaning/ Decontaamination of surfaces*. Belgium: I. Johansson and P. Somassundaran.
- Jerry E. Boothe, P. P. (1967). *SYNTHESIS OF DIMETHYLDIALLYL AMMONIUM CHLORIDE*. US: United Sates Patents.
- Kaikai Wu, W. H. (2016). Scalable synthesis of secondary and tertiary amines by heterogenous Pt-Sn/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed N-alkylation of amines with alcohols. *ELSEVIER-Tetrahedron* , 8516-8521.
- Kalhua Shen, D. Q. (2015). amphiphilic tertiary amine n-oxides: a mediated radical emulsion polymerization with non-formation of alkoxyamine dormant chains. *ChemComm* , 10166-10169.



- 
- Kenji Kihira, T. M. (1991). *Synthesis of sulfonate analogs of bile acids*. Japan, USA: Institute of Pharmaceutical Sciences.
  - M. S. C. S. Santos, E. F. (2000). Catalysed quaternization of coordinated tertiary amines by ethyl iodide: kinetics and mechanism. *EL SEVIER- Journal of Molecular Catalysis* , 293-313.
  - Maitra, S. B. (2007). Low molecular mass cationic gelators derived from deoxycholic acid: remarkable gelation of aqueous solvents. *EL SEVIER* , 7309-7320.
  - Mattson, G. C. (1955). *The addition of heterocyclic amines to cinnamate esters*. Florida, USA: University of Florida.
  - Mayakrishnana Gopiraman, H. B. (2014). Catalytic n- Oxidation of tertiary amines on RuO<sub>2</sub>NPs anchored graphene nanoplatelets. *Royal Society of Chemistry* , 2099-2106.
  - McMurry, J. (2012). *Química orgánica*. México: CENGAGE Learning.
  - Milos Luka, j. M. (2009). Dialkylamino and nitrogen heterocyclic analogues of hexadecylphosphocholine and cetyltrimethylammonium bromide: Effect of phosphate group and environment of the ammonium cation on their biological activity. *European Journal of Medicinal Chemistry* , 4970-4977.
  - Plueddemann, E. P. (1991). *Un procedimiento para la preparación de sales de amonio cuaternario de derivados de organosilicio*. Michigan, US: Dow Corning Corporation.
  - Quintero, G. (2001). *Infección en cirugía. Antisépticos y desinfectantes*. Bogotá, Colombia: Médica Panamericana.
  - Ramesh Mamidala, V. M. (2017). Cyclometalated palladium pre-catalyst for N-alkylation of amines using alcohols and regioselective alkylation of sulfanilamide using aryl alcohols. *EL SEVIER- Tetrahedron* , 2225-2233.
  - Restrepo, J. P. (2011). *Cromatografía. Imágenes de vida y destrucción del suelo* . Cali, Colombia : COAS ediciones.
  - SALAGER, J.-L. (2002). *SURFACTANTS types and Uses*. Mérida-Venezuela: FIRP.
  - Shutleworth, S. M. (1997). A Tandem Amino.cope Rearrangement/Enamine Alkylation Reaction . *SYNLETT* , 725-727.
  - Simoes, A. (SN de SN de 2016). *OEC*. Obtenido de Quaternary Ammonium Salts and Hydroxides: <https://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/2923/>
  - Skoog, W. H. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. México: Thomson.
  - Technologies, A. (2015-2016). *GC and GC/MS*.
  - Tezel, U. (2009). *FATE AND EFFECT OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS IN BIOLOGICAL SYSTEMS*. Georgia Institute of Technology: Tesis doctoral. Escuela de Ingeniería Civil y Ambiental.



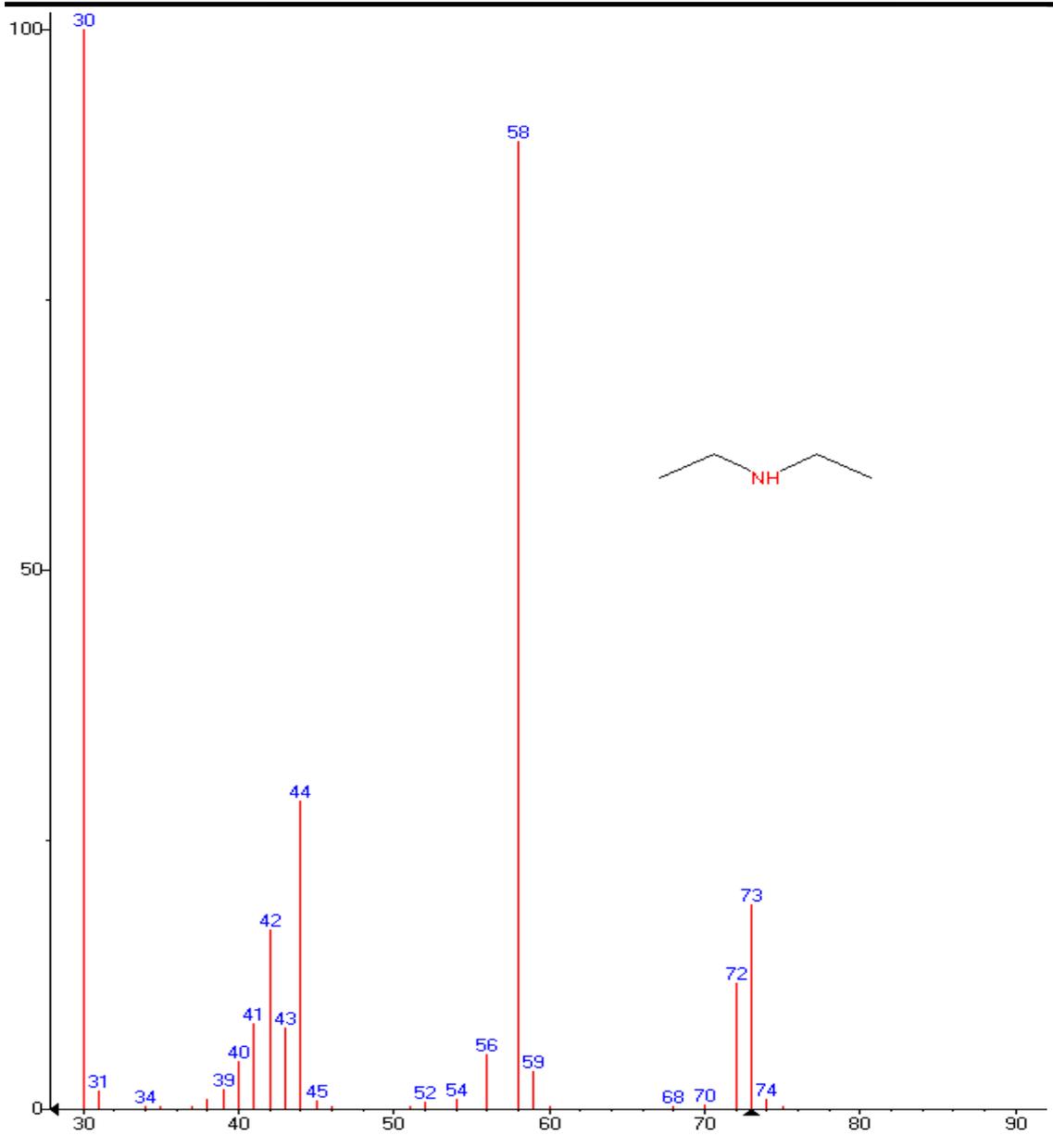
- 
- Valentina Busic, H. P. (2017). Microwave- assisted Quaternization of Various Pyridine Derivates and their Antibacterial Activity. *Croatica Chemica* , 425-433.
  - W John, C. B. (2014). *SYNTHESIS AND USE OF POLYDADMAC FOR WATER PURIFICATION*.
  - Wood E. Hunter. Memphis, T. (1978). *PREPARATION OF DIALLYL DIMETHYL AMMONIUM CHLORIDE AND POLYDIALLYL DIMETHYL AMMONIUM CHLORIDE*. U.S: Related u.S Application Data.
  - Xingwei Cai, M. S. (2012). Synthesis of Tertiary Amine N-Oxides A Review. *Asian Journal of Chemistry* , 3781-3784.
  - Yage Zhou, D. W. (2019). Alkyl coupling in tertiary amines as analog of Gerbert condensation reaction. *Royal Society of Chemistry* , 9845-9849.
  - Yizhu Lei, R. z. (2014). Carbonylation of quaternary ammonium salts to tertiary amides using  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  catalyst. *EL SEVIER* , 120-125.



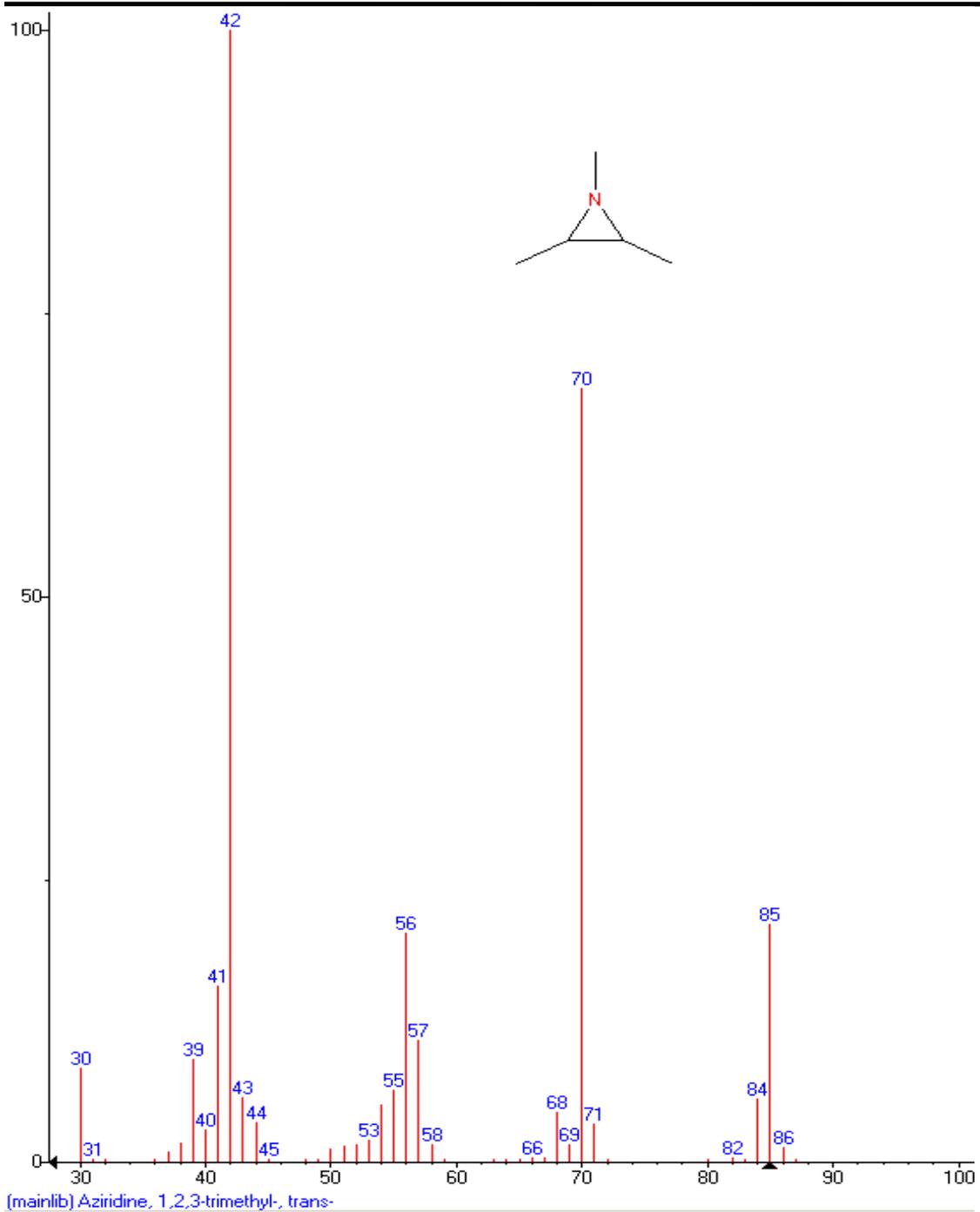
---

## XII. Anexo.

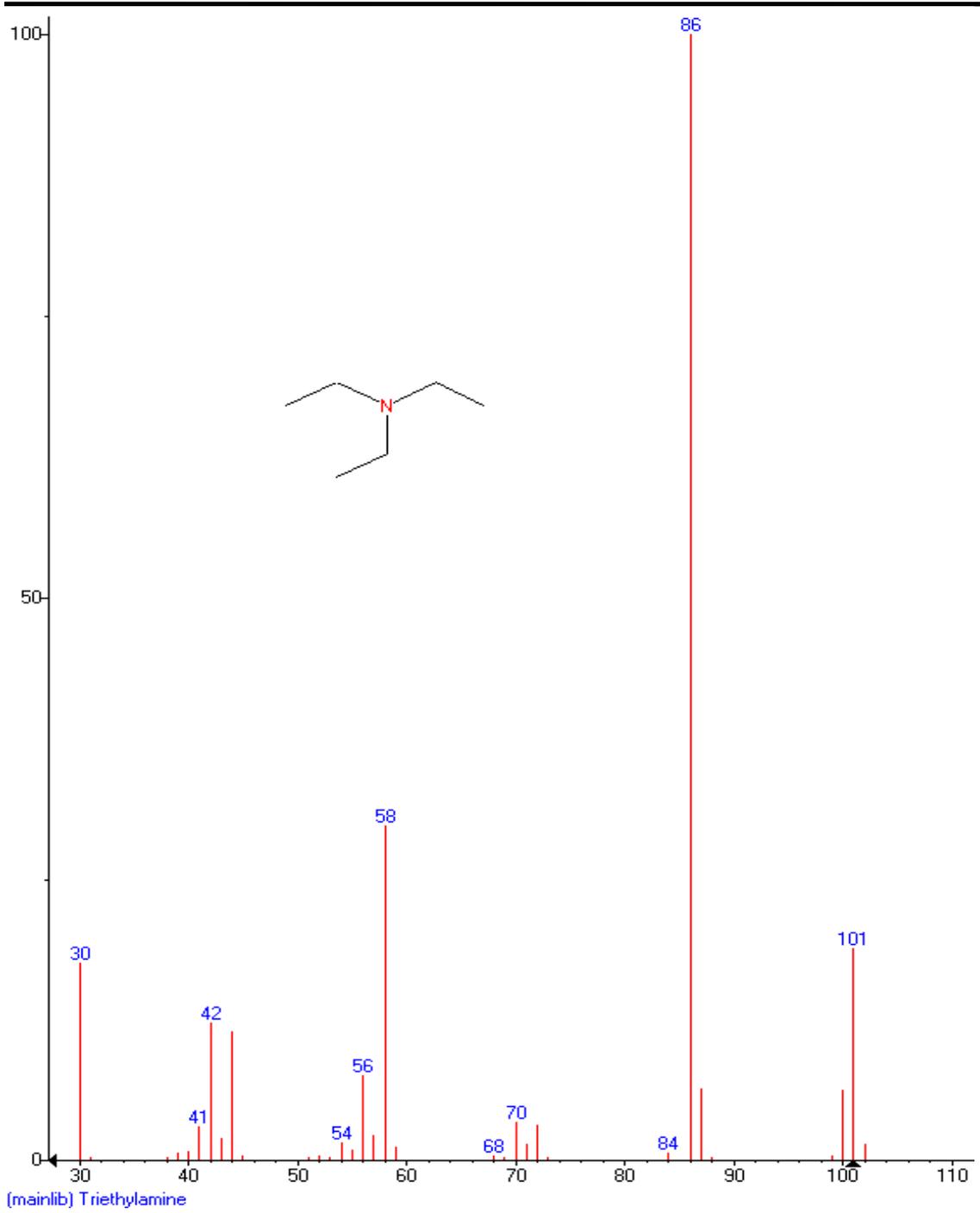
**Gráfica 19.** Espectro de masa obtenido para la especie Dietilamina.



**Gráfica 20.** Espectro de masa obtenido para la especie trans-1,2,3- trimetil-aziridina.

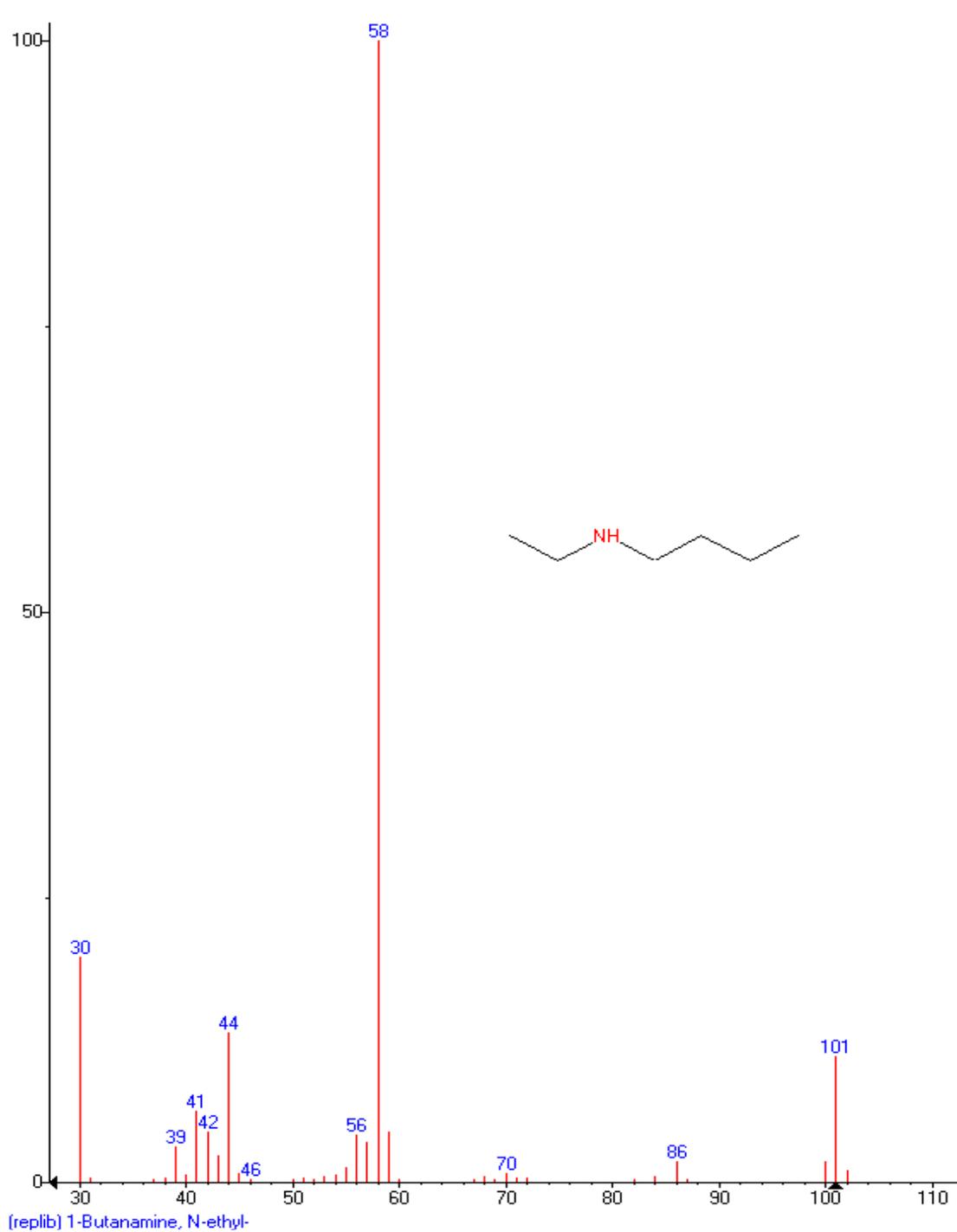


**Gráfica 21.** Espectro de masa obtenido para la especie Trietilamina.



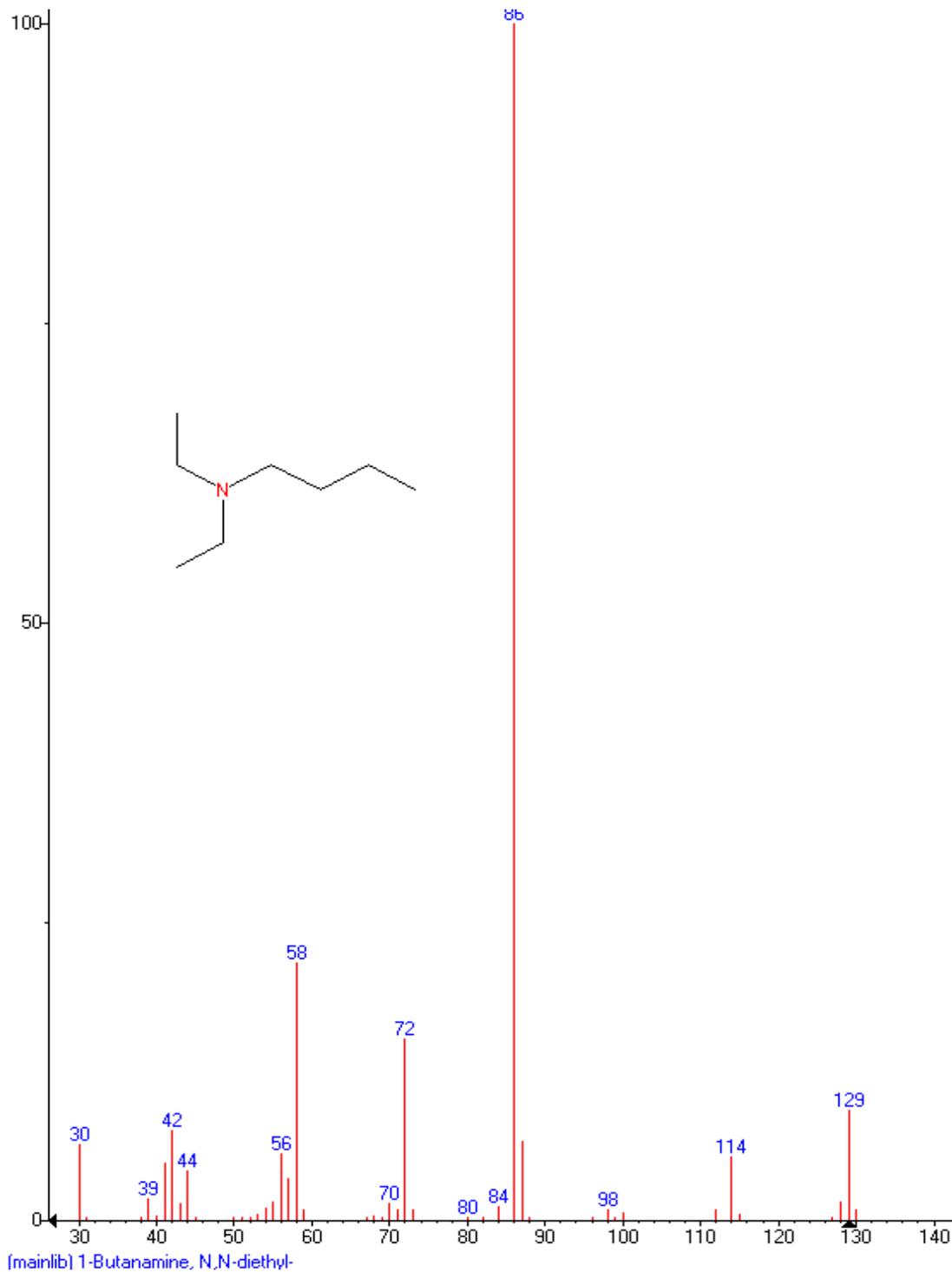


**Gráfica 22.** Espectro de masa obtenido para la especie Butiletilamina.



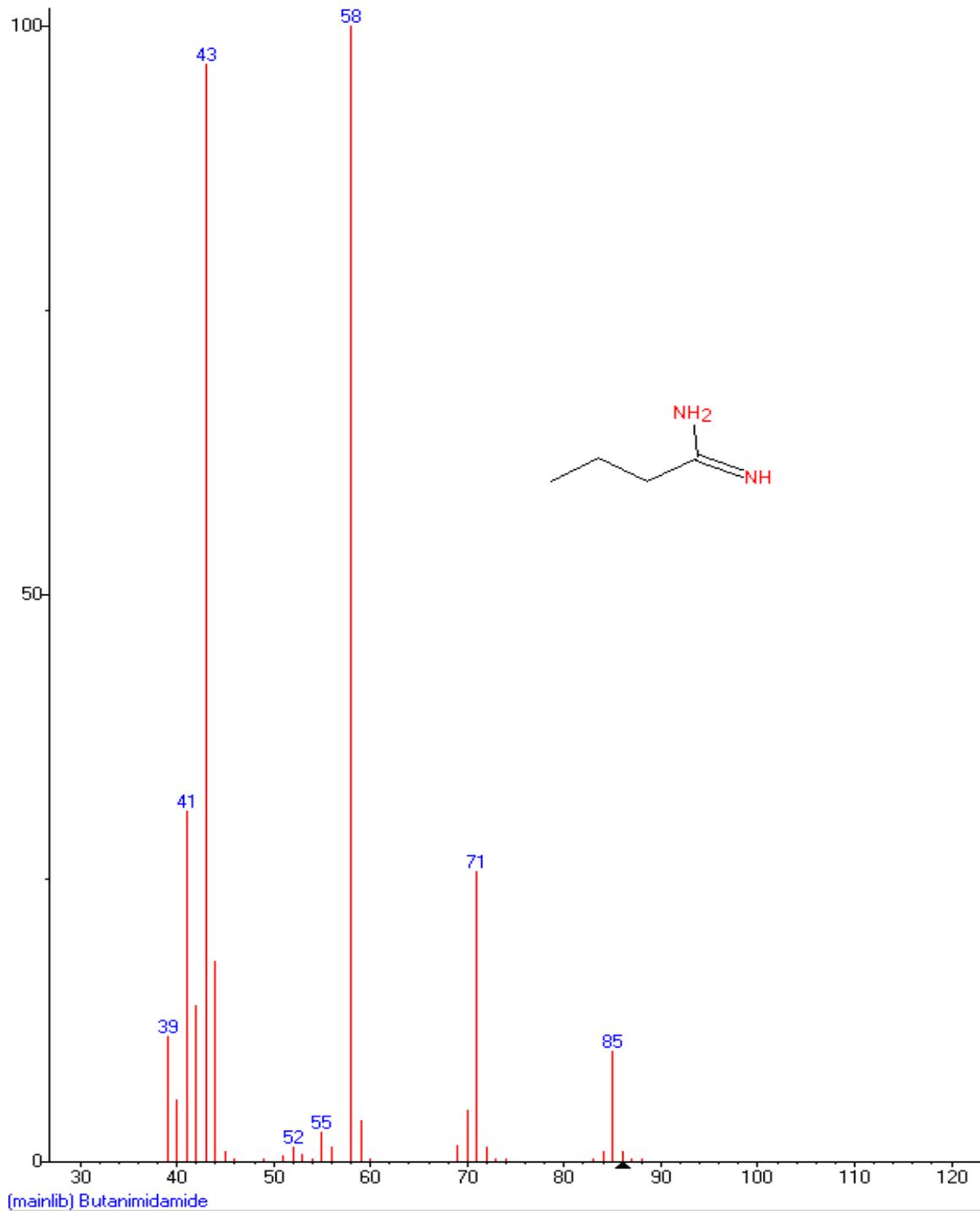


**Gráfica 22.** Espectro de masa obtenido para la especie N,N –dietil-1-butanamina.





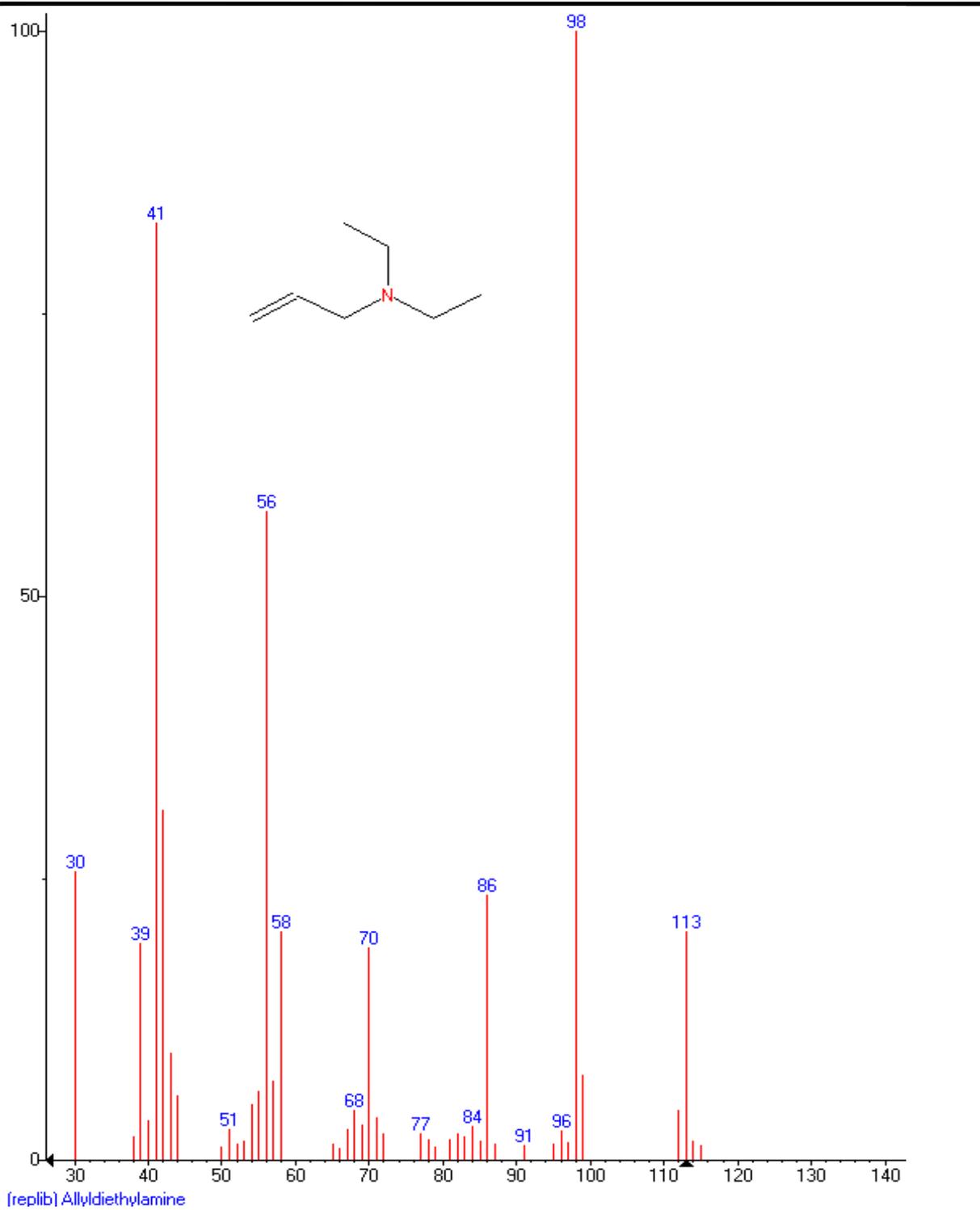
**Gráfica 23.** Espectro de masa obtenido para la especie Butanimidamida.





---

**Gráfica 24.** Espectro de masa obtenido para la especie Alildietilamina.



Gráfica 25. Espectro de masa obtenido para la especie 2-isopropil-2-metil-oxazolidina.

